«Развитие инновационных профессиональных компетенций в новой среде обучения — виртуальной среде профессиональной деятельности».

Н. С. Гудок
Н. Н. Богданович
В. Г. Мартынов

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕФТЕВОДОСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД

Допущено Учебно-методическим объединением вузов Российской Федерации по нефтегазовому образованию в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальностям направления подготовки дипломированных специалистов 130500 "Нефтегазовое дело" и специальности 130202 "Геофизические методы исследований скважин"

Москва
НЕДРА
2007

УДК 550.3(075.8)
ББК 26.3
Г93

Рецензенты:
канд. геол.-минер. наук *А.Е. Рыжов*
(начальник лаборатории физики пласта ООО «ВНИИГАЗ» ОАО «Газпром»),
д-р техн. наук *А.М. Кузнецов*
(зам. директора корпоративного научно-технического центра ОАО «НК «Роснефть»),
канд. техн. наук *В.П. Стенин*
(вице-президент, главный геолог геофизической сервисной компании
«ПетроАльянс Сервисис Компани Лимитед»),
д-р геол.-минер. наук, проф. *В.В. Поспелов*
(РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина),
д-р техн. наук, проф. *В.С. Зинченко*
(декан геофизического факультета, зав. кафедрой РГГРУ имени С. Орджоникидзе)

Гудок Н.С., Богданович Н.Н., Мартынов В.Г.

Г93 Определение физических свойств нефтеводосодержащих пород: Учеб. пособие для вузов. – М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2007. – 592 с.: ил.

ISBN 978-5-8365-0298-0

Обобщая и систематизируя применяемые в отечественной и зарубежной практике методы изучения петрофизических свойств горных пород и используя результаты собственных экспериментальных исследований, авторы внесли некоторые дополнения к общепринятым методам, а также рекомендовали новые, основанные на учете поверхностно-молекулярного взаимодействия в системе порода – вода – нефть. Большое внимание уделено влиянию глинистой компоненты, как наиболее активной составляющей, на физико-химические свойства и геофизические параметры горных пород.

Для теоретической и практической подготовки студентов, магистрантов и аспирантов, специализирующихся в области геофизических исследований скважин и разработки месторождений нефти и газа, а также слушателей системы дополнительного профессионального образования. Может быть использовано в качестве практического пособия для инженерно-технических и научных работников научно-исследовательских и научно-производственных организаций нефтегазового профиля.

Данное издание является собственностью РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина
и его репродуцирование (воспроизведение) любыми способами
без согласия университета запрещается.

ISBN 978-5-8365-0298-0

© Гудок Н.С., Богданович Н.Н., Мартынов В.Г., 2007
© Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина, 2007
© Оформление. ООО «Недра-Бизнесцентр», 2007
© Голубев В.С., оформление серии, 2007

Прошу читателя простить старшего автора за неуместную в технической литературе сентиментальность – признание в большой любви к нефтенасыщенному керну. На протяжении многих лет, бережно держа его в руках, общалась с ним с радостным чувством уважения и любви, он отвечал мне тем же: не скупясь, отдавал свои тайны, выдерживая всевозможные «экзекуции», которым подвергался (высокие давления и температуры, разрушение, химическое воздействие и т.д.). Обдумывая эти последние строчки, прихожу к выводу, что именно нефть – эта величайшая тайна природы, – выбирающая в свои спутники не любую породу, чтобы взаимодействовать с ней при определенных условиях и в выбранном ею месте, поделилась со мной крошечным сгустком скрытой в ней огромной энергии и помогла поставить последнюю точку во славу ей.

Н.С. Гудок

●

ПРЕДИСЛОВИЕ

Исходной мотивацией написания данной работы послужила мысль о необходимости обобщения и систематизации методов петрофизических исследований, выполненных огромным коллективом отечественных и зарубежных ученых в течение последних 50-ти лет в поисках «правильных», т.е. достойных стандартизации, способов комплексного изучения кернового материала с тем, чтобы обеспечить наиболее точными данными интерпретацию материалов ГИС, подсчет запасов и разработку месторождений углеводородов. Эта часть геологических знаний получила название «Петрофизика» (или физика горной породы) и очень быстро доказала насущную в ней потребность не только в геологии, но и в области прикладной геофизики, бурении и нефтепромысловом деле.

Однако по мере углубления в суть проблем петрофизики стало очевидным, что изучение физических свойств горной породы в отрыве от системы, с кото-

рой она органически связана – нефтяным пластом – является однобоким. Первые монографии по такому направлению нефтепромысловых знаний, как физика нефтяного пласта, в постановке проблемных задач более соответствовали многообразию требований нефтепромыслового производства. Однако уровень экспериментально-методического, а также инструментального обеспечения не позволил в 1960-е годы подготовить базу для решения прежде всего вопросов методической стандартизации лабораторных исследований образцов горных пород. Из огромного перечня проблем, связанных с изучением физики нефтяного пласта, выкристаллизовались главные, обусловленные прежде всего экономической необходимостью подсчета запасов, интерпретации материалов ГИС, выбора рационального способа разработки с целью достижения оптимальной нефтеотдачи. Каждая из этих проблем решалась «своими» методами.

В нашей стране петрофизика особенно стремительно стала развиваться, благодаря трудам известных отечественных ученых: В.Н. Кобрановой, В.Н. Дахнова, Б.Ю. Вендельштейна, В.М. Добрынина, М.М. Элланского, Б.Б. Дерягина, Ш.К. Гиматудинова, М.М. Кусакова и многих других исследователей-петрофизиков всех нефтегазовых регионов страны.

Современный этап развития петрофизики характеризуется возрастанием понимания того, что к изучению нефтяного пласта необходимо подходить не просто комплексно в формальном понимании этого слова, а как к единой системе, у которой все взаимосвязано, начиная с взаимосвязанности между породой, водой и нефтью на молекулярном уровне и заканчивая зависимостью от этих связей процессов вскрытия, освоения, разработки, и, следовательно, взаимообусловленностью параметров для подсчета запасов и разработки.

Отсюда следует, что настало время возвратиться к решению «старых», но все еще востребованных проблем физики нефтяного пласта, опираясь как на накопившийся экспериментально-методический опыт, так и на современный уровень научно-технического прогресса (ЭВМ, компьютерная техника и т.д.) [249, 492].

В предложенной вниманию читателя работе сделан только первый шаг – это попытка понять механизм взаимодействия вещественного состава и молекулярного состояния поверхности горной породы с основными контактирующими компонентами в порядке очередности их соприкосновения: сначала с водой, а потом с нефтью.

Таким образом, в данной работе обращено особое внимание на механизм первичного акта взаимодействия в трехкомпонентной системе порода–вода–нефть и влияние этого акта на все последующие явления и процессы в «жизнедеятельности» нефтяного пласта, как очень сложной системы, в которой органическая и неорганическая природа этих процессов взаимообусловлены.

Дальнейшее развитие этого направления будет зависеть от накопления достаточно достоверных оригинальных экспериментальных данных, получение которых требует как более высоких методических технологий, так и экономических затрат, всегда оправданных, если исходить с позиций необходимости развития науки о пласте.

Текст учебного пособия скомпанован в соответствии с логической последовательностью нарастания сложности рассматриваемых явлений и процессов, что обусловлено необходимостью постепенного создания базы знаний для понимания последующих проблем.

Данная работа состоит из шести разделов, размещенных в логико-познавательном порядке. Пять первых разделов представляют собой изложение физической сущности и практического использования основных методов экспери-

ментального изучения кернового материала в лабораторных условиях, необходимого для обеспечения интерпретации материалов геофизических исследований скважин (ГИС), подсчета запасов, составления проектов разработки и других отраслей нефтепромыслового дела.

Первый раздел посвящен методам изучения коллекторских свойств пород. Несмотря на общеизвестность этих методов, оказалось, что при изучении более сложных глинистых и карбонатных коллекторов необходимо выполнять определенные методические требования, не всегда осуществляемые в производственных лабораториях.

Во втором, третьем и четвертых разделах изложены методы изучения физических, физико-химических, поверхностно-молекулярных и капиллярных свойств глинистых горных пород в системе их взаимодействия с водой и нефтью как единой энергетической системы. Сделана попытка показать практическую значимость такого подхода к изучению проблем системы порода–вода–нефть.

Пятый раздел посвящен методам определения некоторых геофизических параметров на образцах горных пород в лабораторных условиях, а также описанию наиболее важных современных специальных методов исследования керна. Оказалось, что это очень важное направление лабораторных исследований керна слабо разработано: отсутствуют достаточно серьезные экспериментально-методические разработки, что обязывает будущих исследователей продолжить работы в этом направлении.

Шестой, заключительный раздел посвящен обоснованию необходимости организации четкой внутрилабораторной работы, а также представляет собой попытку наметить дальнейший путь развития учения о физике горной породы и всей системы в целом. Другими словами, чтобы оперативно справляться со своевременной и качественной обработкой огромного объема фактической информации, на первом месте должна стоять современная организация труда всех экспериментальных служб, изучающих в комплексе один и тот же керновый материал.

По мнению авторов, обсужденные в данной работе методы экспериментальных исследований кернового материала вполне достаточны для того, чтобы точнее определять подсчетные параметры, обычно базирующиеся на результатах интерпретации материалов ГИС, достоверность которых, в свою очередь, подтверждается петрофизическими данными. Поэтому до тех пор, пока методика интерпретации материалов ГИС будет базироваться либо на получении и обосновании связей типа «керн–керн» и «керн–ГИС», либо на получении и обосновании различных систем уравнений с использованием только материалов ГИС, полноценное петрофизическое обеспечение будет играть решающую роль, ибо это оказывается экономически выгодным направлением развития науки о продуктивном пласте, как очень сложной физико-химической системе.

Однако на современном этапе все еще существует проблема обеспечения получения точных не только количественных, но и качественных параметров по керну, без привязки которых к определенной точке на диаграммах ГИС интерпретатор вынужден работать «вслепую».

Можно согласиться с общей критикой «методологии однофакторного эксперимента» и необходимостью ее замены методологией многофакторного эксперимента, в основе которого лежит учет влияния множества других факторов и их взаимосвязей с помощью замены реальных процессов (явлений) математической моделью (заменителем), вырьируя и преобразовывая характеристики этих процессов в точные математические соотношения.

Такие модели помогают выделить наиболее существенные характеристики, а также прогнозировать дальнейшее направление протекания процесса и т.д. Все это выглядит очень соблазнительно, если бы не одно условие: математическая модель-заменитель должна быть **содержательной.** Под содержательностью понимаются, по-видимому, абсолютно достоверные и проверенные экспериментальные факты, положенные в основу математической модели.

В противном случае, такая модель может оказаться существующей «сама по себе» и далекой от описания реального процесса. Нисколько не умаляя роли математизации в дальнейшем прогрессивном развитии нефтегазовой геологии, имеет смысл напомнить, что «без практики теория мертва».

(В качестве примечания: судьба экспериментатора трудна и неблагодарна. И кто прошел этот путь и не свернул с него, достоин хотя бы признания его труда.)

Таким образом, особое внимание в учебном пособии уделено необходимости развития и внедрения так называемого мультидисциплинарного подхода при решении проблем нефтегазовой геологии, т.е. объединению достижений в различных областях знаний (геологии, геофизики, интерпретации материалов ГИС, физики, химии, механики горных пород и т.д.), фактически «завязанных» одной проблемой – повышением эффективности поисков, разведки, подсчета запасов и разработки месторождений нефти и газа.

В подготовке данной работы приняли участие следующие специалисты:

Р.Б. Лукманов, ведущий геофизик компании «ПетроАльянс Сервисис Компани Лимитед» (раздел VI, глава 2, § 2).

А.В. Патонин, канд. физ.-мат. наук, ведущий специалист Геофизической обсерватории «Борок» филиала ИФЗ им. О.Ю. Шмидта РАН (раздел V, глава 3, § 3.2).

Л.А. Рыжова, инженер-геофизик (раздел V, глава 2, § 8).

И.В. Язынина, канд. геол.-минер. наук, доцент РГУНГ им. И.М. Губкина (раздел V, глава 2, § 7).

Авторы выражают благодарность П.Ю. Стенину за огромную помощь в графическом оформлении учебного пособия.

Авторы искренне признательны друзьям и коллегам за готовность к обсуждению профессиональных проблем, за внимание и поддержку во время написания книги.

Логика научного познания
требует изучения прежде всего
вещества и структуры тел, а
затем процесса и генезиса.

Академик А.А. Трофимук

●

ВВЕДЕНИЕ

СИСТЕМНЫЙ ПОДХОД К ИЗУЧЕНИЮ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГОРНЫХ ПОРОД

Системный подход используется во всех областях научного знания, но поразному, например, в медицине речь идет о системном лечении сложных заболеваний, в технических науках – о системотехнике, в геологии – о литолого-генетическом подходе к горным породам. Системность мышления реализуется в том, что знания представляются в виде иерархической системы взаимосвязанных моделей. Особенности, характеризующие современное научное знание, следующие:

1) дифференциация (разделение) и интеграция (объединение), т.е. многие специализированные проблемы решаются при комплексном подходе;

2) математизация;

3) экономизация, т.е. сократился разрыв между исследованиями и их массовым использованием;

4) опасность проявления субъективизма из-за усложнения объектов исследования;

5) научные знания – это результат деятельности коллектива, а не отдельной личности;

6) исследования объектов и явлений ведутся во взаимодействии всех их частей.

Ярким примером синтеза различных наук является геологическая физика (геофизика), как комплексное «гибридное» направление старых научных дисциплин.

Активное накопление знаний о составе, строении и физических свойствах нефтеводосодержащих пород характеризует весь период интенсивного развития мировой нефтяной промышленности и геофизических исследований скважин, в частности.

Характеристики горной породы, определяемые в лабораторных условиях по шлифам и образцам керна, востребованы всеми направлениями нефтегазовой промышленности: сейсморазведкой и вертикальным сейсмическим профилированием, бурением, геолого-технологическими исследованиями, вскрытием, интенсификацией и разработкой пласта, геофизическими исследованиями в

скважинах, геологическим моделированием залежи и подсчетом запасов нефти и газа (рис. В.1).

Однако дальнейшая дифференциация геологических научных знаний может оказаться тормозом в изучении нефтеводосодержащей породы как единого объекта, так как взгляды на породу с точки зрения литолога-петрографа, литологафациолога, петрофизика и разработчика нередко существенно различаются между собой, поскольку исследуются различные свойства одного и того же объекта.

Расширение круга познания в направлении единения «взглядов» сопровождалось необходимостью совершенствовать как аппаратуру, так и методику исследования литологических особенностей и физических свойств горной породы в лабораторных условиях. Но все новые разработки лабораторного оборудования направлены на повышение разрешающей способности имеющихся приборов и совершенствование уже существующих методов исследования кернового материала. Принципиально новых методов изучения породы пока у современной геологической науки нет.

По-прежнему широко используются различные виды приборов для исследований керна: поляризационные и растровые микроскопы, томографы, оборудование для рентгенологических исследований, приборы для изучения электрических, акустических, упругих и других физических свойств, установки для определения коэффициента нефтеотдачи и т.д.

Рис. В.1. Схема петрофизического обеспечения различных направлений нефтегазовой отрасли

В то же время самое современное и дорогое оборудование позволяет лишь по отдельности изучать горную породу: литологические особенности, фациальную принадлежность, емкостные и фильтрационные возможности, различные физические свойства.

Поэтому в настоящее время роль системных знаний о разнообразных свойствах горной породы настолько возросла, что качественное решение многих практических производственных задач на месторождении стало возможным лишь при соответствующем объединении информации, полученной на скважине, с экспериментальными данными по керну, полученными в лаборатории.

Начиная с 1930-х годов, параллельно развитию геофизических методов исследования скважин, как основы количественной интерпретации материалов ГИС, интенсивно формировалась новая геологическая наука о горной породе и ее свойствах. Термин «Петрофизика» закрепился за этой наукой в 1960-е годы после того, как были обобщены многочисленные данные исследований керна, которые были проведены к тому времени.

Таким образом, **петрофизика** (греч. *petra* камень + греч. *physics* природа), т.е. физика камня или физика горных пород – это наука о свойствах горных пород как функции их состава и структуры, об изменении этих свойств под воздействием геологических, физико-химических или технологических факторов, а также о взаимосвязях между физическими свойствами пород.

Как любая наука, петрофизика имеет свой предмет, задачи и методы исследования. Кроме того, петрофизика связана с другими науками: литологией, геологией, физикой, коллоидной и физической химией, математической статистикой и использует в своей практике их методы получения и анализа экспериментальных данных.

Предметом (или объектом познавательной деятельности) в петрофизике является горная порода, ее литологические и физические свойства.

Задачи петрофизики или, другими словами, вопросы, требующие разрешения, исследования, – это определение изменения физических свойств горной породы в зависимости от:

литологической характеристики;

условий исследования (пластовых или атмосферных);

изменения литологических свойств под воздействием скважинных флюидов.

Методами петрофизических определений, т.е. системой приемов и способов в исследовательской деятельности, являются экспериментальные методы определения физических свойств, математические методы анализа получаемой базы данных.

В своем развитии петрофизика прошла несколько этапов:

1) изучение взаимосвязей между вещественным составом и физическими свойствами пород;

2) построение модели коллектора с учетом глинистой компоненты как особо активной составляющей горной породы;

3) широкое применение линейно-регрессионного анализа;

4) поиск универсальных многомерных связей;

5) изучение характера физико-химического взаимодействия в системе порода–нефть–вода;

6) поиск методов учета факторов, характеризующих геометрию и индивидуальные свойства компонентов и изменения последних при их взаимодействии [182 и др.].

Накоплен огромный экспериментальный материал, характеризующийся определенной разобщенностью, несопоставимостью и неполнотой получаемых

данных. Все чаще в литературе поднимается вопрос о необходимости быстрейшего развития общей теории петрофизики в направлении ее математизации. «Такие простейшие процедуры как измерение, параметризация и анализ системности полученных результатов в итоге определяют переход петрофизики от уровня эмпирического описания к уровню теоретического обобщения» [45].

Перспективу развития петрофизики предлагалось рассматривать с позиций общей теории систем и теории информации. Но одновременно с этим признавалось, что пока недостаточно разработаны методологические основы петрофизики. Иными словами, признавался тот факт, что до тех пор, пока не будут унифицированы основные методы петрофизических исследований, разработанные с учетом физической и физико-химической сущности происходящих процессов в системе порода–нефть–вода, до тех пор теоретические законы петрофизики сформулированы быть не могут.

Тем не менее, в настоящее время общепринято, что становление петрофизики как самостоятельной части геологического знания состоялось, хотя это становление шло сложным путем, придерживаясь системного подхода в получении информации.

Представленная работа является в какой-то мере ответом на вызов, сформулированный современными потребителями информации и знаний геолого-геофизической науки о нефтяном пласте, поскольку «основой количественной геологической интерпретации промыслово-геофизических исследований является изучение физических свойств пород» [67, 69, 297].

Но нефтяной пласт – это прежде всего единая система, состоящая из породы, воды и нефти и находящаяся в постоянном кооперативном физико-химическом и межмолекулярном взаимодействии. Если исходить из понимания системы «как организованной совокупности элементов» [45], то кажется понятной естественность попытки соединить современную теорию и практику изучения по возможности максимального числа составляющих эту систему элементов (или звеньев единой цепи):

1) определение физических свойств нефтеводосодержащей породы методами петрофизики;

2) изучение взаимосвязей в системе порода–вода–нефть, находящихся на разных уровнях способов познания: от описания шлифа до создания математических моделей, решаемых на ЭВМ [486-490, 494, 183];

3) изучение поверхностных явлений и капиллярности, смачиваемости и межфазных взаимодействий, играющих «очень важную роль в самых разнообразных процессах литогенеза» [338] и, более всего, в процессах нефтеотдачи и совместной фильтрации нескольких фаз [511, 520, 587, 606.];

4) создание теоретической и методической базы для последующей стандартизации экспериментальных методов изучения нефтяного пласта, как единой, но очень сложной системы;

5) обеспечение комплексности исследования этой системы с помощью рациональной организации «конвейера» работ в соответствующих научно-производственных службах;

6) ознакомление с имеющимися в отечественном и зарубежном производстве современными приборами и аппаратурой и т.д.

Кроме того, пласт горной породы, вскрытый стволом скважины, является еще более сложной системой, поскольку на нефтеводосодержащую породу, которая имеет как многокомпонентный состав, так и сложное внутреннее строение, воздействуют различные флюиды, поступающие из ствола скважины при бурении, вскрытии, интенсификации и разработке пласта (рис. В.2). Указанные

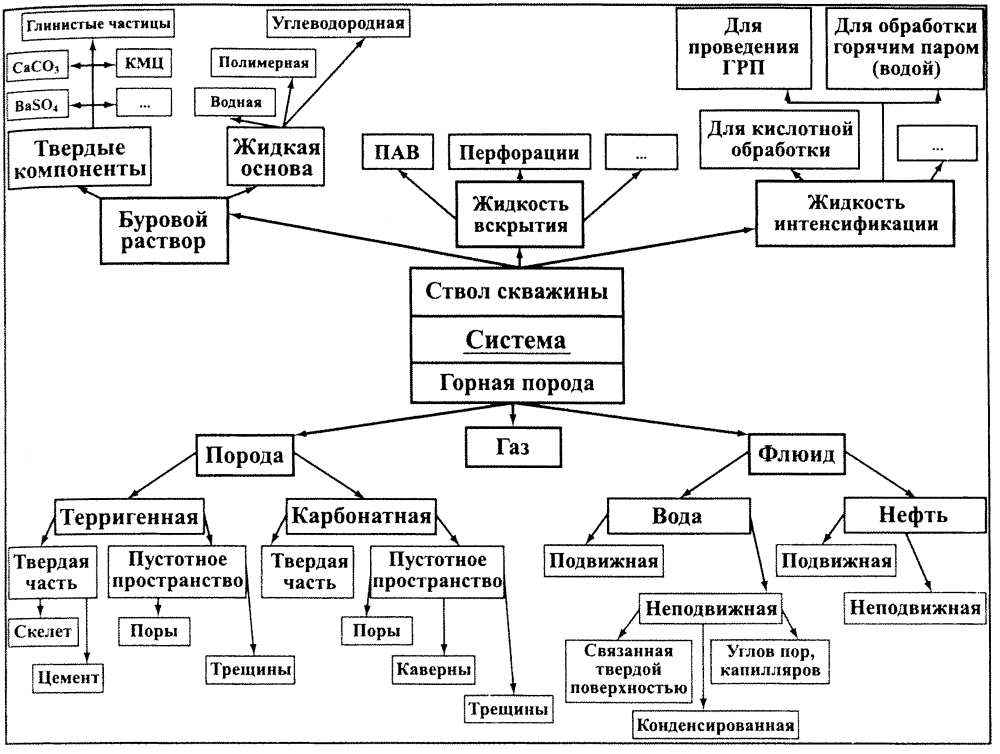


Рис. В.2. Схема системного подхода к воздействию скважинных флюидов на водонефтесодержащую породу

флюиды изменяют первоначальные фильтрационно-емкостные свойства горных пород, как правило, ухудшая их. Однако в настоящее время лабораторные исследования по восстановлению фильтрующих и нефтеотдающих свойств пород проводятся в недостаточном количестве для петрофизического обеспечения вскрытия, интенсификации и разработки пласта.

Как показала многолетняя практика лабораторных петрофизических исследований, не только обеспечение интерпретации материалов ГИС, подсчета запасов и проектирования разработки, но и вскрытие продуктивных горизонтов, а также проблемы интенсификации добычи нефти стали и проблемами петрофизики, значительно расширив таким образом область требований к последней. И это естественный процесс, так как нефтяной пласт – это сложная иерархическая система объектов со своими уровнями проблемных знаний. Самый нижний уровень – изучение шлифов, вещественного состава, структуры и коллекторских свойств пород. Это задачи прежней, классической петрофизики. Самый верхний уровень – продуктивный пласт в целом, функционирование которого изучает научное направление «Физика нефтяного пласта», где классическая петрофизика занимает важное место.

Однако этот верхний уровень знаний, предназначенный для окончательного решения многих проблем, возникающих на всех предыдущих уровнях, не может быть достигнут без предварительного решения проблем такого «промежуточного» уровня, как механизм физико-химического взаимодействия в сис-

теме порода–вода–нефть. Изучением этих вопросов и призвана заниматься современная петрофизика.

Таким образом, сложность понимания и обработки петрофизической информации, определенной на образце керна, состоит в том, что она неразрывно связана с еще более сложной системой – геосистемой, которая несет в себе и причину и следствие петрофизических свойств.

Главная сложность состоит в том, что истинная связь полученной петрофизической информации с исследуемым геологическим объектом все еще не поддается количественной оценке. С этой точки зрения справедливо замечание М.М. Элланского, что «какой бы совершенный математический аппарат не применялся для построения математических моделей, успех дела будет зависеть от степени совершенства физико-химических моделей этих сред» [486, 489], учитывающих механизм взаимодействия пластовой воды и углеводородов с поверхностью горных пород, а также влияния флюидов, проникающих в пласт из ствола скважины.

Следует отметить, что благотворное влияние на развитие современной науки о горной породе оказали результаты исследований в смежных отраслях науки и техники, которые в силу ограниченности конкретных задач оказывались в областях, казалось бы далеких от проблем нефтяной промышленности. Привлечение этих «сторонних» сведений и использование их в канве затронутых обсуждением проблем оказалось, на наш взгляд, полезным.

Данная работа посвящена изложению обобщенных сведений об основных методах изучения кернового материала и представляет собой теоретическую и практическую базу как для доработки некоторых, принятых ранее, отраслевых стандартов, так и для коллективной разработки новых стандартных методов изучения системы порода–нефть–вода. Такая позиция основывается на том, что «стандарт» по изучению того или иного петрофизического параметра в лабораторных условиях может быть составлен коллективом специалистов и утвержден специальной отраслевой комиссией по стандартизации. В связи с этим авторы книги не имеют законного права присваивать статус «стандарта» рекомендованному в данной работе методу, но оставляют за собой право высказать и обосновать свое к нему отношение.

Таким образом, системный взгляд на петрофизические исследования кернового материала потребовал систематизации методов, применяемых в лабораторной практике.

Раздел I

ЛАБОРАТОРНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЛЛЕКТОРСКИХ СВОЙСТВ ГОРНЫХ ПОРОД

Глава 1

ОТБОР, ХРАНЕНИЕ И ПОДГОТОВКА ГОРНОЙ ПОРОДЫ К ИССЛЕДОВАНИЯМ

§ 1. ОПТИМАЛЬНЫЙ ОБЪЕМ ОТБОРА КЕРНОВОГО МАТЕРИАЛА. СПОСОБЫ ГЕРМЕТИЗАЦИИ КЕРНА

Оптимальное количество кернового материала, необходимого для петрофизического обеспечения подсчетных параметров, следует обосновывать, исходя из следующих основных задач:

– создание необходимого банка данных о коллекторских свойствах пород, используемых при интерпретации материалов геофизических исследований скважин (ГИС) на ранней стадии оценки месторождения нефти и газа;

– корректировка и уточнение подсчетных параметров путем сопоставления керновых данных и материалов ГИС;

– гарантированное обоснование подсчетных параметров по лабораторным данным в случае, если материалы ГИС не подлежат однозначной интерпретации и т.д.

Установлено, что наиболее информативными являются сведения о коллекторских свойствах пород, полученные в базовых скважинах, пробуренных в предположительно продуктивной части разреза со сплошным отбором керна и применением максимального комплекса ГИС. Однако, несмотря на значительное число различных мнений [308, 312, 322, 221, 574, 409, 443, 444], вопрос об оптимальном научно обоснованном объеме отбираемого кернового материала, необходимом и достаточном для обоснования подсчетных параметров, до сих пор официально не решен, так как существует только один нормативный документ, регламентирующий условия и объем отбора [313].

В работах М.М. Элланского [487, 488] предложена методика оценки представительности керна для терригенных пород. По мнению этого автора, керн является представительным, если он при небольшом изменении пористости по разрезу и площади залежи при случайном выносе удовлетворяет следующим условиям:

1) распределение пористости образцов из однородного по геофизическим данным пропластка описывается нормальным законом;

2) дисперсия пористости образцов $S^2(K_п)$, принадлежащих анализируемому пропластку, равна средней величине ее на изучаемой территории $S^2_{ср}(K_п)$.

В случае значительного изменения пористости по разрезу и площади залежи критерием представительности керна является выполнение равенства

$$S^2(K_{п\,г}) = S^2(K_{п\,к}),$$

где $S^2(K_{п\,г})$ – дисперсия пористости по ГИС; $S^2(K_{п\,к})$ – дисперсия пористости по керну.

С целью определения оптимального объема отбора керна некоторые исследователи применяют метод построения так называемого графика стабилизации [49]. Некоторые авторы стабилизируемый параметр получают из средневзвешенного по эффективной толщине значения искомого параметра [221]. Общим недостатком методов «стабилизационных критериев» является необходимость использования представительной выборки. Однако всегда возникает вопрос, какую выборку можно считать представительной, так как каждая залежь преподносит свои сложности, связанные с тем, что распределение того или иного параметра часто не подчиняется нормальному закону.

Работы, посвященные поискам методов определения оптимального объема отбираемого для анализа керна, были нужны и очень полезны. Однако многолетняя практика анализа кернового материала, отбираемого в процессе проведения буровых работ, показала, что только бурение одной или нескольких базовых скважин со сплошным отбором керна, охватывающим по крайней мере 1–2 м из кровли, затем всю продуктивную часть разреза и 1–2 м из подошвы продуктивного пласта, применение комплекса стандартных ГИС и поинтервального испытания скважины на приток, окажется намного экономически более выгодным, так как не потребуются последующие неоднократные пересчеты запасов. Безусловно, на некрупных месторождениях отбор керна должен производиться во всех разведочных скважинах.

Вынос керна считается оптимальным, если он составляет 70–80 % от проходки с отбором керна. Однако, как правило, этот процент редко достигается, особенно, если это касается слабосцементированных, высокопроницаемых или трещиноватых пород. Основными причинами, снижающими вынос керна, являются:

– поперечные, продольные и крутильные колебания, являющиеся составляющими вибрации керноотборника и приводящие к разрушению керна;

– размыв породы промывочной жидкостью, образование толстой глинистой корки;

– расслоение керна под действием разрывающего усилия вследствие освобождения в процессе отбора от внешних сил сжатия и т.д.

Устранение перечисленных причин связано с необходимостью усовершенствования конструкции существующих керноотборников.

К настоящему времени уже повсеместно созрело убеждение, что основой основ петрофизического обеспечения геолого-геофизических и нефтепромысловых служб является коренное изменение традиционного подхода к количеству и качеству отбираемого керна и последующего длительного хранения. Более того, одной из причин потери информации о продуктивности вскрываемых нефтегазоносных горизонтов является невыполнение даже тех, мизерных планируемых норм отбора керна, а также ошибки, допускаемые при определении интервалов отбора. Общеизвестен факт, что только небольшой процент от количества отобранного керна относится к коллекторам. Короткие интервалы (15–20 м) отбора керна снижают точность его привязки по глубине, являются одной из причин расхождений между зависимостями «керн–керн» и «керн–ГИС» [248]. С целью повышения качества поисково-разведочных работ необхо-

димо улучшить корреляцию разрезов скважин, добиться точных замеров длины буровых колон, что дает возможность более тщательно обосновывать как интервалы отбора керна, так и испытания на приток нефти. Необходимо более оперативное внедрение новых технологий бурения, обеспечивающих отбор керна с целью сохранения начальной нефтеводонасыщенности и характеристики смачиваемости поверхности.

Следующей важной проблемой является способ герметизации поднятого кернового материала в тех случаях, когда требуется сохранить водо- и нефтенасыщенность, а также смачиваемость, присущие породе в пластовых условиях.

Способ герметизации керна. Главным фактором, нарушающим естественное физико-химическое состояние поверхности твердой фазы и количественное соотношение воды и нефти, характерное для естественной пластовой системы, являются свойства промывочной жидкости, применяемой при бурении скважины с отбором керна.

Изучением влияния свойств бурового раствора на состояние системы порода–вода–нефть занимались многие исследователи. Например, по данным [574] глинистый раствор на водной основе и раствор на основе водонефтяной эмульсии увеличивают начальную водонасыщенность породы, уменьшают начальную нефтенасыщенность, а раствор на нефтяной основе и инвертный раствор на начальную водонасыщенность не влияют. Однако в любом случае отобранный керновый материал рекомендовалось герметизировать, особенно, если это касается базовых скважин. В цитируемой работе были исследованы следующие способы герметизации:

– порода помещалась в герметичный металлический сосуд или пластиковый пакет;

– керн покрывался пластмассовой оболочкой;

– керн погружался в буровой раствор или нефть и т.д.

К сожалению, ни один из перечисленных способов не достигал цели.

Самым простым, оперативным и надежным оказался способ, предложенной в работе [109] и проверенный на практике при сплошном отборе керна на известково-битумном растворе, примененном при бурении скв. 43 Прасковейского месторождения нефти Восточного Ставрополья. Исходя из того, что основной задачей было надежное сохранение в керне начальной водонасыщенности как в момент отбора, так и в процессе доставки образцов пород на анализ, была произведена определенная подготовительная работа, так как имеющиеся рекомендации в то время сводились или к простому парафинированию или к парафинированию с использованием марли в последовательности: парафин–марля–парафин. В качестве наилучшего способа считалось хранение керна в нефти [511]; в других работах отмечалось, что длительное хранение кернового материала в нефти изменяет характеристику смачиваемости породы, что исключало их дальнейшее использование в прямых опытах по изучению этой важной характеристики [596, 610].

Для выбора более надежного способа сохранения начальной водонасыщенности были проведены следующие опыты. Образцы породы с различающимися коллекторскими свойствами, проэкстрагированные и высушенные, насыщались дистиллированной водой, а затем парафинировались разными способами:

1) образец – парафин;
2) образец – парафин – марля;
3) образец – парафин – марля – парафин;
4) образец – буровой раствор – целлофановый пакет;
5) образец – сухой целлофановый пакет – парафинированная марля;

6) образец – влажный целлофановый пакет, в который плотно замотан образец – парафинированная марля.

Опыты показали, что наилучшим способом почти 100%-ного сохранения воды в течение очень длительного времени оказался последний способ. Потери воды в первых пяти перечисленных выше способах составили от 0,31 до 53 % от начальной водонасыщенности, при этом самые большие потери показал наиболее распространенный в то время способ сохранения: образец–парафин (табл. I.1).

Необходимая влажность в пакете создавалась следующим образом: в пакет наливали немного водопроводной воды, которую затем удаляли, энергично стряхивая пакет. Оставшиеся на стенках пакета мельчайшие капельки воды поддерживали постоянным давление насыщенного пара, предотвращая потери воды вследствие возможного испарения. При обматывании образца в пакете капельки воды в местах соприкосновения с поверхностью образца превращались в пленки, что исключало проникновение воды в образец, покрытый тонким слоем бурового раствора.

Таким образом, отбор кернового материала с целью сохранения начальной водонасыщенности рекомендуется производить следующим образом.

Весь керн, находящийся после подъема в керновой трубке вместе с буровым раствором, правильно ориентируется («верх–низ» по отношению расположения керна к стволу скважины), и сразу же, без детального макролитологического описания, отбирается образец, выбранный на исследование. Образец слегка обтирается от бурового раствора, в то время как другой оператор готовит этикетку и парафинирует марлю. Образец вкладывается во влажный целофановый пакет, плотно обматывается тонким шпагатом или «суровыми» нитками, и завертывается вместе с этикеткой в парафинированную марлю. Краткое макроописание производится по сколу соседнего кусочка породы. При хорошем выносе необходимо проанализировать максимальное количество образцов.

Отобранный керн следует плотно уложить в ящики с тем, чтобы возможные сотрясения во время транспортировки не нарушили герметизацию. Опыт показал, что потери воды при таком способе отбора, транспортировке и хранении образцов пород исключаются.

Настоящие рекомендации следует рассматривать в качестве дополнения к РД 39-0147-716-505–85 «Порядок отбора, привязки, хранения, движения и комплексного исследования керна и грунтов нефтегазовых скважин», изданный Министерством нефтяной промышленности СССР и введенный в действие на период с 01.01.1986 г. до 31.12.1988 г. [373].

В связи с тем, что сохранение пластовой смачиваемости поверхности выбуренного керна во многих случаях является новой задачей для обеспечения экспериментальных исследований, связанных с разработкой месторождения нефти, изучались различные способы упаковки и сохранения керна после выноса его на поверхность. Так, автор [610] рекомендовал хранить выбуренный керн в дегазированной пластовой нефти, а потом промывать его в естественном состоянии живой пластовой нефтью, прежде чем проводить любые опыты, связанные с фильтрацией нефти и рассола. В работе [596] утверждалось, что керн сохраняется преимущественно в смачивающей их жидкости.

Таким образом, самой большой и неконтролируемой проблемой при работе с естественным керном является изменение смачиваемости при выбуривании и выносе керна на поверхность.

Способы сохранения естественной смачиваемости будут обсуждаться далее (раздел III, гл. 2, § 3).

Таблица I.1

Результаты исследования эффективности способов сохранения начальной водонасыщенности

Номер образца	Площадь, номер скважины, порода	Масса сухого образца P_c, г	Масса насыщенного образца $P_н$, г	Время хранения, сут	Масса насыщенного образца (после опыта) $P_н$, г	Потери в весе, г	Потери, % от начальной водонасыщенности	Способы сохранения начальной водонасыщенности
1	Прасковея, 43, мергель темно-бурый	47,3173	47,8954	60	47,5896	0,3058	53,0	Образец – парафин
2	Прасковея, 43, мергель серый	47,6931	49,6408	60	49,5765	0,0643	3,3	Образец – парафинированная марля – парафин
3	Колодезная, 14, песчаник среднезернистый	49,5737	54,0640	1	53,9117	0,1523	3,39	Образец – парафинированная марля
4	Колодезная, 28, песчаник мелкозернистый	51,8351	55,3535	2	55,3425	0,0110	0,31	Образец – сухой целлофановый пакет
5	Колодезная, 26, алевролит песчанистый	48,1300	52,1216	2	52,1053	0,0163	0,40	Образец – сухой целлофановый пакет – буровой раствор
6	Прасковея, 43, мергель серый	43,6017	45,3003	60	45,3002	0,0001	0,005	Образец – влажный целлофановый пакет – парафинированная марля
7	Прасковея, 43, известняк фораминифер	32,3924	32,6937	60	32,6938	нет	нет	Образец – влажный целлофановый пакет – парафинированная марля

§ 2. МАКРО- И МИКРОЛИТОЛОГИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ГОРНЫХ ПОРОД

Исследованию основных коллекторских свойств пород предшествует их макролитологическое описание, которое заключается в определении по внешним признакам принадлежности к тому или иному литотипу породы. Как правило, макролитологическое описание пород выполняет литолог.

Макролитологическое описание пород начинается с наиболее определяющих признаков и постепенно переходит к менее важным. Практика макролитологического описания *обломочных* пород показала целесообразность описания в порядке следующей очередности [309]:

1) **наименование породы**, определяемое его структурой;

2) **структурная** (гранулометрическая) **характеристика**, т.е. преобладающий, максимальный и минимальный размер зерен; роль различных фракций, однородность или разнородность; в ряде случаев наименование породы определяется сцементированностью или уплотненностью (конгломерат, песок, песчаник, глина, аргиллит и т.д.) или по их минеральному или химическому составу (известняк, доломит и т.д.);

3) **цвет породы** (с учетом текстурных особенностей, выветрелости); при признаке нефтенасыщения взять образец на вытяжку;

4) **гранулометрический состав** (визуально); например, песчаник среднемелкозернистый;

5) **вещественный состав** зерен (преобладающие и встречающиеся минералы, обломки пород, органические остатки; особое внимание уделяется наличию аутигенных минералов (глауконит и др); наличие органических остатков;

6) **заполняющее** пелитовое **вещество**, его отсутствие или наличие (глина, мергель);

7) **слоистость**, наличие линз, их размер;

8) **крепость** (крепкий – с трудом разбивается молотком, средней крепости – легко разбивается молотком);

9) **карбонатность** (доломитизация, сидеритизация);

10) **признаки нефти и газа;**

11) **тип коллектора** (поровый, кавернозный, трещинный или смешанный).

При литологическом описании *трещиноватых* пород следует дополнительно акцентировать внимание на следующих особенностях:

– ориентация трещин относительно слоистости;

– расстояние между трещинами, зоны сгущения, их выдержанность;

– характер ветвления, изгибов трещин, характер поверхности стенок (гладкие, ровные, рваные, бугристые, шероховатые, следы скольжения);

– пересечение трещин, изменчивость характерных особенностей трещин при пересечении различных литологических разностей;

– характер и тип заполнения трещин;

– размер трещин.

При макролитологическом описании породы в лабораторных условиях решается вопрос о необходимости выполнения последующего комплекса исследований коллекторских свойств. Полнота комплекса зависит как от количества и качества кернового материала, так и от целей исследования.

В современный комплекс стандартного изучения коллекторских свойств пород входят:

1) проницаемость для газа (воздуха);

2) пористость (насыщением жидкостью);
3) карбонатность (объемным способом);
4) определение степени доломитизации для карбонатных пород;
5) гранулометрический состав;
6) определение нефтеводонасыщенности прямым или косвенным способом;
7) петрографическое описание породы в шлифе (выборочно);
8) определение удельного электрического сопротивления (УЭС);
9) определение интервального времени пробега ультразвуковых волн (ΔT).

В соответствии с этим отобранный для исследований керн из данного интервала разделяется на 7–8 образцов разного размера и направляется на анализы:

1) содержание воды и нефти экстракционно-дистилляционным (прямым) методом (30–40 г), если керн загерметизирован;
2) карбонатность (5–10 г);
3) гранулометрический состав (если ситовым методом, то ≈50 г, если с использованием лазерного анализатора, то ≈2 г);
4) изготовление петрографического шлифа (срез с торца стандартного цилиндра);
5) проницаемость (вдоль и вкрест напластования);
6) остаток керна для контрольных измерений.

Пористость, начальная водонасыщенность, УЭС и ΔT определяются на образцах, выделенных для изучения проницаемости. Пористость очень плотных пород (явно малопроницаемых) и высокопористых, но из интервалов с раздробленным керном, определяется на кусочках.

Микролитологическое описание – исследование породы в шлифе – производят с целью уточнения (подтверждения) ее литотипа, установленного при макролитологическом описании породы. Нередки случаи, когда при более детальном изучении гранулометрического состава и петрографического описания шлифов оказывается, что макролитологическое описание породы было не полным или даже ошибочным. Подобная ситуация возникает в тех случаях, когда после выполнения стандартных определений коллекторских свойств обнаруживается несопоставимость отдельных параметров, характерных для данного литотипа пород. Таким образом, изготовление шлифа с последующим микролитологическим описанием производится не для каждого образца [264].

Микролитологическое описание породы в шлифе должно быть достаточным для объяснения тех или иных коллекторских свойств, а также может быть использовано для изучения постседиментационных изменений коллектора (катагенез, наложенный эпигенез и др.). Иными словами, достаточно полное микролитологическое описание породы в совокупности с данными о коллекторских свойствах могут дать ценную информацию о времени формирования залежи нефти и газа. При микроописании терригенной породы особое внимание уделяют особенностям структуры и состава твердой части («скелета» породы) и детальной характеристике порового пространства.

Отмечают степень слоистости (четкая, неясная, отсутствует) и определяют ориентировку слоев в составе и строении слоев по размеру зерен и их ориентировке, составу, количеству и структуре цемента, типу сопряжений контактов зерен, проявлению вторичных изменений формы зерен и выделяют новообразованные минералы.

Более подробно описывается внутрислоевая неоднородность строения скелета породы:

1) размер, форма и характеристика участков, различающихся между собой по плотности расположения зерен, составу, количеству, строению и типу цемента, форме зерен, типу их сочленения (касательные, конформные, регенерации или растворения зерен и т.п.);

2) преобладающая форма зерен (остроребериые, угловатые, полуокатанные, окатанные, регенерированные, корродированные и т.п.);

3) содержание породообразующих минералов (кварц, полевые шпаты, слюды и т.д.);

4) состав цемента (глинистый, карбонатный, кварцевый, гидрослюдистый, хлоритовый и т.п.) и тип цементации (поровый, пленочный, контактовый, базальный, коррозионный, сгустковый или смешанно-сгустково-поровый, порово-пленочный и т.д.).

При характеристике порового пространства особое внимание уделяется описанию:

• формы сечений пор (многоугольная, трапециевидная, треугольная, прямоугольная и т.д.) и определению преобладающего и максимального размера пор различных видов в разных слоях и участках;

• отмечается однородность или неоднородность распределения пор различных видов в разных слоях и участках;

• устанавливают генезис пористости: *первичная*, измененная в разной степени (диагенетическая) при регенерации зерен и распределении вторичного цемента; *вторичная* (выщелачивания) или новообразованная (в результате перекристаллизации);

• описывают типы пор и каналов по соотношению со структурой породы: межзерновые и внутризерновые (решетчатой, ячеистой, точечной структуры или в виде прямых или извилистых трещин, а также по степени и характеру выполнения минеральным веществом (свободные, частично или полностью выполненные);

• структуры (пелитоморфная, кристаллическая, органогенно-обломочная, обломочная). Для органогенных разностей – биоморфная; в случае крупных органических остатков название уточняется по преобладающей фауне (например, известняк криноидный, водорослевый и др.) При необходимости более детального изучения структуры порового пространства ее описывают по форме, размеру зерен или форменных образований, характеру контактов между ними (свободные, удлиненные, сутурные и т.п.), характеру их упаковки, количеству и типу цемента; интенсивности проявления постседиментационных процессов.

Условной границей диагенетических и эпигенетических преобразований в доломтизированных известняках и доломитах обычно принимают размер зерен.

Тонкозернистая (0,01 мм) кристаллическая структура связана с условиями седиментации, причем мелкозернистая структура (0,001–0,05 мм) характерна для карбоната диагенетического происхождения, средние и крупнозернистые (0,05–0,25 мм и 0,25–1,0 мм) обусловлены эпигенетическими процессами (доломитизацией, перекристаллизацией, кальцитизацией и т.д.). Такую классификацию можно с некоторой условностью применить к известнякам, сложенным форменными образованиями, сцементированными разнозернистым карбонатом.

При описании структуры пор необходимо различать межзерновые и межформенные поры первичного и вторичного генезиса. Поры вторичного происхождения образованы гранями средних и крупных кристаллов карбоната и раз-

мер их равен или больше размера кристаллов. Форма пор чаще всего угловатая, и соединяются они между собой межзерновыми каналами, длина которых равна или больше размеров пор. Как правило, это поры эпигенетической перекристаллизации и доломитизации.

Порами органогенных пород-коллекторов являются пустотные пространства между органическими остатками, их обломками, обломками карбонатных пород, оолитами, сгустковыми комками. Описание пор должно включать характер упаковки и распределения форменных элементов и обломков, степень окатанности зерен, тип цемента.

Важно уделить особое внимание изучению вторичного пустотного пространства (пор, каверн), образование которого связано с процессами выщелачивания форменных образований, отдельных зерен цементирующего вещества и вторичных минералов (гипс, галит, ангидрит). Описывается форма (неправильная, удлиненная, щелевидная и т.д.), характер распределения (равномерный, неравномерный, пятнистый, полосчатый, и т.д.), а также размеры полостей, соединительных каналов и трещин.

Для установления структуры пустотного пространства необходимо выявить характер распределения и степени доломитизации пород, характер заполнения минеральным веществом этих пустот.

После описания вещественного состава, структурно-текстурных и генетических особенностей производится выделение и детальное описание литогенетических и тектонических трещин: их ориентировку, размер, разветвленность, раскрытость, выполнение и т.д. (по методике ВНИГНИ) (например, редкие параллельные трещины (2/м), ориентированные под углом 45° к оси керна с неровной поверхностью, слабо извилистые, раскрытость 0,5 мм, не заполнены) [Е.М. Смехов, 1974].

Важность изучения макро- и микролитологических особенностей пород, слагающих продуктивные отложения, не только с точки зрения условий формирования залежей углеводородов, но и с точки зрения обеспечения точности подсчета запасов, выбора варианта разработки и обеспечения интерпретации материалов ГИС, невозможно переоценить. Однако получаемая литологическая информация настолько объемна и разнолика, что эффективность ее использования значительно снижается вследствие текстовой формы описания результатов исследования.

В работе [250] можно сказать впервые поднят вопрос о необходимости формализации литолого-минералогической информации в виде создания постоянно действующих моделей (ПДМ) прежде всего для обеспечения компьютерных технологий интерпретации ГИС. Предложено создавать базу данных литологической модели для каждого пласта в виде «каталога усредненных литолого-петрофизических параметров пород по литотипам» (рис. I.1).

Информационная ценность такого католога заключается прежде всего в комплексном представлении данных о связи литологических и петрофизических свойств породы и их взаимной обусловленности. Несомненно то, что создание таких каталогов будет положено в основу решения проблемы литологической классификации пород для ПДМ. А это означает, что влияние одних и тех же литологических критериев на геолого-геофизическую модель пласта можно будет со временем описать аналитически, а не только в компьютерно-иллюстративной форме, как это общепринято в настоящее время.

Упомянутую работу Т.А. Коровиной и Е.П. Кропотовой можно расценивать как хорошую основу для выработки стандартной методики для комплексного изучения литолого-петрофизических свойств горных пород.

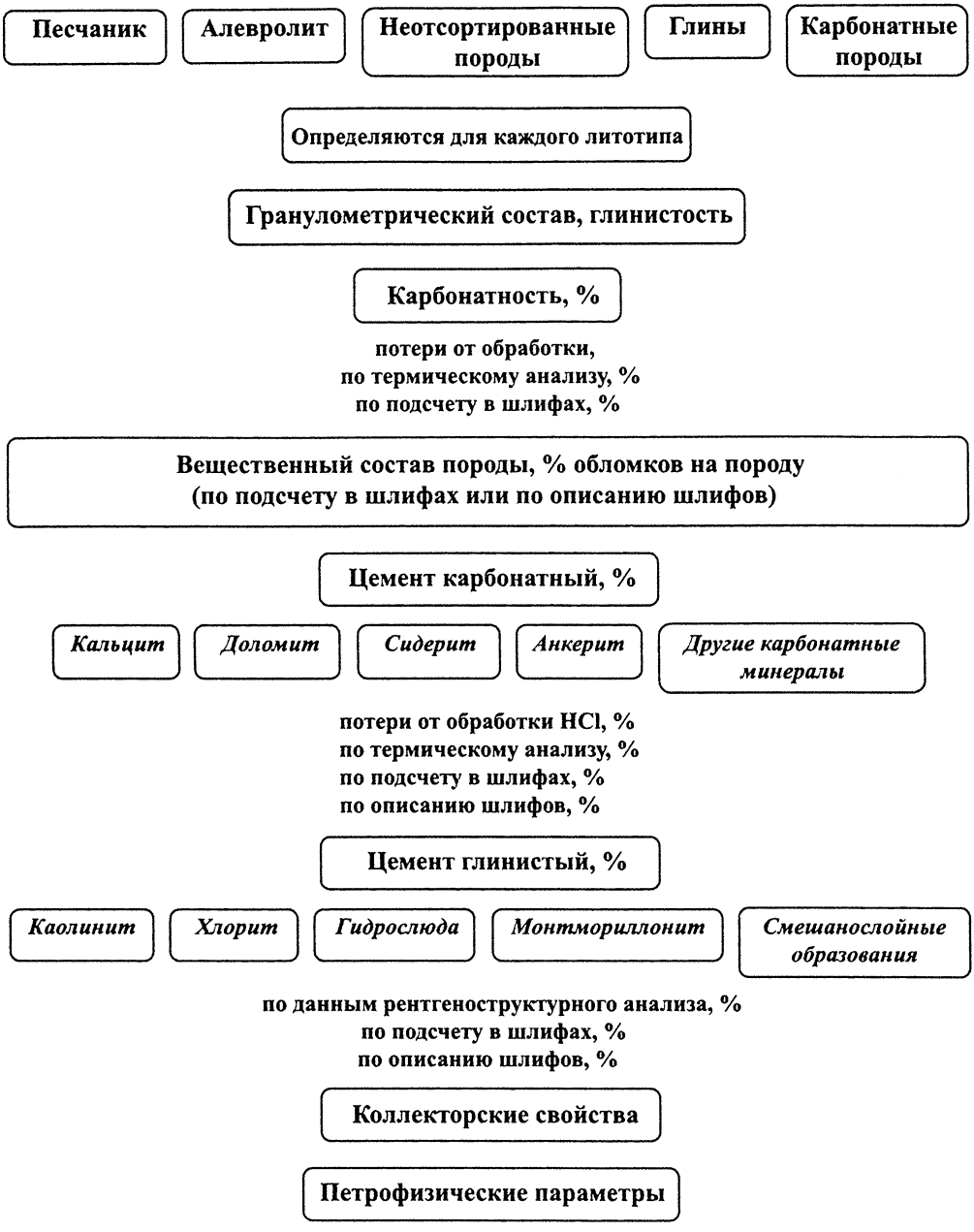


Рис. I.1. Структура Каталога усредненных параметров пород по литологии (по данным [250])

§ 3. СПОСОБЫ ОЧИСТКИ КЕРНОВОГО МАТЕРИАЛА. ЭКСТРАКЦИЯ

Подготовке подсчетных параметров и составлению проектов разработки нефтяных месторождений предшествует выполнение большого и разностороннего объема исследований кернового материала в лабораторных условиях. В зависимости от цели исследования образцы горной породы должны пройти определенную стадию подготовки: правильный отбор, хранение, очистка, насыщение жидкостями и т.д. К сожалению, в отечественной практике известно мало работ, уделивших серьезное внимание этому вопросу. В то же время за вторую половину XX века в зарубежных изданиях опубликовано очень много работ, посвященных изучению только способов подготовки керна к различного рода исследованиям. Главный вывод этих многочисленных публикаций состоит в том, что все анализы должны быть выполнены при условии полной идентичности смачиваемости исследуемого образца породы смачиваемости породы в пластовых условиях.

Однако не для всех анализов, выполняемых на керновом материале, требуется строгое соблюдение пластовой характеристики смачиваемости. Большая часть методов, применяемых для определения коллекторских свойств пород, рекомендует в качестве подготовительного этапа производить очистку керна способом сливной экстракции горячими растворителями. В зарубежной практике в основном применяется толуол, за ним следует хлороформ или метанол [549]. В отечественной практике чаще используется спиртобензольная смесь (1:1) или смесь спирта, бензола, хлороформа и четыреххлористого углерода в равных пропорциях.

Считается, что экстракция керна необходима по двум основным причинам:

1) удаление из порового пространства всех жидких компонентов для последующего определения пористости, как основного подсчетного параметра, абсолютной проницаемости породы для газа, карбонатности, гранулометрического состава;

2) получение гидрофильной поверхности для проведения различных исследований, связанных с изучением фазовых проницаемостей, нефтевытеснения, капиллярных свойств и т.д.

Способы очистки и подготовки образцов керна для проведения этих исследований будут обсуждены далее более подробно.

Изучению эффективности экстракции естественных нефтесодержащих пород посвящено очень много зарубежных работ. Обычно исследователи исходят из того, что нефтесодержащая порода в пластовых условиях должна быть преимущественно гидрофильна. Однако экспериментально [646] было установлено, что из 55 исследованных продуктивных пластов 37 оказались гидрофобными, 15 – гидрофильными и 3 – с промежуточной смачиваемостью.

Было установлено также, что используемые индивидуально кислые растворители (хлороформ, этанол, метанол) более эффективны при экстракции песчаников, в то время как основные растворители (смесь метанол–ацетон–толуол) лучше применять при очистке известняков. Эти различия объясняются кислой природой поверхности песчаников, и основной природой поверхности известняков.

Так как песчаник имеет слабо кислую поверхность, то последняя стремится адсорбировать из нефти основания. Если через такую породу пропускать сильные кислотные растворители, то вследствие происходящей реакции с поверхности будут удаляться основания, оставляя поверхность кремнезема чистой.

В работе [549] показано, что выбор наиболее эффективного растворителя зависит от свойств нефти и минерального состава поверхности. Наилучшие результаты показали смеси растворителей. Так, смесь толуола с метанолом [558] или этанолом очень эффективна: толуол удаляет асфальтены [528], а метанол или этанол, являясь сильными полярными составляющими, успешно удаляют адсорбированные из нефти вещества, ответственные за характеристики смачиваемости поверхности.

Успешная очистка керна может быть достигнута при экстракции смесью хлороформа и ацетона [522] или хлороформа и метанола [558]. Однако во всех процитированных работах рекомендовано очистку керна всегда начинать с промывки его толуолом для удаления прежде всего углеводородов и асфальтенов. Вместе с тем обращается внимание на то, что одним из недостатков применения сливной экстракции горячими растворителями является опасность изменения первоначально гидрофильной поверхности на гидрофобную. Это может произойти потому, что в процессе экстракции сначала испаряется адсорбированная вода, что создает условия для непосредственного контакта нефти с освободившейся поверхностью и образования гидрофобного осадка, который трудно удаляется [542].

В отечественной практике изучалось влияние экстракции на коллекторские свойства. Сравнение величин подсчетных параметров показало, что при горячей экстракции запасы нефти искусственно завышаются на 12–15 %. Был сделан вывод, что необходимо переходить на холодную экстракцию спиртобензольной смесью, при которой не изменяется естественное физико-химическое состояние поверхности [33].

В другой работе [458] также получено, что горячая экстракция образцов пород изменяет физико-химическое состояние поверхности, что отражается на подсчетных параметрах и в особенности на величине остаточной водонасыщенности $K_{о\,в}$: после холодной экстракции величина $K_{о\,в}$ на 5 % выше, чем после горячей экстракции. При холодной экстракции происходит лишь удаление жидких углеводородов, а поверхность порового пространства остается при этом без изменений.

Искажающее воздействие на поверхность породы горячей экстракции спирто-бензольной смесью было доказано при работе с битуминозными породами, характеризующимися содержанием твердого метаморфизованного битума, играющего роль цемента [21, 22]. В упомянутых работах авторы поставили задачу заменить токсичную спиртобензольную смесь нетоксичным керосином, который реагирует только с нефтью и не взаимодействует с твердым метаморфизованным битумом, а горячую экстракцию в аппарате Сокслета – центрифугированием со специально встроенным экстрактором, обеспечивающим поступление керосина в образец за счет перепада давления, возникающего под действием центробежных сил.

После экстракции горячей спиртобензольной смесью получено незначительное увеличение пористости $K_{п}$ и проницаемости $K_{пр}$ по сравнению с этими же параметрами, измеренными после экстракции керосином с помощью центрифуги.

Необходимо согласиться с тем, что использование нетрадиционного метода очистки керна от углеводородов было оправдано применительно к высокобитуминозным породам. Однако незначительное изменение подсчетных параметров не подтвердило, что предлагаемый метод экстракции керосином является более рациональным и что его необходимо широко внедрять в практику петрофизических лабораторий при определении основных подсчетных параметров.

Очевидно, что проблема подготовки керна для проведения разнообразных лабораторных исследований еще далека от разрешения. И проблему очистки керна следует, по нашему мнению, решать всякий раз в зависимости от требований поставленной задачи.

Глава 2
СПОСОБЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАРБОНАТНОСТИ И ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА

§ 1. ОБЪЕМНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАРБОНАТНОСТИ ПОРОД

Определение карбонатности пород, т.е. содержания в них солей угольной кислоты, входит в стандартный комплекс изучения коллекторских свойств пород, так как присутствие карбонатов значительно влияет не только на емкостные, фильтрационные, электрические и другие свойства, но и на структуру пустотного пространства.

Карбонатность определяется объемным методом, основанном на измерении объема углекислого газа, выделившегося под действием соляной кислоты на карбонаты:

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2.$$

Концентрация (по массе) карбонатов в породе подсчитывается из отношения массы углекислого газа к массе всей породы в пересчете на молекулярный вес $CaCO_3$ по формуле:

$$C = \frac{V \cdot \rho}{4,4P}, \qquad (I.1)$$

где V – объем выделившегося CO_2, $см^3$; ρ – масса 1 $см^3$ CO_2 при температуре и барометрическом давлении опыта; P – масса исследуемого образца породы, г.

При определении карбонатности удобнее брать определенные навески: 0,2; 0,5; 1,0 г. Тогда для каждой навески формула (I.1) примет вид:

$$C = A \cdot V, \qquad (I.2)$$

где $A = \frac{\rho}{4,4P} = \text{const}$ при определенном значении температуры и давления.

Существенное влияние на величину карбонатности оказывают температура и барометрическое давление, точный учет которых при подсчете карбонатности является обязательным. Однако при массовом определении карбонатности пород подсчет по формуле (I.2) занимает значительное время. Поэтому прежде всего составляют таблицу массы 1 $см^3$ CO_2 при различных температуре и давлении.

Для ускорения выполнения анализа по карбонатности рекомендуется использовать пересчетные таблицы (табл. I.2 и I.3), в основу составления которых положены следующие соображения.

Таблица I.2

Масса 1 мл CO_2 при различных температуре и давлении, мг (расчетная формула $g = \mu \cdot P \cdot V / R \cdot T = 44 \cdot P_б \cdot 1/62{,}36\ (273 + t\ °C)$

$P_б$	Температура, t °C									
	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
720	1,758	1,752	1,746	1,740	1,734	1,728	1,722	1,716	1,710	1,705
722	1,763	1,757	1,750	1,745	1,739	1,733	1,727	1,721	1,715	1,709
724	1,768	1,762	1,755	1,749	1,743	1,737	1,732	1,726	1,720	1,714
726	1,772	1,766	1,760	1,754	1,748	1,742	1,736	1,730	1,725	1,719
728	1,777	1,771	1,765	1,759	1,753	1,747	1,741	1,725	1,729	1,724
730	1,782	1,776	1,770	1,764	1,758	1,752	1,746	1,740	1,734	1,728
732	1,787	1,781	1,775	1,769	1,763	1,757	1,751	1,745	1,739	1,733
734	1,792	1,786	1,780	1,774	1,767	1,761	1,755	1,749	1,744	1,738
736	1,797	1,791	1,784	1,778	1,772	1,766	1,760	1,754	1,748	1,742
738	1,802	1,796	1,789	1,783	1,777	1,771	1,765	1,759	1,753	1,747
740	1,807	1,800	1,794	1,788	1,782	1,776	1,770	1,764	1,758	1,752
742	1,812	1,805	1,799	1,793	1,787	1,781	1,775	1,769	1,763	1,757
744	1,816	1,810	1,804	1,798	1,792	1,785	1,779	1,773	1,767	1,761
746	1,821	1,815	1,809	1,803	1,796	1,790	1,784	1,778	1,772	1,766
748	1,826	1,820	1,814	1,807	1,801	1,795	1,789	1,783	1,777	1,771
750	1,831	1,825	1,818	1,812	1,806	1,800	1,794	1,788	1,782	1,776
752	1,836	1,830	1,823	1,817	1,811	1,805	1,799	1,793	1,786	1,780
754	1,841	1,835	1,828	1,822	1,816	1,809	1,803	1,797	1,791	1,785
756	1,846	1,839	1,833	1,827	1,820	1,814	1,808	1,802	1,796	1,790
758	1,851	1,844	1,838	1,832	1,825	1,819	1,813	1,807	1,801	1,795

Известно, что для выполнения расчетов с газами, находящимися при разнообразных физических условиях, служит уравнение Клапейрона–Менделеева, которое в математической форме устанавливает связь между объемом, давлением и температурой газа:

$$PV = \frac{g}{\mu} RT, \qquad (I.3)$$

где P – давление газа, мм рт. ст.; V – объем газа при этом давлении, л; g – масса газа, г; μ – грамм-молекулярное количество газа согласно его химической формуле, г; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура.

Таблица I.3

Значение коэффициента A для определенной навески породы

Масса 1 мл CO_2, мг	Навеска, г			Масса 1 мл CO_2, мг	Навеска, г		
	1,0	0,5	0,2		1,0	0,5	0,2
1,705	0,387	0,774	1,937	1,775	0,403	0,806	2,019
1,710	0,388	0,778	1,942	1,780	0,404	0,808	2,025
1,715	0,389	0,780	1,948	1,785	0,405	0,811	2,031
1,720	0,390	0,782	1,954	1,790	0,406	0,813	2,037
1,725	0,391	0,784	1,959	1,795	0,407	0,815	2,042
1,730	0,392	0,787	1,965	1,800	0,408	0,817	2,047
1,735	0,393	0,788	1,970	1,805	0,409	0,819	2,052
1,740	0,395	0,790	1,976	1,810	0,411	0,821	2,057
1,745	0,396	0,792	1,982	1,815	0,412	0,825	2,062
1,750	0,397	0,792	1,988	1,820	0,414	0,827	2,068
1,755	0,398	0,796	1,993	1,825	0,415	0,829	2,074
1,760	0,399	0,799	1,999	1,830	0,416	0,832	2,079
1,765	0,401	0,801	2,006	1,835	0,417	0,834	2,085
1,770	0,402	0,803	2,012	–	–	–	–

Метод определения общей карбонатности не был в свое время стандартизирован. По-видимому, это можно объяснить и общеизвестностью и простотой методики.

Реакционная колба, в которой происходит реакция породы с соляной кислотой, размещается в водяном термостате. Описание установки приведено в «Методическом руководстве ВНИГНИ» (1973 г.) [309]. Образцы пород экстрагируют, высушивают и растирают на механической ступке до размера частичек мелкой пыли (растертый образец должен «пачкать» пальцы). Растертая порода собирается в бумажный (типа аптечного) пакетик и маркируется. Целесообразно все пробы приготовить заранее и хранить в эксикаторе.

Для проведения анализа приготовить навески. Для этого заранее приготовить «аптечные» пакетики из кальки, в которые специальной лопаточкой отобрать навески в соответствии с указанием, сделанным при макроописании в зависимости от карбонатности пород: 0,2; 0,5; 1,0 г.

Реакционная колба емкостью 100–250 мл должна быть из толстого стекла и иметь широкое горло, которое закрывает корковая пробка с резиновой трубочкой для отвода газа CO_2, соединенной с бюреткой, заполненной водой. Приготовленная проба без потерь помещается в небольшой низкий фарфоровый тигль, который с помощью медицинских щипцов осторожно опускается в колбу с налитым в нее 20–25 мл 10%-ного раствора HCl; затем следует быстро закрыть пробку и в течение 10–15 мин встряхивать колбу для ускорения реакции. Перед началом опыта необходимо зафиксировать показания барометрического давления, температуру в водяном термостате и начальное положение уровня воды в бюретке K_1. Выделившийся в результате реакции объем газа CO_2 оттеснит воду бюретки на этот же объем. Прекращение движения воды в бюретке свидетельствует об окончании реакции. После окончания опыта необходимо зафиксировать конечное положение уровня воды в бюретке K_2.

Объем выделившегося CO_2 (в $см^3$) рассчитывают по формуле

$$V = K_2 - K_1. \qquad (I.4)$$

При разведении концентрированной кислоты HCl до нужной концентрации необходимо пользоваться резиновыми фартуком и перчатками, а также специальными защитными очками. При работе с кислотой – соблюдать все меры предосторожности.

Безусловно, описанная установка и процедура очень просты. Однако, даже при наличии современных специальных приборов, основные требования к точности при подготовке проб для анализа и обеспечения проведения самой реакции остаются неизменными.

Описанный выше объемный способ определения общей карбонатности пород хотя и общепринят, но не может претендовать на приобретение статуса стандартного, так как в настоящее время во многих лабораториях используется специальное оборудование, позволяющее в экспрессном порядке выполнять этот анализ.

К сожалению, в отечественной литературе отсутствуют работы, посвященные хотя бы упоминанию степени сопоставимости исследуемого параметра, полученного на этом оборудовании, с данными, полученными обычным объемным методом, но все еще вызывающим к себе большое доверие из-за своей физической обоснованности.

§ 2. МЕТОД РАЗДЕЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ КАЛЬЦИТА И ДОЛОМИТА В КАРБОНАТНЫХ ПОРОДАХ

Метод определения общей карбонатности пород пригоден и дает достаточно точные сведения о содержании солей угольной кислоты для известняков и других карбонатных пород, содержащих только $CaCO_3$.

Но карбонатные породы – это сложный минеральный комплекс, который можно разделить на 3 группы компонентов:

– собственно карбонатные минералы (кальцит, доломит и магнезит или их смесь);

– силикаты и кварц;

– смесь других минеральных включений.

Определение степени доломитизации карбонатных пород имеет большое практическое значение в связи с тем, что содержание доломита влияет на коллекторские свойства и, следовательно, на геофизические параметры.

Определение точного содержания ионов Mg^{2+} позволяет рассчитать процент доломитизации породы, предполагая, что весь $MgCO_3$ связан в доломит: $CaCO_3 \cdot MgCO_3$.

Процент доломитизации рассчитывают по формуле

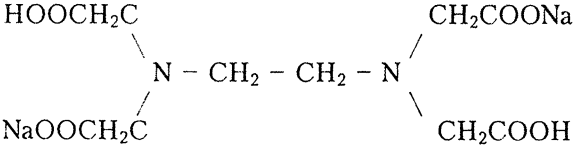
$$C_{Mg} = 2{,}188 \cdot MgCO_3, \qquad (I.5)$$

где коэффициент 2,188 получается из соотношения эквивалентных весов $CaCO_3$ и $MgCO_3$ в породе.

Методика раздельного определения кальцита и доломита основывается на классическом методе комплексонометрического титрования.

Известно, что комплексонометрия основана на реакциях, при которых определяемые ионы образуют комплексные соединения с некоторыми органическими реактивами, в частности, с комплексонами.

Комплексоны – это группа органических соединений, производных аминополикарбоновых кислот. В практике химического анализа наиболее широко применяют двунатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты – комплексон 111:



(I.6)

Это соединение называют трилоном Б. Трилон Б широко применяется в химическом анализе, так как он образует внутрикомплексные соли с катионами щелочноземельных металлов (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Ba^{2+}). Титрование трилоном Б используется для количественного определения этих ионов.

Используются следующие реактивы.

1. Трилон Б. Для приготовления 0,1н раствора берется навеска 37,22 г и растворяется в мерной колбе емкостью 2 л; для приготовления 0,05н раствора трилона Б раствор 0,1н разбавить в 2 раза.

2. Хлоридно-аммиачный буферный раствор приготавливается смешением 100 мл 20%-ного хлористого аммония с 100 мл 25%-ного NH_4OH; полученный раствор разбавляют дистиллированной водой до 1 л (pH = 10).

3. Готовят:
- 20%-ный раствор KOH или NaOH;
- 10%-ный раствор NH_4NO_3;
- 5%-ный раствор соляной кислоты;
- раствор соляной кислоты в соотношении 3:100;
- концентрированную соляную кислоту.

4. Индикатор эриохром черный – 1 г индикатора растирают с 100 г химически чистой (х/ч) поваренной соли.

5. Индикатор кислотный хром темно-синий – 1 г индикатора растирают с 100 г х/ч поваренной соли.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ИОНОВ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ В СОЛЯНО-КИСЛОТНОЙ ВЫТЯЖКЕ ИЗ ОБРАЗЦА ПОРОДЫ

Навеску 0,5 г проэкстрагированной, высушенной и растертой в фарфоровой ступке карбонатной породы поместить в стакан емкостью 250 мл, смочить дистиллированной водой и, прикрыв стакан стеклом, прилить по каплям HCl (уд. вес 1,19) до прекращения выделения пузырьков CO_2. Затем прилить 100 мл 5 % HCl, нагреть до кипения и кипятить на закрытой электроплитке 20 минут.

Не охлаждая раствора, отфильтровать нерастворимый остаток через фильтр с белой лентой. Осадок промыть горячей HCl (3:100). В фильтрат прибавить 1 г NH_4Cl, нагреть почти до кипения и осадить аммиаком группу полуторных окислов в присутствии одной капли 0,2 % раствора индикатора метилового красного. Осадок гидроокисей отфильтровать, промыть горячим раствором 20%-ного NH_4NO_3, содержащим несколько капель аммиака. Фильтрат собрать в мерную колбу на 250 мл, охладить, довести дистиллированной водой до метки и перемешать.

Если требуется узнать содержание полуторных окислов, фильтр с осадком поместить во взвешенный платиновый тигель, высушить при температуре 60–70 °С и прокалить в муфельной печи в течение 20 мин.

Порядок определения процентного содержания кальция и магния в породе заключается в следующем.

Сначала определяют сумму кальция и магния титрованием трилоном Б в присутствии индикатора эриохром черного, а затем определяют один кальций тем же трилоном Б, но в присутствии индикатора кислотного хром темно-синего. Кислотный хром темно-синий в присутствии свободных ионов кальция имеет темно-красный цвет, а в отсутствии их – фиолетовый. Несмотря на то, что этот индикатор реагирует также с ионами магния, при pH = 12–13 образуется нерастворимый гидрат окиси магния, поэтому можно определять содержание кальция в присутствии магния при соответствующем pH раствора.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММЫ CaO + MgO

Из мерной колбы фильтрата после осаждения гидроокисей отобрать две аликвотные части по 25 мл: одну для определения суммы кальция и магния, другую – для определения кальция. Часть, отобранную для определения суммы кальция и магния, поместить в коническую колбу на 250 мл, разбавить дистиллированной водой до 100 мл, прилить 10 мл хлоридно-аммиачного буферного раствора (pH = 0), проверить pH раствора по универсальной бумаге, добавить

индикатор эриохром черный и титровать раствор трилоном Б 0,05н до перехода окраски от сине-красной в фиолетовую, а затем в неизменяющуюся синюю. Одновременно провести титрование дистиллированной воды (около 100 мл) при тех же условиях.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ CaO

Другую аликвотную часть в 25 мл поместить в коническую колбу на 250 мл, прилить до 100 мл дистиллированной воды, добавить 7–10 мл 20%-ного раствора NaOH и проверить pH по индикаторной бумаге (должно быть pH = 12–13). Добавить индикатор кислотный хром темно-синий и титровать раствором трилона Б 0,05н до перехода темно-красного цвета в фиолетовый.

Рассчитать количество миллилитров трилона Б, использованных на титрование кальция и магния раздельно. Тот же расчет произвести и для дистиллированной воды. Вычесть поправку на воду из данных по количеству миллилитров трилона Б, использованных на кальций и магний:

$$CaO = \frac{\text{мл трилона Б} \cdot T \cdot 100 \cdot \text{поправка на титр}}{\text{навеска породы (с учетом разбавления)}} \ [\%], \qquad (I.7)$$

$$MgO = \frac{\text{мл трилона Б} \cdot T \cdot 100 \cdot \text{поправка на титр}}{\text{навеска породы (с учетом разбавления)}} \ [\%], \qquad (I.8)$$

где T – реагент для осаждения железа.

Поправку на титр определяют, используя стандартные растворы $CaCl_2$ и $MgCl_2$.

Следует отметить, что при определении ионов кальция нами ранее применялся мурексид, но затем он был заменен на индикатор кислотный хром темно-синий, оказавшийся более чувствительным к происходящей реакции.

Кроме того, присутствие в растворе ионов железа препятствует определению кальция и магния. Для устранения влияния ионов железа обычно применяется специальный «маскирующий» реагент – триэтаноламин. В данном случае железо осаждается аммиаком. Осажденное железо можно определить количественно весовым способом. Удалив ионы железа, увеличивают точность количественного определения магния.

Сведения о количественном содержании кальцита и доломита в доломитизированных карбонатных породах имеют большое практическое значение, так как во многих спорных ситуациях содержание доломита оказывается тем основным показателем, который помогает объяснить и необычность фильтрационно-емкостных свойств карбонатной породы, и отклонения геофизических параметров от стандартного поведения. В связи с этим предложенный метод должен входить в обязательный комплекс петрофизических исследований, не исключая, конечно, возможные доработки и химически обоснованные усовершенствования новейших аппаратурных разработок.

§ 3. ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Гранулометрический состав горной породы – это относительное содержание в ней частиц различного размера. Определение количественного содержания в породе частиц с размерами, лежащими в ограниченных пределах, назы-

Таблица I.4

Классификация осадочных пород по фракционному составу

Размер фракции, мм	Зернистость	Название породы			
<0,001	Тонкодисперсные	Глины			
0,001–0,01	Крупнодисперсные				
		несцементированные	сцементированные		
0,01–0,05	Мелкозернистые	Алеврит	Алевролит		
0,05–0,1	Крупнозернистые				
0,1–0,25	Мелкозернистые	Песок	Песчаник		
0,25–0,5	Среднезернистые				
0,5–1,0	Крупнозернистые				
		окатанные		неокатанные	
		несцементированные	сцементированные	несцементированные	сцементированные
1–2,5	Мелкий	Гравий	Гравелит	Дресва	Дресвяник
2,5–5,0	Средний				
5–10	Крупный				
10–25	Мелкий	Галька	Конгломерат	Щебень	Брекчия
25–50	Средний				
50–100	Крупный				
100–1000	–	Валуны	Валунные конгломераты	–	–
1000	–	Глыбы	Глыбовые конгломераты	–	–

вают гранулометрическим или фракционным анализом. Сведения о фракционном составе пород необходимы при изучении генезиса осадочных пород, при подсчете запасов и составлении проектов разработки, а также при интерпретации материалов ГИС.

Гранулометрический анализ выполняется для терригенных нефтегазосодержащих пород, сложенных зернистыми и коллоидно-дисперсными глинистыми минералами, что и предопределило определение фракционного состава глинистой части седиментационным методом, а зернистой – ситовым.

При определении гранулометрического состава пород обычно выделяют достаточно широкие интервалы изменения размеров фракций, рекомендованные комиссией по осадочным породам АН СССР (1938) и относящиеся к десятичной системе классификации пород (табл. I.4):

– песчаную фракцию подразделяют – на крупную 0,5–1,0 мм, среднюю – 0,25–0,5 мм, мелкую 0,1–0,25 мм;

– алевритовую – на крупную 0,05–0,1 мм, мелкую 0,01–0,05 мм;

– глинистую – на крупную 0,05–0,01 мм, среднюю 0,001–0,005 мм и мелкую <0,001 мм.

Количественное содержание фракций определенного размера рассчитывают на массу исходной навески.

СИТОВОЙ МЕТОД

Проэкстрагированный и высушенный образец породы массой 30–40 г раздробляется на мелкие кусочки без повреждения отдельных зерен, переносится

без потерь в фарфоровый стакан и обрабатывается 10%-ным раствором соляной кислоты для удаления карбонатов и других растворимых солей; «закислять» не менее 7–8 ч, периодически перемешивая пробу стеклянной палочкой. Слить кислоту и уже бескарбонатную породу перевести в большую выпарительную чашку для дальнейшего раздробления пробы резиновым пестиком (или большой резиновой пробкой). Растирая и промывая водой сливать взвесь в пятилитровый баллон. В процессе промывания рекомендуется отстаивание пробы 10–15 мин.

После окончательного завершения дезгрегирования пробы перенести навеску в баллон, тщательно очистить чашку промывалкой. Для удаления глинистой фракции необходимо оставить раствор в баллоне в покое, а затем осторожно опустить резиновый шланг, заполненный водой, на глубину 10 см от верхнего уровня жидкости и слить суспензию или в другой баллон (для последующего изучения глинистой фракции), или в раковину. Для полного удаления глинистой фракции всю процедуру повторить, залив водой пробу в баллоне повторно.

Перенести пробу, состоящую из песчано-алевритовых фракций, в выпарительную чашку и, слив лишнюю воду, поставить на песчаную баню сушить. Аккуратно собрать пробу в бумажный пакетик и высушить при температуре 105 °С и рассеять на ситах. Удобно применять сита с размерами отверстий, совпадающих с принятой классификацией размеров фракций. Затем взвесить каждую фракцию, зафиксировав в журнале массу каждой фракции. Рассчитать процентное содержание каждой фракции в навеске по формуле

$$П_i = \frac{P_i}{P_c} \cdot 100\ \%, \qquad (I.9)$$

где P_i – масса фракции; P_c – масса исходной навески.

Содержание глинистой фракции (в %) с учетом карбонатности образца рассчитывается по формуле

$$C_{гл} = 100 - \sum П_i - C, \qquad (I.10)$$

где $\sum П_i$ – суммарный процент содержания фракций в образце, %; C – карбонатность образца, %.

СЕДИМЕНТАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ. ПИПЕТОЧНЫЙ МЕТОД

Разделение коллоидно-дисперсных частиц по фракциям основано на различной скорости осаждения частиц разного размера в вязкой жидкости. Расчет скорости свободного падения частиц породы в жидкости производят по формуле Стокса, принимая, что частицы имеют сферическую форму:

$$v = \frac{gd^2}{18\nu}\left(\frac{\rho_п}{\rho_ж} - 1\right), \qquad (I.11)$$

где v – скорость осаждения частицы, см/с; g – ускорение свободного падения, см/с^2; d – диаметр частицы, см; ν – кинематическая вязкость жидкости, см^2/с; $\rho_п$ – плотность твердой частицы, г/см^3; $\rho_ж$ – плотность жидкости, г/см^3.

Например: для частицы диаметром d = 0,05 см при t = 20 °С, $\nu_в$ = 1,004× $\times 10^{-2}$ см^2/с (по справочным данным), $\rho_п$ = 2,7 г/см^3 (плотность кварцевых зерен); $\rho_в$ = 0,998 г/см^3; g = 980,665 см/с^2

$$v = \frac{980{,}665 \times 25 \cdot 10^{-4} \times 1{,}705}{18 \times 1{,}004 \cdot 10^{-2}} = 0{,}23 \text{ см/с}.$$

Время t осаждения частиц определенного размера рассчитывают по формуле

$$t = h / v, \qquad (I.12)$$

где h – глубина погружения пипетки в сосуд (т.е. глубина отбора проб).

Время падения частиц из приведенного выше примера с $\rho_п$ = 2,7 г/см^3, диаметром d = 0,05 см, осаждающихся со скоростью v = 0,23 см/с до глубины погружения кончика пипетки h = 20 см, равно:

$$t = \frac{20}{0{,}23} = 87 \text{ с} = 1 \text{ мин } 27 \text{ с}.$$

Для ускоренного проведения расчетных операций необходимо составить соответствующую таблицу (табл. I.5).

При отборе определенного объема пробы с глубины h = 20 см, спустя некоторое время после перемешивания, в пипетку войдут частицы диаметром $d \le 0{,}005$ см, в то время как все частицы с $d > 0{,}005$ см будут уже ниже этого уровня.

Таблица I.5

Скорость v и время τ осаждения твердых частиц породы в воде

Диаметр частиц, см	Температура t, °С	Плотность частиц, г/см^3								
		2,5			2,6			2,7		
		v, см/с	t, с, мин, ч		v, см/с	t, с, мин, ч		v, см/с	t, с, мин, ч	
			h = 20 см	h = 10 см		h = 20 см	h = 10 см		h = 20 см	h = 10 см
0,005	20	0,20	1 мин 40 с	50 с	0,22	1 мин 31 с	45 с	0,23	1 мин 27 с	43 с
	30	0,26	1 мин 47 с	38 с	0,28	1 мин 12 с	36 с	0,29	1 мин 09 с	34 с
0,001	20	0,008	41 мин 40 с	20 мин 50 с	0,009	37 мин 2 с	18 мин 31 с	0,0092	34 мин 34 с	17 мин 17 с
	30	0,01	33 мин 20 с	16 мин 40 с	0,0110	30 мин 18 с	15 мин 9 с	0,0116	28 мин 44 с	14 мин 22 с
0,0005	20	0,0020	2 ч 46 мин 40 с	1 ч 23 мин 20 с	0,00217	2 ч 31 мин 31 с	1 ч 15 мин 45 с	0,0023	2 ч 25 мин 00 с	1 ч 12 мин 30 с
	30	0,0026	2 ч 81 мин 12 с	1 ч 04 мин 06 с	0,00276	2 ч 00 мин 45 с	1 ч 00 мин 22 с	0,00289	1 ч 54 мин 25 с	0 ч 57 мин 12 с
0,0001	20	0,000081	68 ч 20 мин 02 с	34 ч 10 мин 01 с	0,0000867	64 ч 4 мин 40 с	32 ч 2 мин 20 с	0,000092	60 ч 23 мин 20 с	30 ч 11 мин 40 с
	30	0,0001	55 ч 33 мин 20 с	27 ч 46 мин 10 с	0,000110	50 ч 30 мин 10 с	25 ч 15 мин 05 с	0,000116	47 ч 25 мин 33 с	23 ч 42 мин 46 с

Пробу помещают в фарфоровый прокалиброванный тигель известной массы, выпаривают и определяют массу сухой фракции. Процентное содержание в породе фракций с определенными размерами зерен рассчитывают по формуле

$$N = \frac{PV}{P_1 V_1}, \qquad (I.13)$$

где P – масса сухой пробы в пипетке, г; P_1 – масса исходного образца породы, г; V – объем воды в сосуде (цилиндре), см^3; V_1 – объем суспензии в пипетке, см^3.

Определение процентного содержания растворимых солей производится обработкой навески породы соляной кислотой. Определение гранулометрического состава коллоидно-дисперсных частиц породы седиментационным методом можно производить в пересчете на породу, не содержащую растворимые соли.

В основе изложенного метода определения гранулометрического состава горных пород лежат рекомендации исследователей [72, 76, 99], а также учтен опыт методических работ по изучению минералогии глин Западной Сибири [446–448, 308].

Нельзя переоценить практическое значение выполнения гранулометрического анализа терригенных пород. Поэтому, несмотря на «ручной» способ его выполнения, он продолжает занимать свое особое место в перечне стандартных петрофизических анализов. В связи с этим здесь уместно напомнить, что несмотря на трудоемкость анализа, его данные до настоящего времени широко используются не только для построения литологической колонки, но и для изучения истории геологического развития данного нефтегазоносного региона и, в частности, для выяснения генезиса формирования седиментационных циклов.

Для решения этой задачи ранее, как известно, использовались фациально-циклический или фациально-тектонический методы. В настоящее время широко применяется более прогрессивный, системно-структурный подход, в основе которого лежит принцип субординации, согласно которому организация материи подчиняется закону иерархии. Иными словами, отдельные объекты материи распределены по своим, только им присущим уровням организации, при которой высший уровень выводится из низшего[1].

Такой подход требует, чтобы исходной позицией исследования было выяснение, не из чего состоит объект, а частью чего он является. Отсюда следует, что сначала необходимо изучить вещественный состав, внутреннюю и внешнюю структуру геологического тела, выяснить породно-слоевые ассоциации (циклы), а уж потом переходить к выводам о процессе и различном генезисе их формирования.

Изложенный метод определения гранулометрического состава горных пород общепринят и фактически долгое время являлся стандартом.

В настоящее время в современных петрофизических лабораториях для анализа гранулометрического состава породы дополнительно используется лазерный анализатор размеров частиц суспензий, эмульсий и сухого вещества. Лазерный анализатор использует метод рассеяния света и позволяет увеличить количество определений в несколько раз. Недостатком является малая размерность пробы (2 г), которая берется для анализа, т.е. такая проба может быть не представительной даже для определенного образца породы. Тогда подтвердить

[1]Карагодин Ю.Н. Основа понятийно-терминологической базы сейсмолитмологии (методологический аспект). – Новосибирск, 1985. – 26 с.

представительность можно только статистическим способом. Кроме того, если породу слагают, например, и гравийные зерна, то лазерный анализатор не применим.

Таким образом, несмотря на известную архаичность, ситовой метод еще будет применяться в лабораторной практике определенное время, до момента повсеместного внедрения более прогрессивного научно-технического варианта изучения фракционного состава горной породы.

§ 4. ГЛИНИСТОСТЬ

Применяя понятие «глинистость», исследователи имеют в виду количественное (весовое или объемное) содержание в горной породе высокодисперсной компоненты с диаметром частиц <0,01 мм. Согласно классификации осадочных пород по фракционному составу [316], фракция с указанным размером зерен отнесена к глинистой, с подразделением на крупнопелитовую (0,001–0,01 мм) и тонкодисперсную (<0,001 мм).

Весовая глинистость $C_{гл}$ рассчитывается по данным суммарного процентного весового содержания всех фракций в образце породы за вычетом карбонатности.

Объемная глинистость $K_{гл}$ (в %) рассчитывается по формуле

$$K_{гл} = \frac{V_{гл}}{V_{обр}}, \qquad (I.14)$$

где $V_{гл} = P_{гл} / \gamma_{м\ гл}$; $\gamma_{м\ гл}$ – минералогическая плотность глинистой фракции.

При интерпретации материалов геофизических исследований скважин широко используется понятие относительной глинистости. Б.Ю. Вендельштейн [62] показал, что способность пород отдавать содержащийся в порах флюид определяется не весовой, а относительной глинистостью η, характеризующей содержание глинистого материала в объеме порового пространства и связанной с величинами $C_{гл}$ и $K_{гл}$ следующим соотношением:

$$\eta = \frac{C_{гл} \cdot (1 - K_{п\ о})}{C_{гл} \cdot (1 - K_{п\ о}) + K_{п\ о}} = \frac{K_{гл}}{K_{гл} + K_{п\ о}}, \qquad (I.15)$$

где $C_{гл} \cdot (1 - K_{п\ о})$ – объемная глинистость, т.е. объем, занимаемый минеральной частью глинистого материала; $K_{п\ о}$ – открытая пористость.

Тесная функциональная связь между пористостью $K_{п\ о}$ и глинистостью $C_{гл}$ отсутствует. В то же время отмечено, что разброс экспериментальных точек на зависимости $K_п = f(\eta)$ значительно снижается, что объясняется включением объемной глинистости в общую пористость скелета породы $K_{п\ ск}$:

$$K_{п\ ск} = K_{п\ о} + K_{гл}, \qquad (I.16)$$

где $K_{гл}$ – минеральная часть глинистого материала.

Видно, что чем больше величина $K_{гл}$, тем более высокой становится величина $K_{п\ ск}$, т.е. высокое значение $K_{п\ ск}$ может иметь и неколлектор.

При увеличении глинистости зерна породы все более разобщаются, так как глинистый материал заполняет свободное пространство между ними, что приводит к резкому снижению проницаемости $K_{пр}$ и появлению тенденции к уменьшению пористости $K_п$.

Таким образом, формула (I.16) не учитывает сути взаимосвязи между пористостью и глинистостью породы, так как в явном виде не учитывается эффективный объем порового пространства, который занимают свободные вода и нефть.

Величина $K_{п}$ состоит из $K_{п\ эф}$, равной отношению объема свободной воды и нефти к объему образца (эффективного объема), и неэффективной части порового пространства – пористости глинистой компоненты $K_{п\ гл}$:

$$K_{п} = K_{п\ эф} + K_{п\ гл}. \qquad (I.17)$$

Оценить $K_{п\ гл}$ с достаточной для практики точностью можно, располагая данными гранулометрического анализа и минералогической плотности глинистой и скелетной компонентов породы по формуле

$$K_{п\ гл} = \frac{K_{п} \cdot P_{гл} / \gamma_{м\ гл}}{P_{ск} / \gamma_{м\ ск} + P_{гл} / \gamma_{м\ гл}}, \qquad (I.18)$$

где $P_{гл}$, $P_{ск}$ – весовое содержание соответствующих компонент.

Замечено, что по мере увеличения весовой глинистости $C_{гл}$ закономерно возрастает величина η, а значение поправки на $K_{п\ гл}$ увеличивается в логарифмическом масштабе. Величина $K_{п\ гл}$ уменьшается с глубиной в соответствии с законом нормального уплотнения глин.

Многие расчеты, связанные с интерпретацией геофизических материалов, основываются на учете глинистости (так называемая «поправка за глинистость»). Эта поправка касается глинистого материала, служащего или цементом в поровом пространстве горной породы, или породообразующим элементом. Различают поровый, пленочный и базальный типы цементирующего материала (рис. I.2). Типы распределения глинистого материала в породе подразделяются на дисперсный, слоистый и структурный.

При гранулометрическом анализе пород в глинистую фракцию попадает в основном только дисперсная (или рассеянная) и частично слоистая, т.е. та часть, которую удалось отделить от более уплотненной слоистой глины.

Структурная глинистость, представленная в породе в виде отдельных плотных включений (частичек), как правило, попадает в алевритовую фракцию, обуславливая отмеченную многими исследователями физико-химическую активность последней. Структурная глинистость – это мелкие кусочки плотной глинистой породы, широко распространенной среди осадочных пород.

Отложения глинистых пород могут составлять значительную мощность и играть роль покрышек и оснований для продуктивных отложений.

Минеральный состав, кристалло-химическое строение и физико-химические свойства глин определяются особенностями литогенеза, стадиями и условиями его протекания.

Различаются пять стадий уплотнения глин [349, 350]:

– стадия слабого уплотнения глинистого ила с пористостью $K_{п} > 45$ % – вода вытесняется свободно до соприкосновения минеральных частиц друг с другом;

– стадия затрудненного уплотнения с $K_{п} = 45–35$ % – происходит перегруппировка зерен, сопровождающаяся более тесной их упаковкой;

– стадия формирования уплотненных глин, $K_{п} = 35–10$ %;

– стадия образования аргиллитоподобных структур, $K_{п} = 10–8$ %;

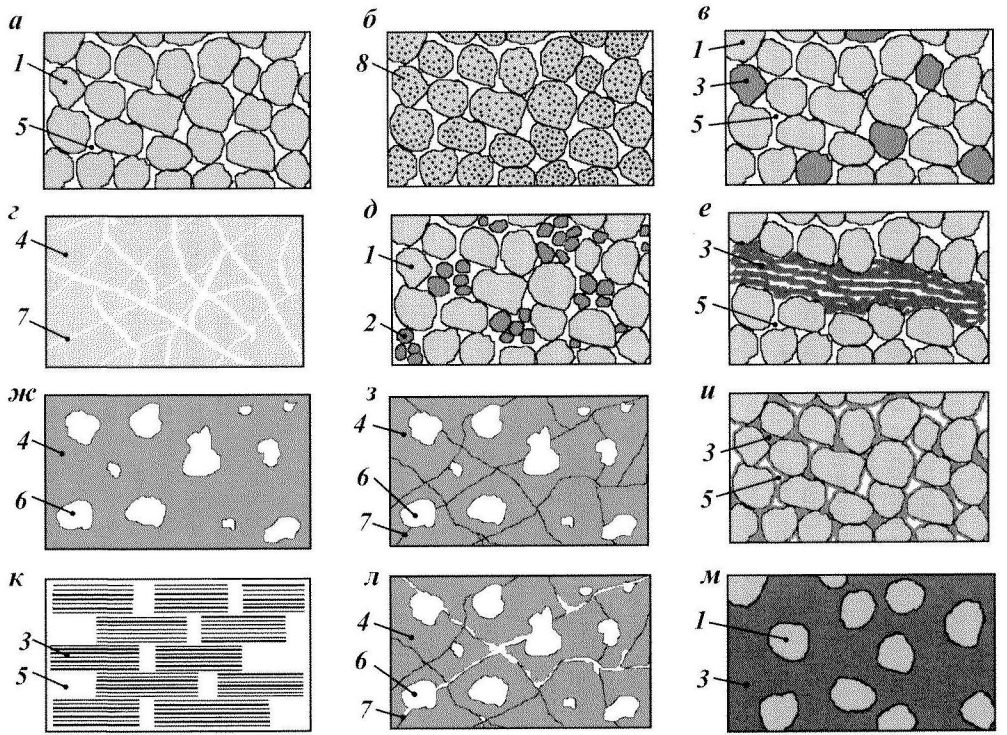


Рис. I.2. Схематическое изображение твердой части и пустотного пространства в терригенных и карбонатных породах.
Тип коллектора: поровый (*а, б, в, д*), трещинный (*г*), каверновый (*ж*), литоватый (*к*); тип пористости: по генезису – первичная (*а, б, д*), вторичная (*г, ж, д, л*); по отсортированности зерен – отсортированная (*а, б, в*), неотсортированная (*д*); тип распределения глинистого материала: структурный (*в*), слоистый (*е*), дисперсный (*и*); тип цемента: пленочно-поровый (*и*), базальный (*м*); *1* – зерна песчаные; *2* – зерна алевритовые; *3* – глинистый материал; *4* – карбонатный материал; *5* – пора; *6* – каверна; *7* – трещина; *8* – пористая матрица

– стадия переуплотнения, характерная для глин, залегающих на больших глубинах: аргиллиты и аргиллитоподобные сланцы характеризуются раковистым изломом, поверхностями скольжения и микротрещинами.

Глинистые породы на всех стадиях процесса уплотнения, как правило, являются причиной различных осложнений при бурении скважин. Поэтому изучение физических и физико-химических свойств глинистых пород выделилось в отдельное направление научных исследований в области бурения и освоения скважин [332].

В связи с тем, что нефть и газ приурочены к разным стратиграфическим подразделениям и глубинам, т.е. к отложениям, находящимся на разных стадиях постседиментационного преобразования горных пород, всестороннее изучение глинистости приобрело большое практическое значение при решении многих проблем нефтегазовой геологии и нефтепромыслового дела: при расчленении и корреляции разрезов, оценке коллекторских и экранирующих свойств пород, при бурении и интерпретации материалов геофизических исследований скважин, а также при разработке залежей нефти и газа и интенсификации их добычи [543].

Основной минералогической составляющей глинистого цемента являются глинистые минералы (монтмориллонит, гидрослюда, каолинит, смешанослойные образования). Например, от количественного содержания монтмориллонита и смешанослойных образований и степени уплотнения глин зависит характер осложнений при проводке скважин.

В составе глинистого цемента в небольших количествах могут содержаться и неглинистые минералы (кварц, полевой шпат, слюда и др.). Однако, как отмечено в работах [232, 233, 266 и др.], существует различие между глинистыми минералами и минералами глин.

Такие минералы, как хлориты, слюды, аморфные окислы кремнезема и железа нельзя описывать как глинистые минералы, так как последние являются слоистыми силикатами. Существующие ранее представления о том, что глинистые минералы являются показателями геохимической среды осадкообразования были подвергнуты сомнениям результатами других исследований, утверждавшими, что глинистые минералы отражают литологический состав пород областей сноса, разрушение которых и последующая их механическая седиментация засвидетельствованы в современном составе осадочных пород. Глинистая фракция горной породы может отличаться от глины (сцементированной горной породы) не только минералогическим, но и химическим составом и кристаллическим строением вещества.

Большинство исследователей разделяют точку зрения Н.М. Страхова [415] о том, что накопление осадочных пород происходило под влиянием механической седиментации вещества тех горизонтов, которые разрушались при выветривании магматических пород, и именно они сформировали взвешенный материал водных бассейнов.

Но вопрос о том, насколько сильно изменились в процессе диагенеза и эпигенеза попавшие в водный бассейн глинистые минералы, все еще какое-то время оставался дискуссионным. По мнению автора [232], «"материнские" глинистые минералы существенно не изменяются и причиной их изменения является только метаморфизм». Это мнение основано на главном принципе термодинамики: любая система стремится к достижению минимального уровня энергии.

Подавляющее большинство процессов, связанных с разложением магматических минералов, характеризуются упрощением сложных молекул (например,

полевых шпатов, созданных в зоне магмы). Магматические минералы, попав в зону осадкообразования с иными термодинамическими условиями, преобразуются в ряд устойчивых новых минералов, среди которых основное место принадлежит глинистым минералам. Преобразование магматических минералов связано с разрушением решетки минералов и созданием новой решетки глинистого минерала из отдельных блоков материнской решетки. Это аллотигенные минералы.

Однако наиболее убедительными в разрешении вопроса о генезисе и характере изменений магматических глинистых минералов являются, на наш взгляд, исследования С.Г. Саркисяна и Д.Д. Котельникова [399], которые провели анализ перечисленных выше нефтепромысловых проблем с единых теоретических позиций.

Предложенная теория охватывает процесс образования глинистых минералов с позиций общей теории их эволюции на всех последовательно повторяющихся циклах процесса осадконакопления, начиная с гипергенеза и заканчивая метаморфизмом (гипергенез, мотогенез, седиментогенез, диагенез, катагенез, метаморфизм).

Рассматривается образование глинистых минералов на континенте, изменение их в процессе накопления в бассейнах различного типа, а также в процессе литификации осадков и постседиментационного преобразования сформировавшихся из них пород.

Основная суть указанной теории заключается в следующем. Большинство глинистых минералов образуется на континенте в корах выветривания и почвах [359]. В зоне гипергенеза, т.е. в условиях жаркого климата, происходит интенсивное разложение неустойчивых первичных материалов за счет выноса подвижных катионов и возникновения минералов слоистого типа, в структуре которых трехвалентные катионы занимают октаэдрические позиции только на 2/3 всех возможных позиций, т.е. по диоктаэдрическому мотиву, – это каолинит, гидрослюды, обогащенные Fe^{3+} монтмориллониты, смешанослойные образования и другие промежуточные формы.

Триоктаэдрические минералы слоистого типа, характерной особенностью которых является замещение всех позиций в октаэдрических сетках структуры, содержатся в основных породах и сохраняются не по всему профилю коры выветривания. Это серпентины, шамозиты, обогащенные железом и магнием, вермикулит, хлориты и др. К ним же частично относится палыгорскит.

«В процессе денудации (обнажения) кор выветривания и при переносе сформировавшихся из них продуктов происходит расщепление микроблоков глинистых минералов (параллельно базисной плоскости) и их механическое измельчение» [399].

За счет выноса катионов из межслоевых промежутков кристаллической решетки диоктаэдрических и триоктаэдрических минералов появляются вакансии, которые заполняются молекулами воды, что приводит к деградации этих минералов. При этом триоктаэдрические минералы могут преобразоваться в диоктаэдрические или даже полностью потерять свою структуру. В таком состоянии аллотигенные минералы поступают в конечные водоемы стока (озера, моря и океаны).

Дальнейшее направление кристаллохимического изменения глинистых минералов и их распределение зависит в основном от минерализации водоемов: во внутриконтинентальных (пресных) водоемах типы глинистых минералов практически не изменяются, а распределение подчиняется законам механического

дифференцирования, связанного с размерами микроблоков и микроагрегатов этих минералов. В условиях морского водоема седиментация, степень и направление изменения глинистого материала зависят уже от состава и минерализации воды, зависящей в свою очередь от расположения участка морского бассейна: прибрежные опресненные участки, например, внутренняя часть шельфа; изолированные опресненные участки лагунного типа или изолированные осолоненные лагуны.

Высокая минерализация морской воды способствует интенсивной коагуляции поступающего глинистого материала. Дальнейшее распределение глинистого материала по отношению к береговой линии зависит от устойчивости к агрегированию: сначала осаждается каолинит, затем монтмориллонит; гидрослюда выносится во внутренние зоны бассейна. Так как в морской воде содержатся те же катионы, что и в структуре глинистых минералов, то возможно протекание процессов адсорбции и заполнения вакансий в структуре последних катионами окружающего электролита. Если в водном растворе присутствуют ионы Mg^{2+} и K^{+}, то уже на стадии седиментогенеза начинается формирование или триоктаэдрических минералов двух- (шамозит) и четырехэтажного (хлорит) типа, или диоктаэдрических минералов трехэтажного типа (от монтмориллонита до гидрослюды, в том числе монтмориллонит-гидрослюдистые смешанослойные образования).

Если морская среда характеризуется более высоким содержанием Mg^{2+}, что свойственно изолированным лагунам и в условиях засушливого (аридного) климата, то начиная со стадии седиментогенеза и раннего диогенеза происходит аутигенное образование таких минералов, как палыгорскит.

По мере превращения мощных толщ осадков в породы и погружения их на большие глубины с различными термобарическими условиями аллотигенные глинистые минералы (за счет процессов интенсивной дегидратации, сопровождающейся закреплением иона K^{+} и других катионов в межслоевых промежутках кристаллической решетки) преобразуются. Эти преобразования являются необратимыми. В зависимости от степени их преобразований осадочный разрез земной коры разделяют на четыре части. Глинистые минералы сохраняются только в пределах трех верхних частей: верхней, средней и нижней зонах. В самой нижней части осадочного чехла (т.е. в зоне метагенеза) глинистые минералы не сохраняются. Здесь слоистые силикаты представлены в основном серицитом и хорошо окристаллизованным хлоритом, что характерно для метаморфизованных пород.

В верхней зоне процесс осадкообразования еще не прошел стадию диагенетических изменений. Из глинистых разностей происходит интенсивное отжатие седиментационных вод вплоть до тончайших ее слоев в межпакетных промежутках трехэтажных структур. В связи с низкими для этого периода седиментации термобарическими показателями процессы аутигенного образования глинистых минералов, характеризующихся слоистой структурой диоктаэдрического типа, в них практически не протекают.

К средней зоне отнесены породы, глинистые минералы которых претерпевают аутигенное преобразование: триоктаэдрическая структура кристаллической решетки превращается в слоистую структуру диоктаэдрического типа. Эта зона характеризуется устойчивой сохранностью аллотигенного монтмориллонита вулканогенного происхождения, а также наличием смешанослойных образований, связанных с деградацией гидрослюд, содержащих более 40 % разбухающих пакетов.

По степени постседиментационных изменений эти отложения находятся на

стадии раннего катагенеза. Главной особенностью этой зоны является максимальное развитие процесса аутигенного образования различных глинистых минералов преимущественно в алевритовых породах. Малая подвижность высоко минерализованных растворов способствует кристаллизации из содержащихся в них компонентов новообразованных слоистых силикатов.

В песчаниках, обладающих большей проницаемостью, минеральный состав фильтруемых вод может неоднократно изменяться, что отражается на составе и структуре образующихся минералов, которые могут резко отличаться от аллотигенных и аутигенных глинистых минералов, типичных для этой зоны уплотненных глин и алевролитов.

В нижней зоне (стадия позднего катагенеза) завершаются процессы аутигенного образования глинистых минералов в алевролитах и интенсивной цементации песчаных пород. Исчезает основная масса вулканогенного монтмориллонита в породах и происходит переход его в монтмориллонит-гидрослюдистые смешанослойные образования, но с меньшим количеством разбухающих разностей. В аргиллитах этой зоны отмечается фиксация межслоевых катионов, т.е. значительно снижается способность к набуханию.

Столь детальное изложение теории генезиса глинистых минералов в процессе осадкообразования оправдывается тем, что именно глинистые минералы, составляющие значительную часть количественного содержания общей глинистости, являются единственной активной компонентой горной породы, взаимодействующей с водой, фильтратом бурового раствора, поверхностно-активными добавками и т.д., то есть с любым веществом, выбранным для воздействия на пласт.

Доказанное многочисленными экспериментальными исследованиями значительное влияние глинистых минералов на коллекторские свойства песчано-алевритовых пород обязывает учитывать следующие факторы: количественное содержание глинистого цемента, состав глинистых минералов, тип цементации и характер распределения глинистого материала, характер укладки глинистых микроагрегатов аллотигенных и аутигенных минералов [283].

При изучении влияния глинистых минералов на емкостные и фильтрационные свойства пород необходимо учитывать, по возможности, все показатели, определяющие физико-химические особенности глинистых минералов (структуру, состав, емкость катионного обмена и состав последнего). Именно поэтому в данной работе основное внимание уделено наиболее точным, на наш взгляд, методам изучения влияния глинистых минералов на физические и геофизические параметры, необходимые для обеспечения разрешения многих проблем нефтепромысловой геологии и геофизики.

Начало второго раздела книги посвящено еще более детальному рассмотрению состава и структуры основных глинистых минералов. При последующем изложении материала в том или ином аспекте явно или «подспудно» обсуждается влияние глинистого материала на экспериментально определяемые свойства глинистых горных пород.

Глава 3
МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛОТНОСТНЫХ И ЕМКОСТНЫХ СВОЙСТВ ГОРНЫХ ПОРОД

§ 1. ОБЪЕМНАЯ И МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ ПЛОТНОСТИ ГОРНЫХ ПОРОД

Плотность горных пород определяют на образцах керна, отобранного при бурении скважин с соблюдением вышеописанных требований об оптимальном его отборе и герметизации, применяя метод гидростатического взвешивания. Плотность δ горных пород зависит от их массы m и объема V и состоит из массы и объемов твердой ($m_т$, $V_т$), жидкой ($m_ж$, $V_ж$) и газовой ($m_г$, $V_г$) фаз:

$$\delta = \frac{m}{V} = \frac{m_т + m_ж + m_г}{V_т + V_ж + V_г}. \qquad (I.19)$$

Плотность породы равна ее удельному весу только на широте 45° на уровне моря, т.е. при условиях, для которых эталон единицы массы (кг/м^3) равен эталону единицы веса (Н/м^3) [361].

Различие между плотностью и удельным весом горных пород в средних широтах при повышении рельефа на 1–2 км составляет около 0,2 % и не превышает 0,005 г/см^3. В связи с небольшим различием между этими величинами при определении массы образца используют весы, принимая значения веса за значение массы. Объем образца определяют гидростатическим взвешиванием в жидкости (по закону Архимеда).

Плотность образцов горных пород зависит от их пористости.

Плотность образцов магматических, метаморфических и интенсивно литифицированных осадочных пород (в г/см^3), имеющих пористость менее 3 %, определяют путем взвешивания в воздухе и в жидкости и рассчитывают по формуле

$$\delta = \frac{m}{m - m_1}, \qquad (I.20)$$

где m – масса образца в воздухе, численно равная весу; m_1 – масса образца в воде.

При более высокой пористости, характерной для нефтеводогазонасыщенных пород, определяется так называемая объемная плотность (в г/см^3), рассчитываемая по формуле

$$\delta_п = \frac{m \cdot \delta_ж}{m_1 - m_2}, \qquad (I.21)$$

где m – масса сухого образца в воздухе, г; m_1 – масса образца, насыщенного рабочей жидкостью, в воздухе, г; m_2 – масса образца, насыщенного жидкостью и взвешенного в ней, г; $\delta_ж$ – плотность насыщающей жидкости, г/см^3.

По формуле (1.21) рассчитывается объемная плотность пород, не содержащих изолированных пустотных каналов. В отличие от объемной плотности пород, содержащих и открытые, и изолированные пустоты, эту плотность называют кажущейся объемной плотностью пород.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЪЕМНОЙ ПЛОТНОСТИ НЕФТЕВОДОГАЗОНАСЫЩЕННЫХ ПОРОД

Образец породы, содержащий и открытые, и изолированные пустоты, необходимо проэкстрагировать, высушить до постоянного веса, и погрузить на 2–3 секунды в расплавленный (до температуры 60–65 °С) парафин для покрытия образца тонким слоем парафина. Вздутия, образовавшиеся на поверхности образца за счет оставшихся пузырьков воздуха, проколоть нагретой иглой и сгладить всю поверхность. Запарафинированный образец взвесить сначала в воздухе, а затем в дистиллированной воде. Для проверки герметичности парафиновой пленки взвешивание в воде необходимо повторить. При изменении массы более чем на 0,005 г результаты определения классифицируются как неправильные.

Объемная плотность образца породы рассчитывается по формуле

$$\delta_0 = \frac{m_1 \cdot \delta_в \cdot \delta_{пар}}{(m_2 - m_3) \cdot \delta_{пар} - (m_2 - m_1) \cdot \delta_в}, \qquad (I.22)$$

где m_1 – масса сухого образца, г; m_2 – масса сухого образца с парафиновой пленкой, г; m_3 – масса сухого образца с парафиновой пленкой в воде, г; $\delta_{пар}$ – плотность парафина, г/см^3; $\delta_в$ – плотность воды, г/см^3.

Парафинирование образца производится техническим очищенным парафином с плотностью 0,9 г/см^3 или медицинским парафином с указанной плотностью.

Определение объемной плотности производят 2 раза и вычисляют среднее значение. Расхождение между повторными определениями не должно превышать 0,03 г/см^3. При необходимости определения плотности соли и глин образцы насыщают очищенным керосином, плотность которого определяется пикнометрически.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЙ ПЛОТНОСТИ ГОРНЫХ ПОРОД

Минералогическую плотность пород определяют, измеряя массу и объем ее породообразующих минералов пикнометрическим методом. Образец породы, проэкстрагированный и высушенный, массой 100–200 г, измельчается в фарфоровой ступке фарфоровым пестиком. Размельченная порода просеивается через сито с отверстиями диаметром ≈1 мм и хранится в бюксах.

Химически чистые пикнометры, емкостью не более 50 мл, высушить при температуре +105 °С, остудить в эксикаторе над хлористым кальцием и взвесить.

Прокипятить дистиллированную воду, предназначенную для заполнения пикнометров, в течение 1 часа и хранить в эксикаторе над хлористым кальцием.

Подготовленную пробу измельченной породы (диаметр зерен ≈1 мм) в количестве 15–20 г взвесить на кусочке кальки и очень осторожно всыпать в сухой маркированный пикнометр и взвесить; довести навеску до постоянной массы сушкой при температуре не выше 105 °С и периодическим взвешиванием. Добившись постоянного веса пикнометра залить измельченную породу в пикнометре подготовленной рабочей жидкостью на 3/4 объема пикнометра, после чего удалить воздух вакуумированием. Затем долить рабочую жидкость в пикнометр с породой до метки и определить общую массу: пикнометра, породы и жидкости.

Пикнометр освободить от содержимого, тщательно вымыть, просушить, остудить в эксикаторе с хлористым кальцием и снова взвесить, чтобы проконтролировать постоянство массы сухого пикнометра.

Минералогическая плотность породы рассчитывается по формуле

$$\delta_м = \frac{(m_1 - m_0) \cdot \delta_ж}{(m_3 - m_0) - (m_2 - m_1) \cdot \delta_{пар}}, \qquad (I.23)$$

где m_0 – масса сухого пикнометра, г; m_1 – масса пикнометра с измельченной сухой породой, г; m_2 – масса пикнометра с породой и рабочей жидкостью, г; m_3 – масса пикнометра с рабочей жидкостью, г; $m_3 - m_0$ – масса жидкости в заполненном пикнометре, г; $m_2 - m_1$ – масса жидкости в пикнометре с породой, г; $[(m_3 - m_0) - (m_2 - m_1)]$ – масса жидкости в объеме, равном объему породы, г.

При определении минералогической плотности пород, содержащих водорастворимые соли, набухающие в воде глины, а также карбонатные породы, необходимо применять в качестве рабочей жидкости очищенный серной кислотой керосин, плотность которого определяется пикнометрически.

Способ очистки керосина

Долголетняя практика лабораторных работ, посвященных изучению коллекторских, физических и физико-химических свойств нефтесодержащих пород, показала, что значительная часть экспериментальных исследований связана с необходимостью и целесообразностью использования в опытах с породой такой углеводородной жидкости, как керосин, которому специальной очисткой можно придать свойства почти идеальной неполярной жидкости. Очистка керосина с помощью адсорбционной колонки, содержащей сухой селикагель, оказывается недостаточной.

Порядок работы

В сухой стеклянный баллон емкостью более 7 л налить 5 л осветительного керосина и добавить 0,5 л концентрированной серной кислоты, плотно закрыть пробкой, через которую проходит электромеханическая мешалка и шланг. Включив электродвигатель мешалки, взбалтывать раствор керосина и серной кислоты в течение 5–6 мин. Отключив мешалку, дать возможность образоваться тяжелому осадку черного цвета, состоящему из кислоты и тяжелых углеводородов. Опустив шланг (полиэтиленовую трубку) на дно баллона, с помощью сифона слить этот осадок в двухлитровый баллон. Влить в баллон с керосином еще 0,5 л серной кислоты и процедуру повторить, слив осадок во второй раз.

Для отмывки керосина от серной кислоты приготовить насыщенный 30%-ный раствор КОН и влить в баллон 0,5 л этого раствора. Взболтать смесь 5–6 мин, слить осадок с помощью сифона. Процедуру повторить еще раз.

Второй слив проверить на наличие кислоты, капнув метилоранж. Если раствор покраснеет, то добавить в керосин еще 0,5 л КОН, повторить процедуру взбалтывания и слива.

Освободить смесь от щелочи, промыв ее дистиллированной водой по описанной схеме 2 раза.

Последний слив проверить на наличие щелочи, капнув фенолфталеин. Если слив приобретает фиолетовый оттенок, необходимо промыть еще раз дистиллированной водой. Для сушки керосина от воды необходимо всыпать в бал-

лон хлористый кальций, взболтать и оставить в покое на сутки. Затем керосин тщательно отфильтровать в чистый баллон и определить плотность. Керосин должен быть прозрачным, как вода.

При работе с кислотой и щелочью необходимо пользоваться резиновыми фартуком и перчатками. Соблюдать осторожность при сливании осадка из баллона. Необходимо организовать экологически безопасное захоронение осадка.

§ 2. ПОРИСТОСТЬ: ОБЩАЯ, ОТКРЫТАЯ, ЭФФЕКТИВНАЯ И ДИНАМИЧЕСКАЯ

Оценка нефтяного и газового пласта как коллектора производится на основании изучения объема пустотного пространства слагающих пород или пористости.

Различают *пористость общую (или абсолютную), открытую и эффективную*. Об объеме всех пустот в породе судят по их общей $K_{п\ общ}$ пористости, являющейся отношением всего объема пустотного пространства (порового, кавернового, трещинного) к объему породы. Величина *общей пористости* $K_{п\ общ}$ (в %) рассчитывается по формуле

$$K_{п\ общ} = \left(1 - \frac{\delta_п}{\delta_м}\right) \cdot 100, \qquad (I.24)$$

где $\delta_п$ – объемная плотность породы, г/см^3; $\delta_м$ – минералогическая плотность породы, г/см^3.

В расчетах, связанных с подсчетом запасов, а также при составлении проектов разработки обычно применяется величина пористости, полученная насыщением породы жидкостью, хорошо смачивающей поверхность, или открытая пористость.

Определение *открытой пористости* в лабораторных условиях производится с достаточной точностью. В пяти лабораториях США [539] были произведены сравнительные измерения пористости различными методами. Получено, что максимальное отклонение от среднего значения не превышало ±1 %. Исследования, проведенные во ВНИИгазе [244], подтвердили, что пористость различных типов пород-коллекторов можно определять разными методами при условии, если будут выполнены основные требования к обеспечению полноты насыщения породы под вакуумом. В связи с тем, что существует опасность недонасыщения породы жидкостью, был принят отраслевой стандарт: «Нефть. Метод лабораторного определения пористости углеводородсодержащих пород» (ОСТ 39-181–85), введенный приказом Министерства нефтяной промышленности СССР от 15.03.1985 г., № 152, с 01.01.1986 г.

Кроме указанного стандарта, был введен государственный стандарт СССР: «Породы горные. Общие требования к отбору и подготовке проб для определения коллекторских свойств пород», ГОСТ 264 500–85. Постановлением Государственного Комитета СССР по стандартам от 27 февраля 1985 г. № 424 срок действия установлен с 01.07.1986 до 01.07.1991 г.

Указанные стандарты распространялись на горные породы, насыщенные в природных условиях нефтью, газом или водой, пустотное пространство которых представлено порами и поровыми каналами в естественных консолидированных породах.

Здесь нет необходимости воспроизводить текст стандарта, им необходимо пользоваться в ежедневной практике петрофизических лабораторий.

Основное требование методики – обеспечение наиболее полного насыщения моделью пластовой воды путем раздельного вакуумирования сухих образцов и насыщающей жидкости в течение 2-х часов, затем столько же вакуумировать только сухие образцы, после чего в течение не менее 30 минут осторожно, не прекращая вакуумирования, перепустить рабочую жидкость сначала на дно вакуумного эксикатора, а затем подвести уровень насыщающей жидкости к нижним торцам образцов, допустив погружение последних не более чем на 0,3–0,5 см и обеспечивая таким образом медленную капиллярную пропитку смачивающей жидкостью под вакуумом.

В течение всего процесса капиллярной пропитки необходимо следить, чтобы нижние торцы образцов не потеряли контакта с насыщающей жидкостью и чтобы верхний уровень жидкости перемещался по высоте образца достаточно медленно.

После окончания капиллярной пропитки поднять уровень жидкости в эксикаторе с образцами на 2–3 см над поверхностью образцов, а затем продолжить вакуумирование в течение еще 30 мин.

После прекращения вакуумирования рекомендуется резко сбросить вакуум, создав дополнительный перепад давления в системе, способствуя донасыщению. При насыщении образцов малопроницаемых пород ($K_{пр} < 1{,}02 \times \times 10^{-3}$ мкм^2 = 1 мД) необходимо увеличить как время вакуумирования сухих образцов, так и время капиллярной пропитки до 60 мин.

Открытая пористость образцов (в %) рассчитывается по формуле

$$K_{п\,о} = \left(\frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \right) \cdot 100, \qquad (I.25)$$

где $K_{п\,о}$ – пористость открытая, %; m_1 – масса сухого образца в воздухе, г; m_2 – масса образца, насыщенного рабочей жидкостью и взвешенного в этой же жидкости, г; m_3 – масса образца, насыщенного рабочей жидкостью и взвешенного в воздухе, г.

При работе с малоемкими породами (аргиллитами, туфами, известняками и др.) вследствие их недонасыщения при вакуумировании были обнаружены ошибки в значениях $K_{п\,о}$, определяемых по стандартной методике [376]. В связи с этим «была разработана следующая схема насыщения триасовых пород керосином:

– вакуумирование в течение 8 часов;

– трехсуточное выдерживание образцов в керосине при атмосферном давлении;

– двухчасовое донасыщение при давлении 1,96 МПа.

Отличия от стандартной методики заключаются в увеличении продолжительности второго этапа и введении нового (третьего) этапа». Этот опыт работы с низкопористыми породами рекомендуется позаимствовать в случае необходимости.

При определении истинных значений пористости и водонасыщенности пород, содержащих значительное количество глинистого цемента преимущественно монтмориллонитового состава, в работе [287] рекомендуется дополнить стандартные методики учетом следующих факторов:

– набухание глинистого цемента при насыщении породы водой;

– потеря влаги набухания при высушивании породы;

– аномальная плотность влаги набухания, которые оказывают значительное влияние на подсчетные параметры; «исправленные коэффициенты пористости и остаточной водонасыщенности всегда ниже, а коэффициенты нефтегазонасыщения и эффективной пористости всегда выше коэффициентов, определяемых традиционными методами». Приведены способы учета соответствующих факторов и расчетные формулы.

Безусловно, предложенные методические дополнения к стандартным способам определения $K_п$ и $K_{о\,в}$ следует учитывать, если предварительно проведенный рентгеноструктурный анализ подтвердит наличие значительного количества монтмориллонитового или других смешанослойных образований, подвергающихся набуханию при насыщении породы слабоминерализованной водой.

В исследованиях [296] был выполнен большой объем экспериментальных работ, посвященных выяснению спорного до сих пор вопроса о степени влияния на изменение объема порового пространства и объема самого образца при использовании в качестве насыщающей жидкости воды или керосина. Необходимо было решить вопрос о выборе такой насыщающей жидкости, которая максимально воспроизводила бы физико-химические свойства поверхностной фазы в пластовых условиях. Под «поверхностной фазой» понимались, по-видимому, свойства граничного слоя жидкости вблизи поверхности твердого тела.

Основным побуждением к постановке специальных исследований было неоднократное фиксирование соотношения: $K_{п\,в} \geq K_{п\,к}$, где $K_{п\,в}$ и $K_{п\,к}$ – пористость породы, насыщенной водой или керосином, соответственно. Это различие объяснялось влиянием разбухания глинистого материала в водных растворах и аномальной плотностью связанной воды, как было установлено ранее в работе [287]. Разумеется, необходимость учета влияния разбухания на результаты измерения величины $K_п$ возникает только в том случае, если фиксируется изменение объема твердой фазы глинистого материала. Но рентгенодифрактометрические исследования показали, что в процессе разбухания изменяется только межслоевое расстояние (т.е. межслоевой объем), не затрагивая кристаллической структуры ячейки минерала. Следовательно, изменения межслоевого объема должны влиять только на величины эффективной и динамической пористостей.

В предложенных расчетных формулах были учтены все эффекты:

– влияние аномальной плотности остаточной воды $\delta_{о\,в}$ на минералогическую плотность твердой фазы;

– зависимость средней величины $\delta_{о\,в}$ от количества остаточной воды для различных литотипов пород;

– влияние минерализации воды на эти параметры.

Результаты сравнивались с аналогичными результатами в опытах при насыщении образцов пород керосином. Во многих случаях фиксировалось небольшое изменение объема образца породы при насыщении раствором слабой минерализации (на 0,1–0,3 %), что вполне укладывается в пределы ошибки опыта. Сделан вывод, что величина поправки в величины $K_п$ и $K_{о\,в}$ «не превышает 1 % от их значений и в первом приближении ею можно пренебречь» [287].

Е.А. Поляков [370] приводит несколько иные доводы по уточнению методики определения открытой пористости $K_{п\,о}$ пород. Считая, что $K_{п\,о}$ при насыщении породы керосином должны быть больше пористости при насыщении породы водой на объем адсорбированной прочносвязанной воды, которая не должна учитываться при расчете $K_{п\,о}$, он предлагает применение формулы

$$K_{\text{п о}} = \left(1 - \frac{V_{\text{тв}}}{V_{\text{обр}}}\right) \cdot 100\ [\%], \qquad \text{(I.26)}$$

где $V_{\text{тв}}$ – объем твердой фазы, определяется пикнометрически; $V_{\text{обр}}$ – объем образца, определяется парафинированием.

Формула (1.26) применяется, как известно, при определении пористости рыхлых пород при необходимости определения объема образца парафинированием.

Определение $K_{\text{п о}}$ предлагаемым способом:

1) значительно снижает экспрессность стандартного метода (по Преображенскому);

2) не увеличивает точность этого параметра.

Как будет показано далее, количество адсорбированной прочносвязанной воды даже в глинистых породах не столь значительно и оно учитывается при определении остаточной водонасыщенности и при дальнейших расчетах эффективной пористости пород.

Таким образом, результаты процитированной работы подтвердили, что стандартизированный метод определения открытой пористости терригенных пород не нуждается пока что ни в каких радикальных изменениях и дополнениях.

Некоторые исследователи величину пористости называют коэффициентом пористости, что не верно по существу, так как коэффициент – это числовой множитель или физическая константа.

Эффективная пористость ($K_{\text{п эф}}$) – это часть пустотного пространства, заполненная углеводородами.

Величина эффективной пористости широко используется при подсчете запасов нефти объемным способом, а также при решении различных задач, связанных с разработкой месторождений, и подсчитывается по формуле

$$K_{\text{п эф}} = K_{\text{п о}} \cdot \left(1 - K_{\text{о в}}\right), \qquad \text{(I.27)}$$

где $K_{\text{о в}}$ – остаточная водонасыщенность, доли единиц.

При этом, как правило, значения величин $K_{\text{п о}}$ и $K_{\text{о в}}$ привязываются к классификационной таблице А.А. Ханина в соответствии со структурным типом коллектора, зависящим от размера зерен [462]. Следует отметить, что формула (1.27), как и классификация А.А. Ханина, относится к терригенным коллекторам с пористой структурой пустотного пространства.

При определении эффективной пористости с более сложной структурой пустотного пространства (например, битуминозных листовато-плитчатых коллекторов) применяется комплексный подход (материалы ГИС, промысловые данные и др.) [166, 159].

В качестве усовершенствования общепринятого метода определения пористости пород в работах [287, 296] предлагается учитывать объем влаги набухания глинистого материала: его необходимо исключать из объема открытой пористости и учитывать при расчете остаточной водонасыщенности.

Объем влаги набухания рассчитывается по формуле [287]

$$V_{\text{нб}} = K_{\text{гл}} \cdot V_{\text{обр}} \cdot H_{\text{нб}}, \qquad \text{(I.28)}$$

где $K_{\text{гл}}$ – объем глинистого материала в породе; $V_{\text{обр}}$ – объем образца; $H_{\text{нб}}$ – на-

бухаемость глинистого материала, равная объему воды, поглощаемой 1 г абсолютно сухой породы, $см^3$.

Отмечено, что при сушке образца при температуре 105 °С потеря влаги набухания составляет ~10 %, а плотность адсорбированной глинистым материалом воды значительно отличается от плотности свободного раствора ($\rho_{в\ адс}$ = = 1,06–1,15 $г/см^3$ по данным [268]).

Объем пор водонасыщенного образца расчитывается по формуле

$$V_{п\ в} = K_{п\ к} \cdot V_{обр} - V_{нб} \cdot \eta_{в\ нб}, \qquad (I.29)$$

где $K_{п\ к}$ – открытая пористость при насыщении керосином; $\eta_{в\ нб}$ – потеря влаги набухания при 105 °С ($\eta_{в\ нб} \approx 0{,}07$ по данным [268]).

Тогда истинное значение пористости вычисляется по формуле

$$K_{п\ и} = K_{п\ к} - \frac{(\eta_{в\ нб} - V_{нб})}{V_{обр}}. \qquad (I.30)$$

При насыщении водой

$$K_{п\ и} = \frac{P_{вл} - P_{сух} - P_{нб} \cdot \eta_{в\ нб}}{P_{вл} - P_{вл\ в}}, \qquad (I.31)$$

где $P_{вл}$ – масса образца, полностью водонасыщенного, взвешенного в воздухе, г; $P_{вл\ в}$ – масса водонасыщенного образца, взвешенного в воде, г.

Сравнение величин $K_{п\ и}$ при насыщении керосином и водой показало, что пористость по керосину оказывается выше, чем $K_{п\ и}$ при насыщении водой.

Предложенный метод определения истинных значений пористости был проверен на образцах Уренгойского месторождения, в частности на скв. 127, пробуренной на известково-битумном растворе. Сделан вывод, что исправленные коэффициенты открытой пористости оказались ниже, а эффективная пористость – выше этой величины, определенной традиционными методами.

Безусловно, предложенная методика учета влаги набухания глинистого материала имеет практическое значение для пород, содержащих глинистые минералы, способные к насыщению водой межслоевых промежутков, т.е. подвергающихся набуханию. В рассмотренном случае породы содержали до 53 % монтмориллонита.

Отсюда можно сделать вывод, что, выбирая методику определения эффективной пористости, необходимо уже иметь данные о минералогическом составе глинистой фракции.

В работе [296] также достаточно жестко обосновываются требования, которые должны быть выполнены при выборе насыщающей жидкости. Основное требование – насыщающая жидкость «должна обеспечить воспроизведение пластового состояния свойств поверхностной фазы». По вопросу учета «влаги набухания» при определении пористости были сделаны следующие разъяснения и дополнения.

Рентгенодифрактометрические исследования показали, что в процессе разбухания глинистого материала изменяется только межслоевое расстояние, но не изменяются размеры элементарной ячейки, т.е. кристаллическая структура решетки остается неизменной. Следовательно, при сохранении внешнего объема образца постоянным (т.е. объем его твердой фазы остается постоянным), значение пористости не должно зависеть от разбухания глинистых минералов: изме-

ниться могут только характеристики эффективной и динамической пористости. На основании проведенных экспериментов было установлено, что «абсолютные изменения объемов образцов и их пор при насыщении разными жидкостями в первом приближении равны между собой. При этом условии пористость пород при их разбухании возрастает, т.е. пористость гидрофильных пород при насыщении водными растворами больше, чем при насыщении керосином. Различие пористости по воде и по керосину достигает 0,1–0,5 %, а иногда 1,2–1,5 %» [296].

Таким образом, можно считать, что проведена достаточно большая аналитическая работа по уточнению стандартной методики определения пористости горных пород. Доказано, что дополнять стандартную методику необходимо в том случае, если порода содержит значительные количества набухающего глинистого материала (монтмориллонит, иллит).

В качестве еще одной характеристики емкостных свойств горных пород применяют понятие *динамической полезной емкости пород* $K_{\text{п дин}}$, определяемой отношением объема всех пор и пустот, в которых может происходить движение нефти или газа в пластовых условиях при наличии начальной водонасыщенности, к объему исследуемого образца.

Предполагается, что как и проницаемость, динамическая пористость зависит от степени открытости поровых каналов, от формы и размера частичек твердого тела, а также от характеристики смачиваемости поверхности, т.е. от многих факторов, определяющих сложность каналов течения. Различие между величинами открытой и динамической пористостей, по-видимому, количественно учитывается так называемым структурным коэффициентом, определяемым объемом тупиковых пор и каналов, в которых нефть может находиться, но не принимать участие в движении.

Общепринятый способ определения динамической пористости пока отсутствует. Метод вытеснения жидкости из пород газом [27, 177, 367] не может быть рекомендован в качестве стандартного метода, так как в упомянутых опытах не были обеспечены условия, сводящие к минимуму влияние концевого эффекта.

Приблизительную оценку динамической пористости (в %) можно получить методом изучения капиллярных давлений пород при помощи полупроницаемой перегородки. Динамическая пористость (в %) определяется суммированием всех удельных пористостей m_i (i = 1, 2, ..., n), соответствующих объемам поровых каналов радиусом r_i, по которым происходит движение исследуемой жидкости при данном капиллярном давлении P_{ki}:

$$K_{\text{п дин}} = \sum_{i=1}^{n} m_i = \frac{V_{r1} + V_{r2} + \ldots + V_{rn}}{V_{\text{обр}}} \cdot 100. \qquad \text{(I.32)}$$

В качестве примера в табл. I.6 приведены результаты определения динамической пористости пород методом капиллярных давлений.

Следует заметить, что величина $K_{\text{п дин}}$, определенная этим методом, по-видимому, в большей степени отражает емкость поровых каналов, по которым происходит движение жидкости, по сравнению с $K_{\text{п дин}}$, полученной способом вытеснения жидкости газом при разных перепадах давления.

В работе [127] рекомендуется применять комплексный параметр $P_{\text{к}} = K_{\text{п о}} \ln K_{\text{пр}}$, связывающий воедино структурно-текстурные особенности породы и радиус поровых каналов, т.е. характеризующий ту емкость порового пространства, через которую возможна фильтрация жидкости.

Таблица I.6

Результаты определения динамической пористости пород методом капиллярных давлений

Номер образца	Открытая пористость $K_{п\,о}$, % от $V_{пор}$	Динамическая пористость $K_{п\,дин}$, % от $V_{пор}$	Остаточная водонасыщенность $K_{о\,в}$, % от $V_{пор}$	Порода: песчаник
1	18,1	12,0	29,0	Мелкозернистый
2	19,7	11,0	22,8	Мелкозернистый
3	26,3	10,7	33,0	Разнозернистый
4	22,5	13,3	41,0	Средне-мелкозернистый

Для построения петрофизических зависимостей величину динамической пористости $K_{п\,дин}$ можно определить по формуле

$$K_{п\,дин} = K_{п\,о} \cdot (1 - K_{о\,в} - K_{о\,н}),$$

где $K_{о\,в}$ – остаточная водонасыщенность, доли единицы; $K_{о\,н}$ – остаточная нефтенасыщенность, доли единицы.

Введение понятия динамической пористости вызвано поисками связи между пустотностью, фильтрационными и структурными свойствами пород-коллекторов.

В качестве заключения считаем необходимым рекомендовать при изучении пористости не отступать от отраслевого стандарта.

Кроме деления пористости пород на общую, открытую, эффективную и динамическую, существует еще разделение пустотного пространства по генезису на первичное и вторичное. К первичному пустотному пространству относится межзерновая пористость как для терригеннных, так и для комковатых карбонатных пород (см. рис. I.2), определяемая по общепринятому стандарту, кроме того, к первичной пористости относится и матричная пористость карбонатных пород. К вторичному пустотному пространству относятся каверновая и трещинная пористости (см. рис. I.2), определение которых требует иных методических подходов.

§ 3. СПОСОБЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЕМКОСТИ ПУСТОТНОГО ПРОСТРАНСТВА ПОРИСТО-КАВЕРНОЗНЫХ ПОРОД

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАВЕРНОВОЙ ПОРИСТОСТИ ПО МЕТОДИКЕ В.П. ПОТАПОВА (КО ВНИГНИ, 1981 г.)

В настоящее время пустоты размером до 1 мм принято называть порами, а более 1 мм – кавернами.

Структурную емкость порово-кавернозной породы образуют сообщающиеся между собой поры и каверны. Отношение суммарного объема сообщающихся пор и каверн изучаемого образца породы к его объему называют порово-каверновой емкостью открытых пустот $K_{пк}$. Емкость $K_{пк}$ определяется экспериментально путем измерения объема жидкости, вошедшей в образец при его насыщении под вакуумом, и объема жидкости, вытесненной при полном погружении образца в жидкость, равной объему образца.

Основное отличие в методике определения емкости $K_{пк}$ пористо-кавернозных пород от методики определения открытой пористости $K_{п\,о}$ пористых сред заключается в необходимости предварительной подготовки образца к опыту.

Как правило, исследуемый образец должен иметь диаметр и длину не менее 80 мм, должен быть обточен с боковой поверхности на 2–3 мм, и иметь строго параллельные торцы. Очистку нефтенасыщенных образцов производят экстрагированием в больших сосудах Сокслета. Каверны на боковой поверхности образцов освобождают от глинистого раствора, промывают водой, затем сушат до постоянной массы.

После измерения абсолютной проницаемости и контрольного взвешивания сухого образца (m_0) приступают к «залечиванию» открытых каверн на боковой поверхности. Для этого нитроцеллюлозным клеем, разбавленным ацетоном в соотношении 1:4 по массе, смачивают стенки каверн и засыпают в нее кварцевый песок с размером частиц 0,10–0,15 мм и сверху пипеткой заливают клеевым раствором до полного его впитывания; затем снова засыпают песком и смачивают клеем. Приступают к подготовке следующей каверны после того, как засохнет предыдущая.

После заполнения всех внешних каверн образец сушат в сушильном шкафу при медленном повышении температуры до 105 °С. Затем наждачной бумагой и кисточкой удаляют излишки песка, снова сушат до постоянной массы и взвешивают (m_1).

Насыщение моделью пластовой воды осуществляют по описанному выше методу капиллярной пропитки под вакуумом. С целью надежного заполнения всего пустотного пространства целесообразно образец поместить в соответствующий кернодержатель и профильтровать несколько десятков объемов пор под значительным перепадом давления (m_2).

Расчет емкости открытых пустот производится по формуле

$$K_{пк\,о} = \frac{\delta_{м\,з} \cdot (m_2 - m_1) + \delta_{ж} \cdot (m_1 - m_0)}{\delta_{м\,з} \cdot (m_2 - m_3)}, \qquad (I.33)$$

где $K_{пк\,о}$ – емкость открытых пустот; $\delta_{м\,з}$ – минералогическая плотность заполнителя, г/см^3; $\delta_{ж}$ – плотность жидкости, г/см^3; m_0 – масса сухого образца, г; m_1 – масса сухого образца, внешние каверны которого заполнены песчаными зернами, г; m_2 – масса образца, открытые пустоты которого заполнены жидкостью, г; m_3 – масса гирь, при гидростатическом взвешивании образца в жидкости, г.

Объемная плотность образца

$$\delta_{пк} = m_0 / V_{обр}, \qquad (I.34)$$

где $V_{обр} = \frac{(m_2 - m_3)}{\delta_{ж}}$ или $\delta_{пк} = \frac{m_0 \delta_{ж}}{(m_2 - m_3)}$. (I.35)

Приготовление модели пластовой воды

Пластовые воды нефтяных месторождений являются многокомпонентными растворами электролитов различной концентрации. Для приготовления моделей пластовых вод используются средние значения концентраций только тех электролитов, от содержания которых в основном зависит электропроводность пластовой воды.

Для приготовления модели пластовой воды необходимо знать химический состав солей в пластовой воде, модель которой необходимо приготовить. Расчет необходимого количества исходных солей производится следующим образом. Пусть требуется приготовить 19,5 л модели пластовой воды, исходя из следующего химического состава пластовой воды:

NaCl – 185 г/л; $CaCl_2$ – 51 г/л; $MgCl_2$ – 15,3 г/л; Na_2SO_4 – 6,73 г/л;

$NaHCO_3$ – 0,673 г/л;

185·19,5 = 3608 г NaCl; 51·19,5 = 994 г $CaCl_2$ и т.д.

Если хлористый кальций и хлористый магний представлены в виде кристаллогидратов, то необходимое количество солей увеличивается.

Например: соль $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ имеет молекулярный вес 219, а соль $CaCl_2$ – молекулярный вес 111. Тогда из пропорции:

111 – 219

999 – X → X = 1961 г $CaCl_2 \cdot 6H_2O$.

Точно также для соли $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ молекулярный вес равен 203, а для $MgCl_2$ – молекулярный вес 95,2. Из соответствующей пропорции X = 636 г $MgCl_2 \cdot 6H_2O$.

Полученные количества солей растворяются в указанном выше количестве (19,5 л) дистиллированной воды. Замечено, что кристаллогидраты хлористого кальция и хлористого магния содержат несколько большее количество воды, чем это следует из химической формулы. Поэтому для приготовления модели пластовой воды необходимо взять несколько большее количество этих солей (~ на 3–5 %).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАВЕРНОВОЙ ПОРИСТОСТИ ПО МЕТОДИКЕ ВНИГНИ

В настоящее время в некоторых петрофизических лабораториях страны применяется метод определения каверновой пористости горных пород по методике ВНИГНИ [309]. Во избежание ошибок в изложении физического обоснования этой методики ниже полностью приведен текст, заимствованный из [309], после чего будут высказаны некоторые замечания.

В качестве основной исходной величины «предложено использовать величину кажущейся минералогической плотности $\rho_{кмп}$, представляющей собой массу единицы объема твердой фазы породы с неразрушенной структурой:

$$\rho_{кмп} = \frac{\rho_п}{1 - K_о}, \qquad (I.36)$$

где $\rho_п$ – объемная плотность, г/см^3, определяемая, как правило, при определении открытой пористости $K_{п\,о}$:

$$\rho_п = \frac{P_0 \cdot \rho_ж}{P_ж - P_{жж} + \Delta}, \qquad (I.37)$$

где P_0 – масса сухого образца, г; $\rho_ж$ – плотность насыщающей жидкости, г/см^3; $P_{жж}$ – масса насыщенного образца в жидкости (при гидростатическом взвешивании), г; Δ – масса проволочной сетки, погруженной в жидкость, г.

Для пород с незначительной закрытой пористостью $K_{п\ з}$ величина кажущейся минералогической плотности $\rho_{кмп}$ близка к истинной $\rho_м$.

Возможность оценки $\rho_п$ и $\rho_{кмп}$ упрощает методику их измерения и дифференциации пористости для больших образцов с кавернами. Используя образцы правильной геометрической формы, можно определить внешний объем образца, измеряя его геометрические размеры. Тогда формулу (I.36) можно переписать в виде

$$\rho_{кмп} = \frac{(\rho_п)_{пор}}{1 - (K_{п\ о})_{пор}}, \qquad (I.38)$$

где $\rho_{п\ пор}$ – объемная плотность поровой части образца; $K_{п\ о\ пор}$ – пористость поровой части образца.

Величины $\rho_{п\ пор}$ и $K_{п\ о\ пор}$ определяются опытным путем по обычной методике.

Но внутри образца находятся каверны, соединенные с внешними кавернами каналами такого размера, что жидкость в них капиллярными силами не удерживается. Поэтому перед взвешиванием образца в воздухе ($P_ж$) необходимо полностью удалить жидкость из этих каверн – выдержать образец в течение некоторого времени с тем, чтобы дать этой жидкости стечь («постукиванием по столу»).

Если же внутренние каверны связаны с поровым пространством сетью капиллярных каналов, то жидкость в этих кавернах сохранится, кажущаяся минералогическая плотность будет занижена, что также указывает на наличие внутренних каверн.

Объемную плотность каверно-порового образца находят из соотношения

$$\rho_{кп} = P_0 / V_{кп}, \qquad (I.39)$$

где P_0 – масса сухого образца; $V_{кп}$ – внешний объем образца (как правило, цилиндрической формы).

Под внешним объемом образца $V_{обр}$ понимают объем его пористой части плюс объем углублений, образованных внешними кавернами. Каверны на внешней поверхности оказываются пересеченными воображаемым цилиндром, т.е. объем части внешней каверны, ограниченный ее поверхностью и поверхностью воображаемого цилиндра, описанного вокруг образца, и будем рассматривать как объем, подлежащий измерению для учета вклада каверн в пористость.

Зная $\rho_{кмп}$ и $\rho_{кп}$ определим пористость каверно-порового образца по очевидной формуле:

$$(K_к)_{кп} = 1 - \frac{\rho_{кп}}{\rho_{кмп}}. \qquad (I.40)$$

По аналогии, относительная емкость, т.е. вклад каверн в пористость породы, составит

$$(K_к)_{кп} = 1 - \frac{\rho_{кп}}{(\rho_п)_п}, \qquad (I.41)$$

или

$$(K_к)_{кп} = 1 - \frac{V_{пч}}{V_{кп}}, \qquad (I.42)$$

где $V_{пч}$ – объем поровой части, определяемый из данных опыта по определению насыщения по формуле

$$V_{пч} = \frac{P_ж - P_0}{\rho_ж}. \qquad (I.43)$$

Пористость поровой части относительно объема каверно-порового образца ($V_{кп}$) составит:

$$(K_{по})_{кп} = K_{кп} - K_{к\ кп} = \rho_{кп} \cdot \left(\frac{1}{\rho_{пч}} - \frac{1}{\rho_{кмп}} \right). \qquad (I.44)$$

Коэффициенты, учитывающие доли каверновой пористости ($\alpha_{ск}$) и пористости поровой части ($\alpha_к$) в открытой пористости каверно-поровой породы, составят:

$$\alpha_к = \frac{(K_к)_{кп}}{K_{кп}} = \frac{\rho_{кп} \cdot (\rho_{пч} - \rho_{кп})}{\rho_{пч} \cdot (\rho_{кмп} - \rho_{кп})}$$

и (I.45)

$\alpha_п = 1 - \alpha_к$ (конец цитаты).

Ниже приведены некоторые замечания и вопросы, возникшие по ходу освоения этой методики.

1. В соотношении (I.36) величина $\rho_п$ – «обычная» объемная плотность каверно-порового образца, определяется попутно при гидростатическом взвешивании в жидкости (см. формулу (I.37)) и должна обозначаться $\rho_{кп}$. В действительности, используя стандартную методику определения пористости каверно-порового образца породы величину объемной плотности правильнее было бы обозначить $\rho_{пк}$, как характеризующую общую объемную плотность породы, так как невозможно методом насыщения разделить величины объемной плотности только для поровой и только для каверновой частей породы. И, главное, нет смысла их разделять, поэтому что это характеристика единицы объема породы, состоящей из твердой и жидкой фаз, в каких бы пустотах они не находились.

2. Физическая сущность формулы (I.36) не сразу «очевидна». По-видимому, эта формула была получена, исходя из следующих соображений. По стандартной методике $\rho_{пк} = P_0/V_{обр}$, где $V_{обр}$ определяется при гидростатическом взвешивании.

Величина $\rho_{кмп} = P_0 / V_{тв\ ф}$. Тогда составим пропорцию:

$$\frac{\rho_{кп}}{\rho_{кмп}} = \frac{P_1 / V_{обр}}{P_1 / V_{тв\ ф}} \quad \text{или} \quad \frac{\rho_{кп}}{\rho_{кмп}} = \frac{V_{тв\ ф}}{V_{обр}}.$$

Но $V_{тв\ ф} = V_{обр} - V_ж$, P_1 – масса насыщенного каверно-порового образца,

отсюда:

$$\frac{\rho_{кп}}{\rho_{кмп}} = \frac{V_{обр} - V_{ж}}{V_{обр}} = 1 - \frac{V_{к+п}}{V_{обр}} = 1 - K_{п\,о},$$

где $K_{п\,о} = K_{пп} + K_{кп}$
или

$$K_{п\,о} = 1 - \frac{\rho_{кп}}{\rho_{кмп}}. \qquad (I.46)$$

3. «Используя образцы правильной геометрической формы, можно определить внешний объем образца, измеряя его геометрические размеры. Тогда формулу (I.36) можно переписать в виде формулы (I.38): $\rho_{кмп} = \frac{(\rho_п)_{пор}}{1 - (K_{п\,о})_{пор}}$, где $(\rho_п)_{пор}$ – объемная плотность поровой части образца, $(K_{п\,о})_{пор}$ – открытая пористость поровой части». Здесь применен принцип «аналогии». Но аналогия в данном случае отсутствует. В физике не принято «росчерком пера» приписывать физической величине свойства, которые нельзя измерить. В рассматриваемом примере формулу (I.36) следует переписать в виде $\rho_{кмп} = \frac{\rho_{кп}}{1 - K_{п\,к}}$, где $K_{п\,к}$ – пористость каверно-порового образца.

4. По формуле (I.39) рекомендуется определять объемную плотность каверно-порового образца цилиндрической формы, где $V_{кп}$ – внешний объем образца, составленный из объема его пористой части и объема углублений, образованного внешними кавернами. Емкость каверн на внешней поверхности образца определяется как разность между воображаемым цилиндром, описанным вокруг образца, и поверхностью внешних каверн.

В этом рассуждении снова допускается игнорирование того факта, что «внешний» объем образца состоит не только из его пористой части и объема внешних каверн. «Пористую часть» как отдельную часть образца геометрически оценить невозможно, так как эта часть включает и объем внутренних каверн. Так что дальнейшее использование расчетных формул (I.40)–(I.45) неизбежно приводит к расчету емкости только внешних каверн, тем более, что во избежание ошибки при определении массы $P_ж$ насыщенного образца предпринимаются попытки удалить воду из внутренних каверн («путем постукивания образцом по столу» или, как модификация, путем экспериментального подбора времени, например 30 мин, выдерживания образца на столе перед взвешиванием, чтобы вытекла вода из внутренних каверн).

Так что и этот, достаточно сложный метод раздельного определения значения кавернозной пористости каверно-поровых образцов пород в результате оценивает емкость только внешних каверн. Выдавая их в официальных документах в качестве истинной кавернозной емкости допускают серьезную дезориентацию при подсчете запасов и при интерпретации материалов ГИС.

Основным требованием при разработке методики определения любой физической величины является простота воспроизведения ее составляющих, измеряемых в системе СИ, и точность измерения. В представленной выше методике эти требования практически не выполнены.

На наш взгляд, можно было бы обойтись стандартной методикой, если бы боковая поверхность образца цилиндрической формы, вместо воображаемого цилиндра, была покрыта тонкой (например, резиновой) оболочкой, плотно об-

легающей поверхность и изолирующей жидкость во внешних кавернах от вытекания. Эта облегченная пленка натягивается на проэкстрагированный и сухой, предварительно взвешенный образец. Затем производится тщательное насыщение образца рабочей жидкостью с его торцевой поверхности. Взвешивание насыщенного образца производят в протарированном бюксе (или стаканчике), сняв лишнюю влагу сухой фильтровальной бумагой с резиновой оболочки и влажной – с торцов. Дальше – гидростатическое взвешивание, учет поправки на массу проволочки и оболочки при сухом и гидростатическом взвешивании и расчет величины $K_{кп}$ каверново-поровой пористости по стандартной методике.

Кавернова пористость $K_к$ (в %) определяется с помощью кусочков породы (желательно, не менее 5 шт.), отобранных при изготовлении образца цилиндрической формы и не имеющих видимых пустот ≥ 1 мм. По стандартной методике определяется среднее значение поровой пористости $K_п$. Тогда

$$K_к = K_{кп} - K_п. \qquad (I.47)$$

Следует отметить, что основной целью приведенных выше замечаний по поводу предложенной ВНИГНИ методики определения каверновой пористости горных пород было не категорическое несогласие с этой методикой, а попытка вникнуть в суть некоторых неясных исходных позиций последней.

На рис. I.3 приведено схематическое изображение взаимного соотношения и распределения минеральной части (твердых частиц и глинистого минерала) и пустотного пространства в терригенных и карбонатных породах, влияющих как на тип коллектора, так и на пористость.

Различие между типами коллектора, типами пустотного пространства предопределяет применение различных методических подходов при определении подсчетных параметров.

§ 4. СПОСОБЫ ОЦЕНКИ ЕМКОСТНЫХ СВОЙСТВ ЛИСТОВАТО-МИКРОПЛИТЧАТЫХ ГЛИНИСТЫХ ПОРОД

СПОСОБ, РАЗРАБОТАННЫЙ В.М. ДОБРЫНИНЫМ И Ф.А. ГРИШИНЫМ (ПРЕДЛОЖЕН В ПРОЕКТЕ «МЕТОДИЧЕСКОГО РУКОВОДСТВА», МИНХ И ГП, 1981 г.)

В основе предложенного способа лежат следующие общие сведения об особенностях нетрадиционного типа коллектора, представленного листовато-микроплитчатыми глинистыми породами типа баженовской свиты Салымского месторождения и приуроченного к отложениям с аномально высоким пластовым давлением.

«Коллектор представляет собой неравномерное чередование глинистых слойков, органического вещества и пустот, заполненных жидкой нефтью. Керн из наиболее пористых разностей не выносится». По количеству рассеянного органического вещества (10–15 %), а также по данным геохимического и литологического изучения кернового материала, вынесенного из наиболее уплотненных разностей, баженовская свита характеризуется как нефтематеринская: «Нефтеотдающие проницаемые прослои глинистых пород слагают существенно меньшую часть объема нефтематеринской толщи и приурочены к менее битуминозным листоватым глинам. Эффективная пористость этих нефтеотдающих интервалов слагается из сообщающихся горизонтальных микрополостей, которые часто называют трещиноватостью, и межзерновых пор, способных уплот-

няться при снижении пластового давления». И далее: «Извлекаемая нефть в баженовской свите содержится в пустотах трех типов: связанных между собой горизонтальных микрополостей (горизонтальных «трещин»), в части межзерновых пор матрицы коллектора и в вертикальных и наклонных трещинах массивных разностей глинистых пород». Для определения эффективной пористости коллектора использовано нарушение закона нормального уплотнения глин с глубиной в зонах АВПД: по измеренным в скважине аномально высоким пластовым давлениям определяется наиболее вероятное значение абсолютной пористости недоуплотненных глинистых пород [161]:

$$K_{\text{п а}} = \frac{K_{\text{п н}} \cdot \exp[\beta_{\text{п}}(r,\ t) \cdot (P_{\text{м}} - P_{\text{н}})]}{1 - K_{\text{п н}} \cdot \{1 - \exp[\beta_{\text{п}}(r,\ t) \cdot (P_{\text{м}} - P_{\text{н}})]\}}, \qquad \text{(I.48)}$$

где $K_{\text{п а}}$ и $K_{\text{п н}}$ – коэффициенты общей пористости глинистых пород при аномальном и нормальном поровых давлениях на глубине H; $\beta_{\text{п}}(r,\ t)$ – коэффициент необратимого уплотнения глинистых пород; $P_{\text{м}}$ – пластовое давление на глубине H, кгс/см^2; $P_{\text{н}}$ – нормальное гидростатическое давление на глубине H, кгс/см^2 (1 кгс ≈ 9,8 Н).

Величина $K_{\text{п н}}$ определяется из статистически построенной зависимости данных $K_{\text{п}} = f(H)$ как среднего значения пористости на глубине H залегания коллектора при нормальном уплотнении. Средняя величина $\beta_{\text{п}}(r,\ t)$ нормального уплотнения глин находится по этой зависимости с помощью уравнения [153]

$$\beta_{\text{п}}(r,\ t) = -\frac{1}{g \cdot (\delta_{\text{п ср}} - \delta_{\text{в ср}}) \cdot (1 - K_{\text{п н}}) \cdot K_{\text{п н}}} \cdot \frac{\Delta K_{\text{п н}}}{\Delta H}, \qquad \text{(I.49)}$$

где $\delta_{\text{п ср}}$ и $\delta_{\text{в ср}}$ – среднее значение плотности вышележащих пород и пластовых вод; g – ускорение свободного падения.

Строится вероятностная кривая с использованием результатов измерения пластового давления во всех скважинах изучаемой площади – величина $K_{\text{п а}}$ определяется как наиболее вероятное значение.

Вторичная пористость, характеризующая емкость горизонтальных микрополостей, условно названная коэффициентом трещиноватости, определяется по формуле [442]

$$K_{\text{п т}} = \frac{K_{\text{п а}} - K_{\text{п мз}}}{1 - K_{\text{п мз}}}, \qquad \text{(I.50)}$$

где $K_{\text{п мз}}$ – общая пористость «матрицы» для нетрещиноватых пород.

Сопоставление вычисленных значений $K_{\text{п т}}$ с дебитами продуктивных скважин Салымского месторождения показало, что при $K_{\text{п т}} \leq 2$ % пласт не отдает нефть.

Величина общей межзерновой пористости или пористости матрицы определяется в лабораторных условиях по плотным разностям пород. Средняя величина $K_{\text{п мз}}$ находится также по кривой распределения значений межзерновой пористости образцов пород из отложений баженовской свиты, но с учетом термобарической поправки и поправок за трещиноватость керна. Для глубины $H \approx$ ≈ 2800 м и t = 130 °С сумма этих поправок составляет $\Delta K_{\text{п мз}}$ = 0,55 %, которую необходимо вычесть из наиболее вероятностного значения $K_{\text{п мз}}$ по керну [153].

На основании индикаторных кривых, поведения коэффициентов продуктивности скважин, а также коэффициентов сжимаемости пор пласта были получены свидетельства того, что нефть поступает в скважины и за счет отжима

ее из порового пространства «матрицы» при снижении пластового давления. Объем деформированных (уплотнившихся) межзерновых пор матрицы определяется по формуле [161]

$$K_{\text{п мз о}} = K_{\text{п а}} - K_{\text{п ист}} - K_{\text{п т}}, \tag{I.51}$$

где $K_{\text{п мз о}}$ – наиболее вероятное значение пористости, характеризующей уплотнение межзерновой матрицы коллектора; $K_{\text{п а}}$ – наиболее вероятное значение общей пористости коллектора при начальном давлении; $K_{\text{п ист}}$ – наиболее вероятное значение коэффициента общей пористости истощенного коллектора.

Величина $K_{\text{п ист}}$ рассчитывается по формуле В.М. Добрынина

$$K_{\text{п ист}} = \frac{K_{\text{п а}} \exp(-\beta_{\text{п пл}}(r, t)(P_{\text{нач}} - P_{\text{нас}})}{1 - K_{\text{п а}}\{1 - \exp(-\beta_{\text{п пл}}(r, t)(P_{\text{нач}} - P_{\text{нас}})\}}, \tag{I.52}$$

где $\beta_{\text{п пл}}$ – коэффициент сжимаемости пор коллектора, определенный по группе продуктивных скважин, имеющих суммарный отбор нефти не менее 10000 м^3; $P_{\text{нач}}$ и $P_{\text{нас}}$ – начальное пластовое давление и давление насыщения нефти.

Для расчета $\beta_{\text{п пл}}$ применяется или формула В.М. Добрынина

$$\beta_{\text{п пл}} = \frac{\ln(\eta_2 / \eta_1)}{3\Delta P}, \tag{I.53}$$

или формула Ф.И. Котяхова [253]:

$$\beta_{\text{п пл}} = \frac{\sqrt[3]{\eta_1} - \sqrt[3]{\eta_2}}{\Delta P \sqrt[3]{\eta_1}}, \tag{I.54}$$

где η_1 и η_2– коэффициенты продуктивности скважин; ΔP – разность депрессий, при которых определяются η_1 и η_2.

Таким образом, наиболее вероятное значение эффективной пористости листовато-микроплитчатого коллектора $K_{\text{п эф}}$ определяется как сумма наиболее вероятных значений $K_{\text{п т}}$ и $K_{\text{п мз о}}$:

$$K_{\text{п эф}} = K_{\text{п т}} + K_{\text{п мз о}}. \tag{I.55}$$

Определение эффективной пористости коллектора как наиболее вероятного значения абсолютной пористости недоуплотненных глинистых пород в зонах АВПД – это совершенно новый подход к этой проблеме, который представляется теоретически обоснованным. Освоение этой методики до уровня общепринятого осмысливания имело бы большое практическое значение.

Здесь считаем уместным упомянуть листовато-плитчатые глинистые коллекторы нефти нижнемайкопских отложений Восточного Ставрополья (месторождения Журавское, Воробьевское и др.). По внешнему виду их можно считать аналогами баженитов [160, 329, 330]. Однако отличительной особенностью этих коллекторов является их более крепкая текстура. Поэтому при обосновании подсчетных параметров применялся традиционный способ, состоящий в следующем.

Большие образцы естественных глинистых пород (диаметром 8–10 см и высотой 5–6 см), выбуренные из продуктивных отложений, после очистки от глинистого раствора соскабливанием и обточкой боковой поверхности высушивались при температуре не выше 50 °С, взвешивались, после чего насыщались очищенным керосином. Объем образца определяли обмером

штангенциркулем в нескольких позициях. После проведения электрометрических и акустических измерений от образца откалывали кусок (по напластованию), который дробили на несколько кусочков с целью выбора «матрицы», т.е. без каких-либо признаков нарушения текстуры. Матричные кусочки экстрагировали, обтачивали от острых углов, сушили, взвешивали, после чего по усредненным значениям определяли пористость матрицы. Разность между общей пористостью большого образца и пористостью матрицы дает значение эффективной пористости $K_{п\ эф}$. Оно оказалось изменяющимся в диапазоне 2,5–3 %.

СПОСОБ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ОЦЕНКИ ПОРИСТОСТИ ГЛИНИСТОЙ КОМПОНЕНТЫ

Оценка пористости глинистой компоненты в глинистых коллекторах основана на экспериментальном определении минералогической плотности этой компоненты. Пористость глинистой компоненты – это неэффективная пористость, и она должна учитываться при подсчете запасов и составлении проектов разработки.

Глинистый материал может распределяться в породе или равномерно рассеянно, являясь, чаще всего, ее цементом, и, следовательно, обладать некоторой пористостью $K_{п\ гл}$; или слоисто, образуя более плотную, нежели в цементе, укладку глинистых частиц в виде отдельных глинистых прослоек. Эта укладка близка к укладке глинистых частиц в аргиллитах, фактически не обладающих эффективной пористостью и практически непроницаемых (это глина структурная).

Понятие «пористость глинистых пород» специфично. Единицу объема глинистой породы можно представить как

$$V_{обр} = V_{ск} + V_{пор} + V_{гл}, \qquad (I.56)$$

где $V_{ск}$ – объем минерального скелета или зернистой составляющей породы; $V_{пор}$ – объем свободного порового пространства породы; $V_{гл}$ – объем, занимаемый минеральной частью высокодисперской (фракция <0,01 мм) составляющей.

Отношение $V_{пор} / V_{обр} = K_{п\ о}$ – открытая пористость породы, которая, как правило, используется при подсчете запасов нефти и газа и определяется обычно в лабораторных условиях методом насыщения породы водой или керосином под вакуумом. В глинистых породах величина открытой пористости $K_{п\ о}$ слагается из двух слагаемых:

$$K_{п\ о} = K_{п\ эф} + K_{п\ гл}, \qquad (I.57)$$

где $K_{п\ эф}$ – эффективная пористость, равная отношению объема свободной воды и нефти к объему образца; $K_{п\ гл}$ – пористость глинистой компоненты породы в случае, если глинистая компонента является ее цементом.

Очевидно, что в основу подсчета запасов нефти и газа должна быть положена величина $K_{п\ эф}$, т.к. величина $K_{п\ гл}$ является неэффективной частью открытой пористости пород.

Дифференциация открытой пористости на две ее составляющие является трудной экспериментальной задачей. Однако можно подойти к этой задаче следующим образом. При изучении влияния глинистости на геофизические и под-

счетные параметры следует прежде всего экспериментально определить величины $\chi_{гл}$ и $K_{п\ гл}$, так как глинистость χ равна:

$$\chi = V_{гл} + K_{п\ гл}. \qquad (I.58)$$

Из формулы (I.58) видно, что изучение глинистости предполагает раздельное определение как объема $V_{гл}$, занимаемого минеральной частью глинистого материала, так и пористости этого материала $K_{п\ гл}$.

Известно, что определение этих величин еще не стало стандартным анализом. Для определения величины $V_{гл}$ необходимы сведения о минералогической плотности глинистой компоненты $\gamma_{м\ гл}$. Тогда, зная массу глинистой фракции из гранулометрического анализа породы, можно подсчитать величину $V_{гл}$.

Выделение глинистой фракции для определения $\gamma_{м\ гл}$ – достаточно трудоемкий процесс. По-видимому, именно в связи с этим в литературе отсутствуют достаточно убедительные данные о $\gamma_{м\ гл}$ определенных типов литологических разностей, принадлежащих различным стратиграфическим горизонтам, что вызывает определенные трудности при интерпретации геофизических материалов, когда требуются сведения об объемной и относительной глинистостях пород.

В качестве примера в табл. I.7 приведены опытные данные, усредненные по 3–5 определениям плотностных характеристик пород юрских и верхнетриасовых отложений Восточного Предкавказья по пачкам и литологическим типам. Минералогическая плотность как образцов пород в целом, так и ее отдельных составляющих ($\gamma_{м\ гл}$, $\gamma_{м\ ск}$) определялась общеизвестным пикнометрическим способом. В качестве контактирующей жидкости применялся керосин, очищенный от полярных примесей серной кислотой.

Из табл. I.7 видно, что минералогическая плотность глинистой компоненты для различных литологических разностей в пределах оксфорд-байосских и верхнетриасовых отложений изменяется в диапазоне 2,70–2,81 г/см^3.

Самые высокие значения плотности (2,76–2,81 г/см^3) имеет глинистый цемент коллекторов (песчаников разнозернистых и гравелитов песчаных), приуроченных к байосским и верхнетриасовым отложениям (V и VI + VII пачки). Нижнеюрские отложения на изученной территории отсутствуют.

Рентгеноструктурный анализ минералогического состава показал, что глинистый материал состоит в основном из следующих минералов:

1. **Каолинит** с изометричными частицами низкой степени кристалличности, немного в келловее и в 3 раза больше в байоссе, уже с анизометричными частицами и средней степенью кристалличности; в верхнем триасе каолинит в значительном количестве представлен изометричными кристаллами высокой степени совершенства. С увеличением глубины (VIII пачка) на тех площадях, где количество каолинита сильно уменьшается и степень совершенства низкая, плотность $\gamma_{м\ гл}$ также меньшая ($\gamma_{м\ гл}$ = 2,72 г/см^3). В то же время, по мере увеличения количественного содержания каолинита и повышении степени совершенства, минералогическая плотность также повышается ($\gamma_{м\ гл}$ = 2,80 г/см^3, площадь Русский Хутор Северный).

2. **Гидрослюда** мусковитового типа низкой степени кристалличности; по мере увеличения глубины количественное содержание гидрослюды уменьшается. Так же, как и каолинит, гидрослюда приурочена в основном к среднеюрским и верхнетриасовым отложениям. К VIII пачке содержание гидрослюды уменьшается.

3. **Смешанослойные** смектит-слюдистые и слюдо-смектитовые неупорядоченные образования занимают значительный объем.

Таблица I.7

Средние плотностные характеристики породы, ее скелетной и глинистой составляющих различных литотипов юрских и верхнетриасовых отложений Восточного Предкавказья

Отложения, возраст	Литотип	Минералогическая плотность $j_м$, г/см^3		
		породы	скелетной части	глинистой фракции
J_3, оксфордский	Известняки	2,77	2,76	2,79
J_3, оксфордский	Алевролиты песчаные	2,70	2,69	2,72
J_3, оксфордский	Песчаники средне-мелкозернистые и мелкозернистые	2,68	2,66	2,68
J_3, келловейский	Аргиллит	2,69	–	–
J_3, келловейский	Алевролиты песчаные	2,69	2,68	2,70
J_3, келловейский	Песчаники средне-мелкозернистые и мелкозернистые	2,69	2,70	2,72
J_3, келловейский	Песчаники средне-мелкозернистые и мелкозернистые	2,68	2,67	2,68
J_2, байосские	Песчаники средне-мелкозернистые и мелкозернистые	2,67	2,67	2,68
J_2, байосские	Песчаники разнозернистые	2,70	2,69	2,79
J_2, байосские	Гравелиты и гравелиты песчаные	2,72	2,71	2,77
T_3, верхнетриасовые	Песчаник алевритовый	2,70	2,66	2,72
T_3, верхнетриасовые	Песчаники средне-мелкозернистые и мелкозернистые	2,75	2,72	2,81
T_3, верхнетриасовые	Песчаники средне-мелкозернистые и мелкозернистые	2,69	2,68	2,69
T_3, верхнетриасовые	Песчаники средне-мелкозернистые и мелкозернистые	2,69	2,69	2,72
T_3, верхнетриасовые	Песчаник разнозернистый	2,70	2,69	2,79
T_3, верхнетриасовые	Гравелиты и гравелиты песчаные	2,71	2,70	2,76
T_3, верхнетриасовые	Гравелиты и гравелиты песчаные	2,79	2,76	2,80

4. **Кварц** в качестве примесей присутствует везде, в верхнеюрских отложениях – кальцит; в келловее – полевой шпат, очень немного – хлорит.

Опытные данные о минералогической плотности глинистой составляющей породы, полученные на достаточно большом количестве определений, имеют практическое значение прежде всего для геофизиков, так как эти данные крайне нужны для расчета объемной и относительной глинистости [59]:

$$\eta = \frac{K_{гл}}{K_{гл} + K_{п\,о}}, \qquad (I.59)$$

где $K_{гл}$ – объемная глинистость, рассчитываемая по формуле

$$K_{гл} = \frac{V_{гл}}{V_{обр}} = \frac{V_{гл}}{V_{ск} + V_{гл} + (V_{п\,эф} + V_{п\,гл})} \qquad (I.60)$$

или

$$K_{гл} = \frac{P_{гл} / \gamma_{м\,гл}}{\frac{P_{ск}}{\gamma_{м\,ск}} + \frac{P_{гл}}{\gamma_{м\,гл}} + V_{пор}}. \qquad (I.61)$$

Использование объемной глинистости $K_{гл}$ вместо весовой $C_{гл}$ вносит также определенные уточнения при обосновании подсчетных параметров. На многочисленном экспериментальном материале для Восточного Предкавказья установлена очень тесная корреляционная связь между объемной и весовой глинистостями:

$$K_{гл} = 0{,}92 + 1{,}06C_{гл} \qquad (I.62)$$

с коэффициентом корреляции $r_{xy} = 0{,}99$.

Прямого способа определения пористости глинистой составляющей не существует.

Оценку $K_{п\,гл}$ можно произвести только косвенным путем, так как любая расчетная формула для $K_{п\,гл}$ содержит две неизвестные величины: объем пор глинистого материала и саму искомую величину $K_{п\,гл}$:

$$K_{п\,гл} = \frac{V_{п\,гл}}{V_{гл} + V_{п\,гл}}. \qquad (I.63)$$

Однако оценить $K_{п\,гл}$ можно следующим способом. В тех случаях, когда глинистая компонента породы является только ее цементом, очевидно, что чем выше весовая глинистость $C_{гл}$, тем больше должна быть величина $K_{п\,гл}$. Другими словами, по мере увеличения количественного содержания глинистого цемента коллекторские свойства ухудшаются, величина $K_{п\,гл}$ увеличивается, а $K_{п\,эф}$ – уменьшается. Этот очевидный факт можно описать следующим пропорциональным соотношением:

$$\frac{K_{п\,гл}}{V_{гл}} = \frac{K_{п\,о}}{V_{ск} + V_{гл}}, \qquad (I.64)$$

где $V_{ск}$ и $V_{гл}$ – объем минеральных частей скелета и глины.

Откуда

$$K_{п\,гл} = \frac{K_{п\,о} \cdot V_{гл}}{V_{ск} + V_{гл}}. \qquad (I.65)$$

Величины $K_{п\,о}$, $V_{гл}$ и $V_{ск}$ легко определяют расчетным путем, имея опытные данные о минералогической плотности скелетной и глинистой составляющих породы:

$$K_{п\,гл} = \frac{K_{п\,о} \cdot \left(P_{гл} / \gamma_{м\,гл}\right)}{\left(\frac{P_{ск}}{\gamma_{м\,ск}} + \frac{P_{гл}}{\gamma_{м\,гл}}\right)}, \qquad (I.66)$$

где $P_{гл}$ и $P_{ск}$ – весовое содержание глинистой и скелетной составляющих породы по гранулометрическому анализу.

В табл. I.8 в качестве примера приведены исходные данные для расчета $K_{п\ гл}$ тех пород-коллекторов ($K_{пр} > 1$ мД), у которых глинистая составляющая породы является ее цементом. Видно, что для исследованных образцов величина $K_{п\ гл}$ изменяется в пределах от 0,59 до 2,14 %, а эффективная пористость $K_{п\ эф}$ меньше открытой пористости, определяемой насыщением породы жидкостью под вакуумом. Видно, что для малоглинистых пород с высокими коллекторскими свойствами величина $K_{п\ гл}$ имеет невысокие значения, однако разницей между $K_{п\ о}$ и $K_{п\ эф}$ не всегда можно пренебречь.

Ухудшение коллекторских свойств по мере увеличения количественного содержания глинистого цемента происходит за счет сужения эффективных поровых каналов, заполненных глинистым цементом. Чем больше глинистого цемента, тем больше разница между величинами $K_{п\ о}$ и $K_{п\ эф}$.

Известно, однако, что ухудшение коллекторских свойств может происходить и за счет наличия более плотных глинистых прослоев и отдельных включений, глинистый материал которых не является цементом, а входит скорее в

Таблица I.8

Коллекторские свойства и исходные данные для расчета эффективной пористости пород

Коллекторские свойства	Порода					
	Песчаник среднекрупнозернистый, верхний триас T_3	Песчаник разнозернистый, буровато-серый, верхний триас T_3	Песчаник разнозернистый, светло-серый			Алевролит песчанистый светло-серый, верхняя юра J_3
			верхний триас T_3	верхний триас T_3	средняя юра J_2	
Проницаемость $K_{пр}$, 10^{-3}мкм^2	18,2	86,5	147	1646	2,67	0,02
Пористость:						
$K_п$, %	12,5	13,7	16,9	14,8	9,8	10,4
$K_{п\ а}$, %	14,4	14,9	18,5	17,6	10,4	12,3
Глинистость:						
$C_{гл}$, %	4,9	4,2	11,7	5,1	8,8	18,3
$K_{гл}$, %	8,5	3,6	9,3	4,3	7,8	16,8
Карбонатность C, %	0	0,4	0	0,2	0	3,1
Остаточная водонасыщенность $K_{о\ в}$, %	3,01	21,8	21,6	18	73,7	94,6
Объемная масса δ, г/см^3	2,34	2,38	2,24	2,32	2,46	2,42
Минералогическая плотность γ, г/см^3:						
глинистые фракции	2,76	2,76	2,77	2,77	2,77	2,68
скелет	2,70	2,70	2,64	2,68	2,71	2,66
Пористость эффективная $K_{п\ эф}$ по формулам:						
(I.66)	11,17	13,13	14,7	13,3	–	–
(I.73)	–	–	–		1,2	0,14
(I.74)	8,75	10,73	13,3	12,1	2,57	0,56
Остаточная водонасыщенность $K_{о\ в}$, %	3,76	2,99	3,66	2,66	7,2	8,8
Пористость глинистой фракции $K_{п\ гл}$, %	1,34	0,59	2,14	0,79	10,2	10,24

скелетную часть породы. В таком случае, даже при относительно низком содержании глинистого цемента в образце фильтрационно-емкостные свойства последнего характеризуются довольно низкими значениями (см. табл. I.8, алевролит). В таком случае рассчитанная по формуле (I.66) величина $K_{п\ гл}$ оказывается неоправданно низкой, а величина $K_{п\ эф}$ – явно ошибочной. Следовательно, для пород-коллекторов эта формула неприменима.

Для рассматриваемого случая величину $K_{п\ гл}$ можно оценить следующим образом.

Известно, что общая или абсолютная пористость породы определяется по формуле

$$K_{п\ а} = \frac{V_{пор}}{V_{обр}} = \frac{V_{обр} - V_м}{V_{обр}} = 1 - \frac{V_м}{V_{обр}} = 1 - \frac{\delta_{обр}}{\gamma_м}, \qquad (I.67)$$

где $V_м$ – объем минеральной части образца ($V_{ск} + V_{гл}$); $\delta_{обр}$ – объемная масса образца в целом; $\gamma_м$ – минералогическая плотность образца в целом.

По аналогии с формулой (I.67) можно записать

$$K_{п\ гл} = 1 - \frac{\delta_{гл}}{\gamma_{м\ гл}}, \qquad (I.68)$$

где $\delta_{м\ гл}$ – объемная масса глинистой компоненты и $\gamma_{м\ гл}$ – минералогическая плотность, причем обе величины неизвестны.

Объемную массу глинистого цемента $\delta_{гл}$ непосредственно опытным путем определить невозможно, так как рассеянная глина не имеет жесткого скелета. Но ее можно выразить через другие известные величины. Из формулы (I.68) получаем

$$\delta_{гл} = \gamma_{м\ гл} - K_{п\ гл} \cdot \gamma_{м\ гл}. \qquad (I.69)$$

Воспользуемся пропорциональным соотношением между объемной массой породы $\delta_п$ и открытой пористостью $K_{п\ о}$, с одной стороны, и объемной массой глинистого цемента $\delta_{гл}$ и пористостью $K_{п\ гл}$, с другой:

$$\frac{\delta_п}{K_{п\ о}} = \frac{\delta_{гл}}{K_{п\ гл}}. \qquad (I.70)$$

Отсюда

$$K_{п\ гл} = \frac{\delta_{гл} \cdot K_{п\ о}}{\delta_п} \qquad (I.71)$$

и

$$\delta_{гл} = \frac{K_{п\ гл}\delta_п}{K_{п\ о}}. \qquad (I.72)$$

Приравняв (I.69) и (I.72), получим:

$$\gamma_{м\ гл} - K_{п\ гл} \cdot \gamma_{м\ гл} = \frac{K_{п\ гл} \cdot \delta_п}{K_{п\ о}};$$

$$\gamma_{м\ гл} \cdot K_{п\ о} = K_{п\ о} \cdot K_{п\ гл} \cdot \gamma_{м\ гл} + K_{п\ гл} \cdot \delta_п.$$

Отсюда

$$K_{\text{п гл}} = \frac{\gamma_{\text{м гл}} \cdot K_{\text{п о}}}{\delta_{\text{п}} + K_{\text{п о}} \cdot \gamma_{\text{м гл}}}. \qquad \text{(I.73)}$$

Из формулы (I.73) видно, что кроме данных о $\gamma_{\text{м гл}}$ необходимо располагать опытными данными и об объемной массе породы, легко определяемой методом парафинирования и находящейся с величиной $K_{\text{п а}}$ в тесной корреляционной связи ($r_{xy} = 0{,}97$ для исследованных образцов пород).

В табл. I.8 в качестве примера приведены опытные данные, необходимые для расчета величин $K_{\text{п гл}}$ в случае, когда основные количества глинистого материала составляют, по-видимому, скелетную часть породы. Видно, что породы, которые мы относим к неколлекторам, ориентируясь на низкую проницаемость и невысокую пористость, действительно практически не имеют эффективной пористости (образец алевролита). Образец с $K_{\text{пр}} = 2{,}76 \cdot 10^{-3}$ мкм^2 с низкими коллекторскими свойствами, характерными для квазиколлектора, также имеет низкое значение $K_{\text{п эф}} = 1{,}2$ %.

Располагая экспериментально определенными величинами плотностных $\gamma_{\text{м гл}}$ характеристик глинистой компоненты пород и рассчитав величины $K_{\text{п гл}}$ по формуле (I.73) и величины относительной глинистости η, построили графическую зависимость $K_{\text{п гл}} = f(C_{\text{гл}})$ для образцов с различной проницаемостью, изменяющейся в определенных пределах, соответствующих неколлекторам ($K_{\text{пр}} < 1 \cdot 10^{-3}$ мкм^2), квазиколлекторам ($K_{\text{пр}} = 1-20 \cdot 10^{-3}$ мкм^2) и коллекторам ($K_{\text{пр}} > 20 \cdot 10^{-3}$ мкм^2) (рис. I.3). Расположение кривой $K_{\text{п гл}} = f(C_{\text{гл}})$ для квазиколлектора ниже аналогичной кривой для коллектора объясняется, по-видимому, влиянием абсолютной пористости породы, которое проявляется через величину относительной глинистости η, изменение которой ставит всё «на свои места».

В табл. I.8 приведены также результаты расчетов величин по формуле, широко применяемой при обосновании подсчетных параметров:

$$K_{\text{п эф}} = K_{\text{п о}}(1 - K_{\text{о в}}), \qquad \text{(I.74)}$$

Принято считать, что определенная одним из косвенных методов величина остаточной водонасыщенности $K_{\text{о в}}$ имеет достаточно достоверное значение, а произведение $K_{\text{п}} \cdot K_{\text{о в}}$ представляет собой неэффективный объем порового пространства.

По физической сущности величина $K_{\text{о в}}$ должна включать объем воды, за-

Рис. I.3. Взаимосвязь пористости глинистой компоненты $K_{\text{п гл}}$ и весовой глинистости $C_{\text{гл}}$ для различных проницаемостей и относительных глинистостей

заключенный в тупиковых порах зернистой составляющей породы. Из табл. I.8 видно, что неэффективный объем пор, подсчитанный по формуле (I.74), оказывается значительно больше объема пор глинистой компоненты породы как для коллекторов, так и неколлекторов. Но если для неколлекторов значение $K_{о\ в}$ воспринимается только как контрольная величина, то величина $K_{о\ в}$ для коллекторов является основным подсчетным параметром. Породы с высокими коллекторскими свойствами и невысоким процентным содержанием глинистого материала не имеют, по-видимому, и тупиковых пор. Следовательно, величина $K_{о\ в}$, определяемая обычно в лабораторных условиях центрифугированием, не всегда имеет значение точной величины – она, как правило, несколько завышена по сравнению с ее действительным значением, контролируемым в основном количественным содержанием глинистой компоненты.

Таким образом, результаты расчетов величин $K_{п\ гл}$ и $K_{п\ эф}$, а также сопоставление их с экспериментальными определениями, показали, что независимое от других лабораторных методов определение указанных величин имеет практическое значение, а существующие косвенные методы определения величин $K_{о\ в}$ требуют дальнейшего усовершенствования.

Глава 4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЛЬТРАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ГОРНЫХ ПОРОД

§ 1. МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ АБСОЛЮТНОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ НА ОБРАЗЦАХ ПОРОД

В лабораторной практике при изучении «пропускной способности» пористых сред или, другими словами, фильтрационных свойств горных пород пользуются следующими параметрами: газопроницаемость (или абсолютная проницаемость), относительная проницаемость и фазовая (или эффективная) проницаемость (две последних из перечисленных характеристик будут подробно рассмотрены в разделе IV, гл. 1–2).

Проницаемость – физическое свойство пористой среды, определяющее скорость движения жидкости или газа под действием разности давлений.

Зависимость между скоростью фильтрации и разностью давлений в случае линейной фильтрации через цилиндрический образец породы выражается законом Дарси:

$$V_{ф} = \frac{K}{\mu \cdot \operatorname{grad} P}, \tag{I.75}$$

где $V_{ф} = \frac{Q_{p,\,t}}{F}$ – скорость фильтрации, см/с; $\operatorname{grad} P = \lim \frac{\Delta P}{L}$ – градиент давления, атм (физ.)/см; L – длина образца, см; ΔP – разность давлений на длине L, атм (физ.); 1 атм = $1{,}01325 \cdot 10^5$ Па = 1 бар; F – площадь сечения, см^2; $Q_{p,\,t}$ – расход жидкости (газа) (см^3/с) при средних условиях в среде:

$$P = \frac{P_1 - P_2}{2};\ t°,\ \text{С};$$

μ – динамическая вязкость фильтрующейся жидкости или газа при данном P и t, сП (мПа·с); K – проницаемость, Д (дарси).

За единицу измерения проницаемости в системе СИ принимается 1 мкм^2, т.е. проницаемость элемента породы площадью 1 см^2 и длиной 1 см, через который при перепаде давления 10^5 Па фильтруется 1 см^3/с жидкости (газа), не реагирующей с породой, вязкостью $1 \cdot 10^{-3}$ н·с/м^2.

Расчетное уравнение для определения величины проницаемости записывается в виде

$$K_{\text{пр}} = \frac{\mu \cdot L \cdot Q_{p,t}}{F \cdot \Delta P}. \qquad \text{(I.76)}$$

Формула (I.76) является рабочей, если фильтруется несжимаемая жидкость. При фильтрации газа необходимо ввести в формулу (I.76) расход $Q_{\text{н}}$ при нормальных условиях: $P_{\text{н}} = 1$ физ. атм, $t = 20$ °С. Известно, что величины $Q_{\text{н}}$ и $Q_{p,t}$ связаны следующим уравнением для идеального газа:

$$Q_{p,t} = Q_{\text{н}} \frac{2 \cdot P_{\text{н}} \cdot T}{(P_1 + P_2) \cdot T_{\text{н}}}. \qquad \text{(I.77)}$$

Обычно определение проницаемости образцов пород выполняется при комнатной температуре и при данном барометрическом давлении $P_{\text{б}}$. Тогда формула (I.75) приобретает вид:

$$\overline{Q} = 2 \cdot Q \frac{P_{\text{б}}}{(P_1 + P_2)} = Q \cdot \frac{P_{\text{б}}}{P_{\text{ср}}}, \qquad \text{(I.78)}$$

где $\overline{Q}$ – объемный расход газа, приведенный к среднему давлению в образце $P_{\text{ср}}$ при данном барометрическом давлении ($P_{\text{б}}$), м^3/с; Q – объемный расход газа, измеренный на образце (при атмосферных условиях), м^3/с; P_1 и P_2 – абсолютные давления на входном и выходном сечении образца, Па;

$$P_{\text{ср}} = \frac{P_1 + P_2}{2}.$$

Тогда проницаемость при установившейся фильтрации газа рассчитывается по формуле

$$K_{\text{пр}} = \frac{\mu \cdot L \cdot \overline{Q}}{F \cdot (P_1 - P_2)}, \qquad \text{(I.79)}$$

где μ – вязкость газа при условии фильтрации газа через образец; L – длина образца или участка, на котором измеряется перепад давления (ΔP), м; F – площадь поперечного сечения образца, м^2.

Метод лабораторного определения проницаемости образцов пород был стандартизирован и приказом Министерства нефтяной промышленности СССР введен в действие с 01.06.1984 г. (ОСТ-39-161–83).

Стандартизированная методика определения и расчета проницаемости горных пород в лабораторных условиях требует соблюдения линейности закона фильтрации. Соответствие фильтрации линейному закону контролируется построением графика зависимости расхода газа (при среднем давлении в образце) от перепада давления $\overline{Q} = f(\Delta P)$.

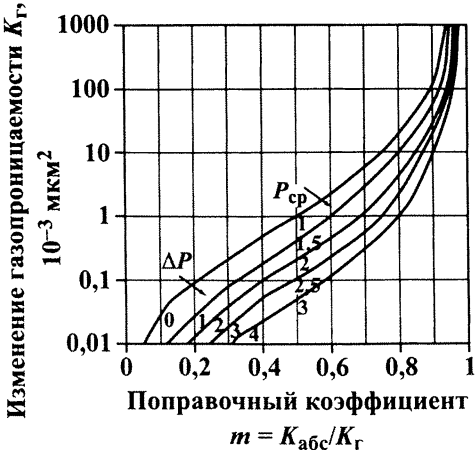


Рис. I.4. График нахождения поправки к газопроницаемости на эффект проскальзывания (поправка Клинкенберга)

Значение абсолютной проницаемости определяется по графику $K_{пр\,г} = f\left(1/P_{ср}\right)$ экстраполяцией прямой, проведенной по 3–4 точкам, соответствующим различным перепадам давления, а следовательно, и $P_{ср}$, до значения $1/P_{ср} = 0$. Величину проницаемости, соответствующую $1/P_{ср} = 0$, и называют абсолютной проницаемостью исследуемого образца породы.

В тех случаях, когда проницаемость для газа измеряется при каком-то одном значении среднего давления в образце, особенно, если это давление незначительно превышает атмосферное, рекомендуется вводить поправку на проскальзывание газа (поправка Клинкенберга) [578], используя графики (рис. I.4 и I.5).

Учитывая большую ответственность при обеспечении точности определяемой экспериментально величины проницаемости образцов пород, в работе [109] проведены специальные исследования характера взаимосвязи градиента давления и объемного расхода газа с целью установления условий отклонения от закона Дарси. Особое внимание было уделено точности измерений расхода газа при данном давлении и температуре, а также перепада давления. Перепад давления в зависимости от проницаемости образца определялся или дифференциальным компенсационным манометром ДМК-6 конструкции ВНИИКАнефтегаз, допускающим максимальную относительную погрешность измерений 0,6–1 %, или при помощи образцовых манометров при изучении низкопроницаемых пород. Каждая экспериментальная точка выдерживалась в течение более 3-х часов, что было вполне достаточным временем для достижения установившегося потока газа. Поддерживались постоянными все возможные факторы, способные дополнительно повлиять на величину проницаемости. Вязкость и плотность газа имели следующие значения: $\mu_1 = 0{,}0183$ сП и $\mu_2 = 0{,}01825$ сП, $\rho_1 = 0{,}00124$ г/см^3 и $\rho_2 = 0{,}0045$ г/см^3 – для 1-го и 2-го образца соответственно (табл. I.9).

На рис. I.6 в качестве примера приведены результаты проверки воспроизводимости опытных данных при прямом (увеличении $\Delta P/L$) и обратном (уменьшении $\Delta P/L$) ходе эксперимента на образце № 1 (см. табл. I.9: длина

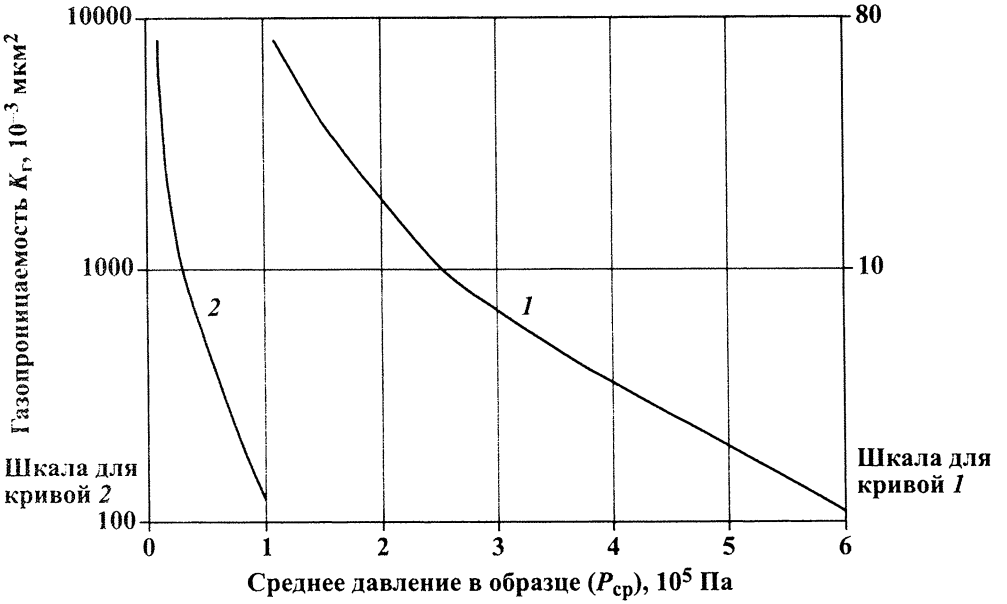


Рис. I.5. Область значений газопроницаемости $K_г$, требующая поправки на проскальзывание газа

образца L = 2,95 см). Видно, что линейный закон на данном образце сохраняется вплоть до величины $\Delta P / L$ = 0,26 кг/см^2. Однако подсчет проницаемости по формуле Дарси для каждого значения ΔP на участке сохранения линейного закона показывает (см. табл. I.9), что величина $K_{пр}$ неоднозначна (рис. I.7) и что для получения единственного значения этой величины, характеризующей пропускную способность данного образца, требуется усреднение по нескольким опытным данным ($K_{пр\,ср}$ = $107 \cdot 10^{-3}$ мкм^2) в области сохранения линейной фильтрации.

Однако результаты экспериментального изучения фильтрационных свойств низкопроницаемых ($K_{пр} \leq 1{,}5 \cdot 10^{-3}$ мкм^2 для газа) горных пород для неполярных и полярных жидкостей, полученные ранее в работе [112], показали, что закон Дарси сохраняется в довольно широких пределах изменения перепада давления в зависимости от объемной скорости фильтрации жидкостей

Рис. I.6. Зависимость градиента давления от объемного расхода газа ($K_{пр}$ = $107 \cdot 10^{-3}$ мкм^2):
1 – при увеличении расхода газа; *2* – при уменьшении расхода газа; *3* – теоретическая прямая

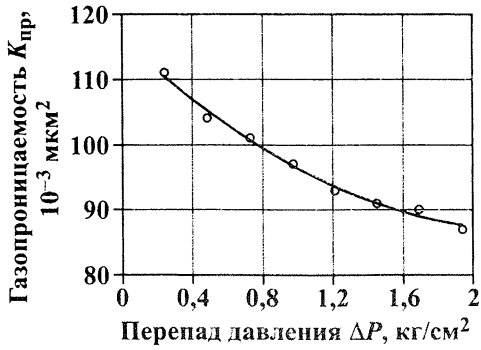


Рис. I.7. Зависимость газопроницаемости образца (песчаника) ($K_{пр}$ = 105·10^{-3} мкм^2) от перепада давления

(рис. I.8). Исследования проведены на установке УИПК-1, позволяющей задавать постоянный расход жидкости (или газа). В качестве неполярной жидкости применялся очищенный от полярных примесей керосин (поверхностное натяжение σ = 46,7 эрг/см^2), а полярной жидкостью был тот же керосин с добавлением 1 % туймазинской нефти.

Опыты по фильтрации проводились при постоянных давлениях: внешнем (обжиме) $P_{внеш}$ = 400 кг/см^2 и пластовом $P_{пл}$ = 100 кг/см^2. Применение более широкого диапазона объемных скоростей фильтрации лимитировалось большими перепадами давления (свыше 300 кг/см^2), на которые не была рассчитана УИПК-1, с одной стороны, и невозможностью задания таких минимальных скоростей фильтрации, которые могут обусловливать нижний предел проницаемости по закону Дарси, с другой.

В изученном диапазоне объемных скоростей фильтрации (от 1·10^{-3} до 50·10^{-3} см^3/с) неполярных и полярных жидкостей сквозь ряд низкопроницаемых образцов пород ни в одном случае не были обнаружены отклонения от линейного закона (см. рис. I.8), что свидетельствует о соответствии характера фильтрации закону Дарси. Небольшие примеси нефти, использованной в качестве поверхностно-активной добавки, лишь уменьшают проницаемость породы вследствие образования на стенках поровых каналов адсорбционных молеку-

Рис. I.8. Зависимость перепада давления от объемной скорости фильтрации неполярной и полярной жидкостей (известняк, площадь Чекмачуш, $K_{пр}$ = 1,2·10^{-3} мкм^2):
1 – фильтрация неполярного керосина; *2* – фильтрация полярного керосина (1%-ная концентрация нефти в керосине)

лярных слоев, сужающих эффективное сечение каналов фильтрации, но не нарушают линейного закона фильтрации.

Практическое значение полученных результатов состоит в том, что низкопроницаемые породы, слагающие кровлю и подошву залежей нефти, способны передавать гидростатическое давление.

Отмеченный выше факт отклонения от закона Дарси при фильтрации газа сквозь достаточно хорошо проницаемые образцы при небольших градиентах давления обычно объясняется явлением проскальзывания газа, которое должно учитываться поправкой Клинкенберга. В стандарте указан только этот способ контроля за сохранением линейности потока.

Следует упомянуть еще два способа такого контроля:

– по величине параметра Re (число Рейнольдса);

– по параметру Дарси Да.

Для приблизительной оценки структурных особенностей пористой среды разными исследователями были предложены различные формулы для выражения параметра Re, дающие разные значения критических чисел для одних и тех же пористых сред. Критические значения числа Рейнольдса при подсчетах по разным формулам для различных пористых сред изменяются в широких пределах, увеличиваясь или уменьшаясь до 700 раз. Как установлено в работе [1], наименьший диапазон изменения числа Re получается при вычислении последнего по формуле Н.С. Ледневой:

$$\mathrm{Re} = \frac{4 \cdot V \cdot \rho \cdot \sqrt{2K}}{\mu}, \qquad \text{(I.80)}$$

где V – скорость фильтрации, см/с; K – проницаемость, Д; ρ – плотность жидкости или газа, г/см^3; μ – вязкость, сП (мПа·с).

Так, для сцементированных песчаников оказывается, что $\mathrm{Re} \leq 0{,}06$–$0{,}1$. Подсчитанные по этой формуле параметры Re высокопроницаемых пород при фильтрации газа соответствуют области нарушения линейного закона, а для малопроницаемых – соответствуют сохранению этого закона [112]. Отмечено также, что неоднозначность проницаемости зафиксирована даже в пределах сохранения линейного закона фильтрации.

Было высказано предположение, что одно из возможных объяснений причины, обуславливающей получение неоднозначности значений проницаемости при разных перепадах давления, состоит в том, что расчетная формула Дарси не полностью описывает процесс фильтрации флюидов.

По рекомендации В.Н. Щелкачева (1948 г.), соответствие фильтрации жидкости или газа линейному закону можно контролировать по величине параметра Дарси:

$$\mathrm{Да} = \frac{V \cdot \mu \cdot L}{\Delta P \cdot K_{\text{пр}}}, \qquad \text{(I.81)}$$

где V – скорость фильтрации, см/с; μ – вязкость, сП (мПа·с); L – длина образца, см; ΔP – перепад давления кг/см^2; $K_{\text{пр}}$ – проницаемость, Д.

Из табл. I.9 видно, что рассчитанные параметры Да во всех случаях можно принять равными единице, т.е. в приведенных примерах закон Дарси считается сохраняющимся.

Таким образом, границы сохранения линейного закона фильтрации, устанавливаемые по выше перечисленным критериям, являются в определенной ме-

Таблица I.9

Характер взаимосвязи градиента давления с объемным расходом газа и критические параметры фильтрации

Номер образца	Градиент давления ΔP, кг/см^2	Объемный расход жидкости Q, см^3/с	$K_{пр}$, 10^{-3} мкм^2	Параметр Re	Параметр Да	Линейная скорость фильтрации, см/с	Литотип породы
1	0,242 0,485 0,725 0,970 1,210 1,450 1,690 1,935	3,30 6,12 8,97 11,50 13,90 16,35 18,76 20,60	0,111 0,104 0,101 0,097 0,093 0,091 0,090 0,087	0,064 0,114 0,166 0,208 0,247 0,290 0,326 0,353	1,005 1,000 1,001 1,002 0,980 1,002 1,010 1,000	0,50 0,93 1,36 1,74 2,10 2,42 2,84 3,12	Песчаник мелкозернистый, длина l = 2,95 см; площадь F = 6,6 см^2
2	3,19 6,77 13,15 19,35 29,05	0,0155 0,0214 0,0350 0,0447 0,0614	$0{,}61\cdot10^{-4}$ $0{,}402\cdot10^{-4}$ $0{,}337\cdot10^{-4}$ $0{,}29\cdot10^{-4}$ $0{,}265\cdot10^{-4}$	$0{,}24\cdot10^{-4}$ $0{,}27\cdot10^{-4}$ $0{,}40\cdot10^{-4}$ $0{,}477\cdot10^{-4}$ $0{,}625\cdot10^{-4}$	1,010 0,999 0,994 1,010 0,995	0,0221 0,00306 0,005 0,0064 0,00875	Алевролит песчанистый, длина l = 2,85 см; площадь F = 7,0 см^2

ре условными, так как газонасыщенность, рассчитанная по формуле Дарси, принимает различные значения при различных перепадах давления.

Очевидно, что процесс движения жидкостей и газов сквозь пористые среды при любой скорости фильтрации управляется силами сопротивления, обусловленными силами внутреннего трения вследствие вязкости флюида, с одной стороны, и силами, обусловленными весомостью (плотностью), с другой. Другими словами, потери энергии при движении однофазной жидкости в пористой среде складываются из потерь на преодоление вязкостного сопротивления и потерь на преодоление плотностного сопротивления.

В связи с такими представлениями исследователи [5, 471] предложили соотношение между градиентом давления и скоростью фильтрации рассчитывать по двучленной формуле вида:

$$\frac{\Delta P}{L} = a \cdot \mu \cdot V + b \cdot \rho \cdot V^2, \qquad (I.82)$$

где a и b – коэффициенты, учитывающие отдельно влияние вязкости и плотности флюида.

Было предложено измерять коэффициенты проницаемости K_μ и K_ρ по следующей двучленной формуле:

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{\mu}{K_\mu} + \frac{\rho}{K_\rho} \cdot V^2, \qquad (I.83)$$

где K_μ и K_ρ – коэффициенты проницаемости для вязкой и весомой жидкости соответственно.

Тогда связь между расходом жидкости и перепадом давления принимает вид:

$$\frac{\Delta P}{L} = a \cdot Q + b \cdot Q^2. \qquad (I.84)$$

На основании полученных экспериментальных данных строится график зависимости величин $\frac{\Delta P}{Q \cdot L} = f(\overline{Q})$, где $\overline{Q} = \frac{2 \cdot Q \cdot P_2}{P_1 + P_2}$ – при фильтрации газа. Коэффициент a равен отрезку, отсекаемому прямой на оси $\Delta P / \Delta L$; тангенс угла наклона α прямой к оси Q определяет величину b.

Используя формулы (I.83) и (I.84) величины K_μ и K_ρ вычисляют следующим образом:

$$K_\mu = \frac{Q \cdot \mu \cdot L}{F \cdot \Delta P} = \frac{\mu}{a \cdot F}; \qquad (I.85)$$

и

$$K_\rho = \frac{Q^2 \cdot \rho \cdot L}{F^2 \cdot \Delta \cdot P} = \frac{\rho}{a \cdot F^2}. \qquad (I.86)$$

Формулы (I.85) и (I.86) имеют размерности площади и длины, соответственно.

Использование параметра Рейнольдса Re в качестве критического числа для установления условий отклонения от закона Дарси объясняется попытками некоторых исследователей [5, 319, 254, 437, 482] при изучении режимов фильтрации в пористых средах перенести понятийный аппарат из трубной в подземную гидравлику. Так возникло объяснение физического смысла второго члена в двучленной формуле, как «инерционной силы сопротивления» движению флюида в пористой среде.

Такое объяснение казалось очевидным, вполне понятным, и потому было с легкостью воспринято [109]. После опубликования работы В.Н. Николаевского [331] не оставалось никаких сомнений по поводу того, что действие инерционных сил в пористой среде значительно и их надо учитывать.

Физическая сущность влияния инерционных сил, оказывающих сопротивление течению жидкости или газа, по мнению этого автора, заключается в следующем. Вследствие микронеоднородности пористой среды и извилистости поровых каналов жидкость (газ) движется в пустотном пространстве с изменяющейся от точки к точке скоростью. Локальное изменение скорости движения частиц жидкости происходит не мгновенно, а в течение некоторого промежутка времени, в результате чего возникают местные торможения частиц. Непрерывное изменение скорости движения частиц жидкости В.Н. Николаевский назвал случайным полем локальных скоростей жидких частиц в отличие от поля мгновенных скоростей в турбулентном потоке. Существенное отличие поля локальных скоростей в породе от поля мгновенных скоростей в турбулентном потоке заключается в том, что характер течения жидкости в последнем является неустойчивым, тогда как течение жидкости в пористой среде является устойчивым, обусловленным постоянной микроструктурой этой среды. «Местные изменения скорости движения частиц жидкости, вызванные сложностью микроструктуры пористой среды и проявляющиеся в виде локальных торможений движению отдельных частиц, образовывают инерционные силы сопротивления».

Такое объяснение казалось достаточно убедительным, а влияние именно инерционных сил на течение жидкости (газа) в породе приобрело статус общепринятого понятия.

Однако по мнению М.М. Кусакова, высказавшего свои соображения в устной беседе с автором [109], неправомочно употреблять словосочетание «инер-

ционные силы сопротивления», так как «силы сопротивления» нельзя относить к числу инерционных сил. Известно, что последние появляются лишь в ускоренно движущейся системе координат и при очень высоких скоростях движения жидкости или газа. В нефтяном пласте такие условия, как известно, отсутствуют. Следовательно, силы сопротивления движению жидкости или газа в условиях пласта нельзя относить к инерционным силам.

Закон Дарси – это эмпирический закон, и его физический смысл состоит в допущении пропорциональности объемного расхода градиенту давления. Если же это допущение не оправдывается на опыте, то считается, что градиент давления представляет собой некоторую функцию объемного расхода, которую можно разложить в ряд Тейлора по степеням. При этом можно взять два, три и более первых членов. Иначе говоря, это чисто формальная операция, в которой не следует искать глубокого физического смысла. Следовательно, практическое применение двучленной формулы фильтрации не имеет такого значения, которое придавалось ей первоначально; и было ошибочным поддерживать рекомендацию ее как одного из новых способов расчета проницаемости [109].

Таким образом, принятый ранее стандарт определения абсолютной проницаемости горных пород в лабораторных условиях не нуждается в настоящее время, по нашему мнению, в фундаментальных изменениях и дополнениях.

§ 2. ВЛИЯНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТЬ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГОРНЫХ ПОРОД

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ НА ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТЬ ПОРОД

Исходя из физической сущности проницаемости, некоторые исследователи считают, что при лабораторных определениях пропускной способности пород для газа и жидкости должны быть получены однозначные величины проницаемости [304]. Однако есть исследования, показавшие, что газопроницаемость, определенная в атмосферных условиях, значительно выше проницаемости пород для жидкости [364]. Повышенная проницаемость пористых сред для газа по сравнению с жидкостями объясняется явлением проскальзывания газа вследствие незначительного внутреннего трения молекул газа.

Проницаемость пород для газа зависит от средней длины свободного пробега молекул. Следовательно, проницаемость, измеренная по газу, будет приближаться к проницаемости, измеренной по жидкости, при условии, когда средняя длина свободного пробега молекул станет соизмеримой с радиусом действия молекул жидкости, что практически достигается при высоких общих давлениях газа. Для ламинарного течения газа сквозь пористые среды Клинкенберг [578] предложил формулу

$$K_{\text{пр г}} = \frac{B \cdot K_{\text{пр ж}}}{P} + K_{\text{пр ж}}, \qquad (I.87)$$

где $K_{\text{пр г}}$ – газопроницаемость при абсолютном давлении P; $K_{\text{пр ж}}$ – предел, к которому стремится $K_{\text{пр г}}$ при $P \to \infty$, соответствующий проницаемости для жидкости; B – константа, зависящая от длины среднего пробега молекул газа.

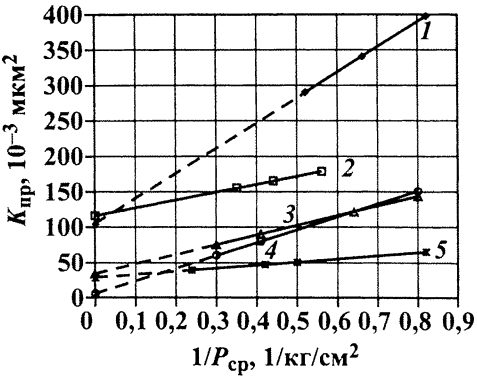


Рис. I.9. Зависимость газопроницаемости пород от обратной величины общего давления газа.
Песчаники мелкозернистые, проницаемость для керосина, мкм^2: *1* – $K_{ц} = 91{,}5 \cdot 10^{-3}$, *2* – $K_{к} = 125 \cdot 10^{-3}$, *3* – $K_{к} = 57 \cdot 10^{-3}$; *4* – песчаники среднезернистые, проницаемость для керосина $K_{к} = 24 \cdot 10^{-3}$ мкм^2; *5* – алевролит, проницаемость для керосина $K_{к} = 19 \cdot 10^{-3}$ мкм^2

Из формулы (I.87) видно, что проницаемость пористых сред для газа больше проницаемости их для жидкости на величину первого слагаемого $B \cdot K_{пр\,ж} / P$. При $P \to \infty$ это слагаемое становится бесконечно малой величиной, которой можно пренебречь, а проницаемость для газа совпадает с проницаемостью для жидкости [57].

В качестве примера на рис. I.9 представлена прямолинейная зависимость газопроницаемости образцов пород нижнемеловых отложений Восточного Ставрополья от обратной величины общего давления газа; экстраполяция этой прямой до пересечения с осью $K_{пр}$ в точке $K_{пр\,ж}$, где $P = \infty$, дает значение проницаемости образца для жидкости. Из рис. I.9 видно, что полученные методом экстраполяции значения проницаемости образцов пород для жидкости совпадают с проницаемостью тех же образцов, определенной фильтрацией керосина при перепадах давления до 2,0 кг/см^2 и температуре 20 °С.

Зависимость газопроницаемости пород от кинетического состояния газа подтверждается также опытными данными, представленными на рис. I.10. Как видно из графика, газопроницаемость пород снижается по мере увеличения общего давления газа при условии постоянства перепада давления и гидравлического обжима образца.

По мере увеличения температуры газопроницаемость пород также уменьшается (рис. I.11) вследствие уменьшения средней длины свободного пробега молекул газа, так как увеличивается кинетическая скорость движения молекул, возрастают силы трения, увеличивается обмен количеством движения между отдельными слоями газа.

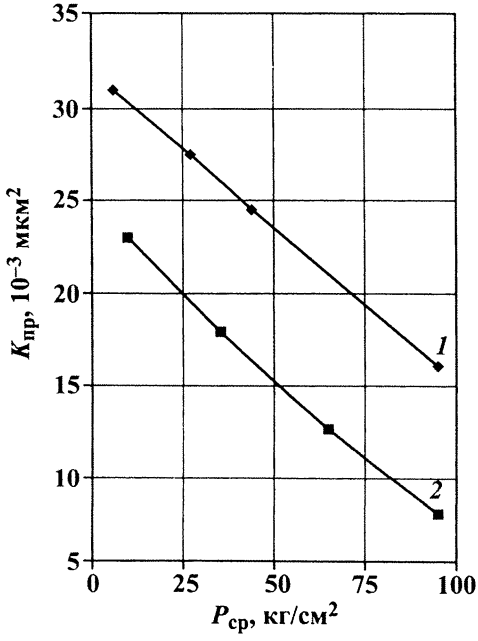


Рис. I.10. Зависимость газопроницаемости пород от давления газа.
Песчаник: *1* – разнозернистый, *2* – мелкозернистый

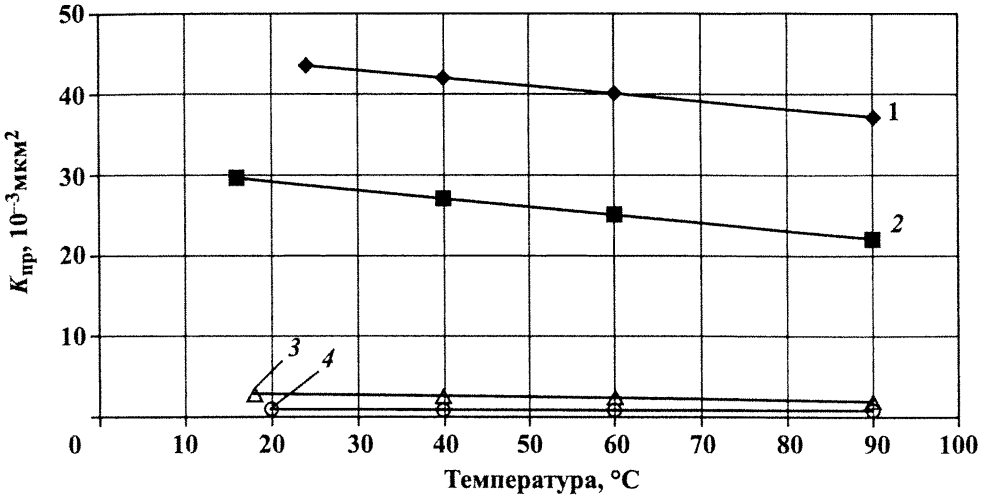


Рис. I. 11. Зависимость газопроницаемости пород-коллекторов от температуры.
Песчаник мелкозернистый: *1* – алевритистый, $P_{внш}$ = 15 кг/см^2, $P_{общ}$ = 1,0 кг/см^2; *2* – алевритистый, $P_{внш}$ = 400 кг/см^2, $P_{общ}$ = 1,0 кг/см^2; *3* – $P_{внш}$ = 15 кг/см^2, $P_{общ}$ = 3,0 кг/см^2; *4* – $P_{внш}$ = 400 кг/см^2, $P_{общ}$ = 3,0 кг/см^2

На рис. I.12 представлена зависимость газопроницаемости образцов пород от обратной величины общего давления газа при различных температурах. Как видно из графика, при одних и тех же значениях общего давления, но при различной температуре, проницаемость имеет разные значения. Более того, экстраполяция прямых $K_{пр\,г} = 1/P$ при различной температуре до оси $K_{пр}$ дает несколько значений проницаемости породы для жидкости.

Приведенные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что уравнение Клинкенберга также не является универсальным. Это уравнение учитывает влияние общего давления газа на проницаемость, но не учитывает влияния температуры.

Таким образом, измеренная в лабораторных условиях проницаемость горных пород для газа выше проницаемости их для жидкости, не взаимодействующей с породой. Температура и общее давление газа снижают газопроницаемость пород, приближая последнюю к проницаемости их для жидкости.

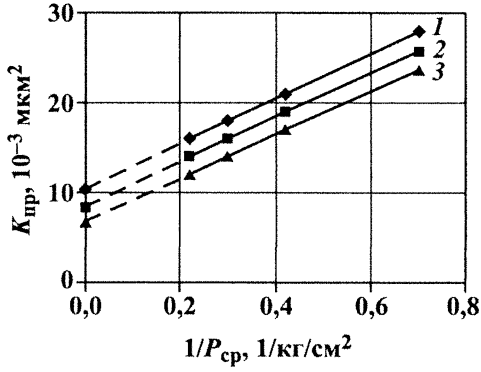


Рис. I.12. Зависимость газопроницаемости пород от обратной величины общего давления газа при различных температурах.
Песчаник мелкозернистый: *1* – при t = 20 °С, *2* – при t = 40 °С, *3* – при t = 60 °С

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГОРНЫХ ПОРОД

К основным механическим свойствам горных пород относятся сжимаемость, упругость и пластичность, характеризуемые соответствующими коэффициентами. Изучением сжимаемости различных нефтесодержащих пород под действием давления в связи с вопросами, касающимися уточнения оценки запасов нефти, а также проектирования разработки нефтяных месторождений, занимались в середине прошлого века ряд зарубежных и отечественных исследователей [14, 26, 519, 655]. Так, Карпентер и Спенсер подвергли всестороннему сжатию нефтеносные песчаники, измеряя объемы сжимаемых образцов и объемы их поровых пространств при различном давлении в интервале от 7 до 569 кг/см^2. Оказалось, что общее уменьшение в объеме порового пространства для всех испытанных песчаников колебалось в среднем от 2,8 до 3,6 %. В.Н. Щелкачев [483] подсчитал значения коэффициентов сжимаемости исследованных песчаников и получил, что в интервале 140–170 кг/см^2 коэффициент сжимаемости непостоянен и колеблется в пределах $\beta = (1{,}2–2{,}0)\cdot10^{-5}$ 1/(кг/см^2). Значение коэффициента сжимаемости девонских песчаников, по данным Д.А. Антонова [14], изменяется в пределах $(0{,}86–1{,}26)\cdot10^{-5}$ 1/(кг/см^2), а для известняков по данным [26] $\beta = 1{,}0–1{,}5\cdot10^{-5}$ 1/(кг/см^2).

Из всех работ, посвященных определению сжимаемости горных пород при различающемся давлении, можно сделать вывод, что при высоком (выше 1000 кг/см^2) давлении сжатия сжимаемость пород значительно меньше по сравнению со сжимаемостью пород при пластовом давлении. Это объясняется тем, что более тесная упаковка зерен породы, а также уплотнение цементирующего материала происходит при относительно низком давлении, что следует учитывать при характеристике упругих свойств продуктивного пласта. При более высоком давлении происходит дальнейшее, уже незначительное уплотнение зерен в местах их контактов, а также незначительная сжимаемость самих минералов.

Горные породы при напряжении, не превышающем определенную величину, обладают упругими свойствами. Показано, что упругие свойства горных пород в очень большой степени зависят от напряжения [Т. Карман, 1915]. При напряжении, превышающем предел упругости в горных породах, может наблюдаться либо перемещение отдельных зерен и, следовательно, нарушение сцепления между ними, либо внутренние изменения зерен и кристаллов, выражающиеся в нарушении кристаллической решетки. Перемещение зерен может происходить при низком давлении, нарушение же кристаллической решетки происходит только при высоком давлении. Соответственно этому могут быть разными и модули, характеризующие упругие свойства пород при разном давлении.

Результаты многочисленных лабораторных определений модуля Юнга E, модуля сдвига G и коэффициента Пуассона ν показали, что они зависят от давления. Так, по данным [655], модуль Юнга для мрамора при $P = 3$ кг/см^2 равен $E = 1{,}5\cdot10^{11}$, а при $P = 80$ кг/см^2 $E = 1\cdot10^{11}$; по Ф. Бергу для песчаника $G = 3{,}06\cdot10^{11}$ при $P = 1$ кг/см^2 и $G = 3{,}98\cdot10^{11}$ при $P = 500$ кг/см^2.

Зависимость модулей упругости от давления также свидетельствует о том, что при сжатии горных пород, по-видимому, происходит переупаковка и уплотнение зерен, а следовательно, и изменение порового пространства. Существует мнение, что горные породы являются типично хрупкими телами, между тем как геологические, так и экспериментальные наблюдения дают многочисленные доказательства, что в действительности горные породы представляют собой пластичные тела.

Пластичные свойства проявляются особенно отчетливо в условиях всестороннего сжатия при высоком давлении. Основополагающими работами по исследованию пластических свойств горных пород до настоящего времени являются исследования Григгса [557] по изучению более широкой проблемы «ползучести» пород. Отечественные исследователи механических свойств горных пород [391, 265, 151, 153, 155] также показали, что значительная часть горных пород уже при нагрузках, составляющих 10–15 % от разрушающих напряжений, испытывают при медленном нагружении пластические (необратимые) деформации.

Таким образом, из всех отечественных и зарубежных работ, посвященных изучению влияния давления на упругость, пластичность и сжимаемость горных пород можно сделать вывод, что под действием нагрузки на скелет породы последний претерпевает упругие или пластические изменения в зависимости от величины приложенного напряжения. Изменения, происходящие в пористой среде, выражаются в том, что объем свободного от твердого скелета пространства под влиянием давления изменяется.

Нефтяной пласт – единая гидродинамическая система, обладающая определенным запасом потенциальной энергии за счет гравитационных сил, энергии упругого сжатия пород, пластовых жидкостей и газов. Коэффициенты сжимаемости нефти и воды зависят от давления и температуры. Так, по данным [151], в диапазоне давлений от 70 до 175 кг/см^2 и температуре от 15 до 70 °С коэффициент сжимаемости нефти $\beta_н$ изменяется в широких пределах: от $7 \cdot 10^{-5}$ до $140 \cdot 10^{-5}$ 1/ат; для воды $\beta_в = 4{,}5 \cdot 10^{-5}$ 1/ат, а по данным [14] $\beta_в = 2{,}7 \cdot 10^{-5}$ 1/ат.

Под упругим режимом нефтяного пласта понимают режим, при котором на поведение пласта существенно влияет упругость пород и содержащихся в них жидкостей. Характерным признаком упругого режима являются длительные неустановившиеся процессы падения пластового давления, вызванные пуском или остановкой одной или нескольких скважин. Восстановление пластового давления происходит иногда в течение нескольких часов или даже дней и зависит как от физических характеристик пласта, так и от свойств насыщающих жидкостей. Это связано, как показали исследования Г.И. Баренблатта и А.Н. Крылова [28], с упругопластичными свойствами нефтесодержащих пород. Эти авторы поставили и теоретически решили задачу о неустановившемся движении упругой жидкости в неупругой пористой среде, что было подтверждено опытами Н.С. Гудок [118]. Проведенные расчеты показали, что на процесс восстановления давления в пласте существенно влияет необратимость деформаций пористой среды: восстановление давления протекает значительно быстрее при неупругой деформации, чем при упругой.

Существование необратимого характера деформации песчано-алевролитовых пород в процессе эксплуатации нефтяных и газовых залежей подтверждено многими авторами как по данным лабораторных, так и промысловых исследований. Показано, что необратимая деформация коллекторов повинна в снижении темпов отбора нефти и нефтеотдачи пластов [410]. Это явление необходимо предотвращать на вновь вводимых в разработку залежах, для чего требуется постановка специальных исследований.

Влияние необратимой деформации гранулярной малопроницаемой породы на характер восстановления пластового давления при гидродинамических исследованиях скважин отмечено в работе [450], хотя, к сожалению, этот очевидный факт даже не упоминается. Попытки объяснить затруднения, возникшие при интерпретации случаев отклонения от линейного закона фильтрации, только тем, что нефть приобретает свойства неньютоновской жидкости (изменением

структуры молекул нефти, «переплетением» их между собой), являются неубедительными. Существование механизма превращения нефти из ньютоновской жидкости в неньютоновскую под сейсмовоздействием требует как экспериментального, так и теоретического подтверждения.

Таким образом, изменения физических свойств пород при упругой или неупругой деформации обусловлены объемными деформациями порового пространства и породообразующих минералов. Значения объемных деформаций зависят от среднего значения нормального напряжения σ, пластового давления P и температуры t в пласте.

Значение нормального напряжения зависит от веса вышележащих пород, геометрии, упругости деформируемого пласта и конкретной тектонической обстановки, влияющей на напряженное состояние породы в естественных условиях залегания.

Из механики твердого тела известно, что напряженное состояние в любой точке деформируемого тела определяется шестью компонентами: тремя нормальными и тремя касательными или тангенциальными. Касательные напряжения могут возникать только в скелете грунта. Нормальные же напряжения, как действующие на площадку, могут передаваться частично скелетом грунта, частично жидкостью, заполняющей поры. При этом изменение давление в жидкости вызывает перераспределение части напряжения, передаваемого скелетом, и части напряжения, передаваемого жидкостью. Если давление жидкости уменьшается, то часть напряжения, которая передается скелетом, увеличивается. При изменении давления жидкости изменяется тензор напряжений, действующих в пористой среде, и, следовательно, изменяется и пористость, так как пористость двояким образом зависит от давления жидкости: с одной стороны, на величину пористости влияет изменение объема зерен вследствие их сжатия, а с другой – пористость зависит от давления через напряжение, вызывающее более плотную упаковку твердых частиц.

Жидкость, заполняющая поры, подчиняется законам гидромеханики, передавая напряжение в форме гидростатического давления. Вследствие малой сжимаемости жидкости можно считать, что деформация пористой среды обусловливается только деформацией скелета. Деформируемость скелета может характеризоваться также зависимостью проницаемости от напряжения.

В связи с тем, что прямого метода определения величины σ пока не существует, применяется более упрощенная схема деформации, в основе которой принимается, что гравитационные силы являются основными силами, определяющими напряженное состояние пласта на различных глубинах [153]:

$$\sigma = \frac{1}{3} \cdot (1 + 2K) \cdot g \cdot h \cdot \delta_{\text{п ср}}, \tag{I.88}$$

где h – глубина, м; g – ускорение свободного падения; $\delta_{\text{п ср}}$ – средняя плотность вышележащих пород; $K = \nu/(1 - \nu)$ – коэффициент бокового распора; ν – коэффициент Пуассона.

Принимая, что в течение геологического времени главные нормальные напряжения становятся равными между собой (вследствие релаксации касательных напряжений), можно считать, что $K \to 1$. Тогда

$$\sigma = \sigma_z = \sum_{i=1}^{N} g \cdot h_i \cdot \delta_{\text{п } i}, \tag{I.89}$$

где σ_z – вертикальное главное нормальное напряжение; h_i – мощность i-го литологического интервала с плотностью $\delta_{\text{п } i}$.

Так как породы-коллекторы подвержены внутреннему гидростатическому давлению P, то на деформацию породы оказывает влияние разность между σ и P, которая названа эффективным напряжением:

$$(\sigma - P) = \sum_{i=1}^{N} g \cdot h_i \cdot (\delta_{п\,i} - \delta_{в\,i}), \qquad (I.90)$$

где $\delta_{в\,i}$ – плотность жидкости (воды), насыщающей поры i-го интервала.

Уравнение (I.90) можно записать в виде

$$(\sigma - P) = g \cdot h \cdot (\delta_{п\,ср} - \delta_{в\,ср}), \qquad (I.91)$$

где $\delta_{п\,ср}$ и $\delta_{в\,ср}$ – средние по разрезу плотности породы и воды.

Методы и аппаратура изучения коллекторских свойств пород с учетом напряженного состояния пласта изложены в работах Л.М. Марморштейна [301], Г.М. Авчяна [4] и В.М. Добрынина [163].

Основные требования, которые должны быть выполнены при моделировании пластовых условий, состоят в следующем.

1. Конструкция основного узла установки – кернодержателя – должна обеспечивать:

– создание и поддержание всестороннего сжатия исследуемого образца и его температуры;

– обеспечение точного отсчета изменения как объема порового пространства, так и проницаемости.

2. При воспроизведении условий залегания пласта необходимо не допустить превышения предела прочности структуры породы, предварительно подсчитав величину эффективного напряжения на исследуемой глубине.

3. Определение изменений фильтрационно-емкостных характеристик, происшедших вследствие деформируемости структуры, необходимо производить после прекращения деформации (т.е. при стабилизации показаний в течение нескольких часов). Установлено, что величина упругого гистерезиса снижается при увеличении продолжительности исследований [163] и при повторных циклах нагружения и разгрузки породы.

4. При изучении влияния давления на изменение коэффициентов пористости и проницаемости образцы породы ступенчато нагружают (или разгружают) всесторонним или разноосным давлением обычно при постоянных пластовом давлении и температуре с интервалами 50–100–150–200–300–500 кг/см^2, фиксируя время стабилизации показаний. Максимальное значение эффективного напряжения не должно превышать эффективное напряжение на глубине отбора образца породы.

5. Установлено, что изменение физических свойств коллекторов под влиянием давления и температуры может происходить как в результате упругих, так и необратимых деформаций. Учитывая, что воздействие изменения напряжения на керн при подъеме на поверхность является кратковременным, условились считать, что происходят только обратимые деформации. Следовательно, полученные данные об упругих изменениях свойств пород-коллекторов можно использовать в гидродинамических расчетах при составлении проектов разработки.

6. При изучении сильно глинистых песчаных и низкопористых карбонатных пород, показывающих, как правило, значительные остаточные деформации, рекомендуется проводить 2–3 цикла нагружения и разгрузки, не превышая пластовых напряжений и температуры.

7. Получение «петли гистерезиса» при прямом (нагружении) и обратном (разгрузке) ходе деформационной кривой сжатия свидетельствует о том, что время, необходимое для завершения процесса деформации, было, по-видимому, недостаточным, и что исследуемому образцу необходимо дать «время отдыха».

Полные изменения какого-либо физического свойства породы, происходящие вследствие влияния упругих объемных деформаций и температуры, можно представить в следующем виде [154]:

$$\frac{\chi^{\sigma, P, t}}{\chi} \approx \left(\frac{\chi^{(\sigma-P)}}{\chi}\right)_{P, t} \cdot \left(\frac{\chi^{P, t}}{\chi^{P}}\right)_{(\sigma-P), t} \left(\frac{\chi^{t}}{\chi}\right)_{\sigma-P}, \qquad \text{(I.92)}$$

где $\chi^{\sigma, P, t}$ – физические свойства породы при пластовых условиях; χ – то же, при атмосферных условиях; $\left(\frac{\chi^{(\sigma-P)}}{\chi}\right)_{P, t}$ – относительное изменение физического свойства породы в результате снижения или увеличения эффективного напряжения при P = const и t = const; $\left(\frac{\chi^{P, t}}{\chi^{P}}\right)_{(P, t)}$ – относительное изменение физического свойства породы при изменении пластового давления от P_1 до P при P = const и t = const; $\left(\frac{\chi^{t}}{\chi}\right)_{(\sigma-P)}$ – относительное изменение физического свойства породы при изменении пластового давления от P_1 до P при $(\sigma - P)$ = const и t = const.

Первый сомножитель в уравнении (I.92) определяет наиболее значительное изменение физического свойства породы, происходящее в результате объемной деформации последней при снятии эффективного напряжения (моделирование процесса выбуривания образца породы). Второй и третий сомножители в уравнении (I.92) определяют изменения, происходящие с породой в результате деформации зерен породы и цемента при снижении или увеличении температуры и порового давления.

Так как два последних сомножителя определяют изменения физических свойств, происходящие при выносе керна после выбуривания на поверхность, то их, как правило, объединяют. Тогда:

$$\frac{\chi^{\sigma, P, t}}{\chi} \approx \left(\frac{\chi^{(\sigma-P_1)}}{\chi}\right)_{P, t} \left(\frac{\chi^{P, t}}{\chi^{P_1}}\right)_{(\sigma-P), t}.$$

Второй сомножитель в этом уравнении имеет незначительную величину. Уравнение используется для приведения экспериментальных данных, полученных в атмосферных условиях, к пластовым.

При подсчете запасов нефти методом упругого материального баланса, а при подсчете запасов газа – по методу падения давления необходимы сведения о величине сжимаемости коллектора.

Для определения величины объемных деформаций коллекторов служат три коэффициента сжимаемости [154]:

- коэффициент сжимаемости скелета породы

$$\beta_{ск} = -\frac{1}{V}\cdot\left(\frac{\partial V}{\partial \sigma}\right)_{P,\,t} = -\frac{1}{V}\cdot\left(\frac{\partial V}{\partial(\sigma - P)}\right)_{P,\,t}; \qquad (I.93)$$

• коэффициент сжимаемости пор

$$\beta_{п} = -\frac{1}{V_{п}}\cdot\left(\frac{\partial V_{п}}{\partial \sigma}\right)_{P,\,t} = -\frac{1}{V_{п}}\cdot\left(\frac{\partial V_{п}}{\partial(\sigma - P)}\right)_{P,\,t}; \qquad (I.94)$$

• коэффициент сжимаемости твердой фазы

$$\beta_{тв} = -\frac{1}{V}\cdot\left(\frac{\partial V}{\partial \sigma}\right)_{(\sigma-P),\,t} = -\frac{1}{V}\cdot\left(\frac{\partial V}{\partial (P)}\right)_{(\sigma-P),\,t}, \qquad (I.95)$$

где индексы у скобок показывают, что частные производные взяты при постоянном пластовом давлении P, постоянной температуре t и при постоянной разности $(\sigma - P)$.

Коэффициенты сжимаемости связаны между собой соотношением

$$\beta_{ск} = K_{п}\cdot\beta_{п} + \beta_{тв}, \qquad (I.96)$$

где $K_{п}$ – пористость.

В лабораторных условиях значение $\beta_{ск}$ определяется тензометрированием, величина $\beta_{п}$ – по объему вытесненной жидкости из порового пространства и величина $\beta_{тв}$ – измерением деформаций образца, не защищенного оболочкой. Значения коэффициентов сжимаемости твердой фазы некоторых пород изменяются по мере увеличения давления. Так, в пределах $P = 0$–600 бар значения $\beta_{тв}$ изменяются следующим образом:

– для мрамора $(0{,}136–0{,}124)\cdot10^{-5}$ 1/(кг/см^2);
– для известняка $(0{,}242–0{,}236)\cdot10^{-5}$ 1/(кг/см^2);
– для песчаника кварцевого $(0{,}262–0{,}255)\cdot10^{-5}$ 1/(кг/см^2).

Видно, что породообразующие минералы характеризуются относительно низкой сжимаемостью. Следовательно, изменение физических свойств пород-коллекторов происходит в основном за счет деформации порового пространства. Установлено [154], что коэффициент сжимаемости пор уменьшается по мере увеличения всестороннего сжатия. Показано, что в интервале давления от $(\sigma - P)_{min} = 25$–100 1/(кг/см^2) (в зависимости от породы) до значения $(\sigma - P)_{h}$, не превышающего предел прочности породы, это снижение происходит по гиперболическому закону:

$$\beta_{п} = \frac{\beta_{п\ max}\cdot(\sigma - P)_{min}}{\sigma - P}, \qquad (I.97)$$

где $\beta_{п\ max}$ – значение $\beta_{п}$ в точке $(\sigma - P)_{min}$.

Большое влияние на величину коэффициента сжимаемости пор песчано-глинистых коллекторов оказывает содержание глинистых минералов: с увеличением глинистости $\beta_{п}$ возрастает в соответствии с соотношением

$$\beta_{п\ max} = \frac{\left(\beta_{п\ max}\right)'}{1 - \eta_{гл}}, \qquad (I.98)$$

где $\left(\beta_{п\ max}\right)'$ – максимальный $\beta_{п}$ чистых коллекторов; $\eta_{гл}$ – относительная

глинистость коллектора (объем глинистых минералов, приходящихся на единицу объема порового пространства чистого коллектора).

Наименьшие значения $\beta_{п\ max}$ характерны для хорошо отсортированных кварцевых песчаников, сильно уплотненных песчано-глинистых пород с повышенным содержанием карбонатного цемента. Наиболее высокие значения $\beta_{п\ max}$ отмечены для неотсортированных песчаников, слабо уплотненных песчаных пород, полимиктовых песчаников.

Увеличение температуры от комнатной до 120–150 °С приводит к небольшому (на 5–10 %) увеличению значения $\beta_п$ песчаных коллекторов. Коэффициент сжимаемости пор известняков и доломитов увеличивается с температурой на 10–17 % [4]. Исследования [590] показали, что наличие воды в порах коллектора увеличивает их сжимаемость на 10–13 % по сравнению с сухими породами.

Выше упоминалось, что деформируемость горных пород влияет в основном на пористость и проницаемость пород, причем проницаемость изменяется под влиянием термодинамических условий значительно больше, чем пористость. Экспериментальные исследования показали, что проницаемость коллекторов возрастает в результате упругой деформации скелета породы при снижении эффективного напряжения и деформации глинистых включений в порах водонасыщенного коллектора при одновременном изменении пластового давления и температуры. Изменение проницаемости образцов пород описывается соотношением

$$\frac{K_{пр}^{\sigma, P, t}}{K_{пр}} \cong \left(\frac{K_{пр}^{(\sigma-P)}}{K_{пр}}\right)_{P, t} \left(\frac{K_{пр}^{P, t}}{K_{пр}}\right)_{(\sigma-P)}. \qquad (I.99)$$

Для учета пластовых условий рекомендуется значение проницаемости коллектора, определенное в атмосферных условиях, умножить на поправочный коэффициент, приведенный в [163].

Изучению коллекторских свойств горных пород в зависимости от давления и температуры, имеющих место на больших глубинах, посвящены работы многих отечественных исследователей [210]. Было установлено закономерное уменьшение пористости и проницаемости с глубиной. Однако в работах [10] вполне справедливо и физически обоснованно высказано мнение, что «коэффициент проницаемости не характеризует гидродинамические и фильтрационные условия флюидонасыщенных пород, так как он не учитывает роли другой, равнозначной составляющей процесса фильтрации – самой жидкости». «Именно фильтрационные и гидродинамические свойства системы порода–флюид, а не обособленно взятая проницаемость представляют ценность при изучении условий существования и разработки промышленных месторождений подземных флюидов на больших глубинах». Предложено изучать так называемый коэффициент подвижности $\Phi = K_{пр} / \mu,$, где μ – вязкость флюида, который полностью характеризует условия фильтрации. Изучение изменения подвижности с глубиной сводится к исследованию функции $\Phi(H) = \frac{K_{пр}(H)}{\mu(H)}$, где H – глубина.

Оказалось, что функции $\Phi(H)$ и $\mu(H)$ убывают с глубиной с разной скоростью для разных регионов и литологических комплексов. Отмечено, что скорость их убывания снижается с возрастанием температуры и глубины, оказывая сложное влияние на свойства функции $\Phi(H)$: для воды в результате большей

скорости изменения $\mu(H)$ по сравнению со скоростью изменения $K_{пр}(H)$ в начальном интервале изменения глубины значение $\Phi(H)$ на этом участке возрастает. На конечном интервале изменения глубины этот процесс изменяет свое направление: в результате большей скорости изменения $K_{пр}(H)$ по сравнению со скоростью изменения $\mu(H)$ значение $\Phi(H)$ в этом интервале убывает, что свидетельствует о наличии максимума этой функции на глубине, которая названа оптимальной. Расчеты фильтрационного параметра $\Phi(H)$ для системы нефть-порода подтвердили сохранение закономерности изменения этой функции с глубиной: отмечено монотонное повышение функции $\Phi(H)$ для некоторой глубины $\{\Phi(H)_{max}\}$, а затем некоторое ее снижение [10].

Наличие максимума функции $\Phi(H)$ на определенной глубине имеет большое практическое значение с точки зрения прогноза продуктивности и приемистости скважин на больших глубинах, так как «для данного погружающегося водонасыщенного пласта существует единственная глубина залегания, на которой фильтрационные параметры максимальны» [79].

Однако при изучении фильтрационных характеристик глубокозалегающих нефтенасыщенных пород возникают проблемы, связанные с разнообразием типов и составов нефтей, а также с дискретностью и неизвестной до сих пор закономерностью расположения нефтяных залежей на глубине. Оказалось, что каждая из изученных нефтей имеет свою, только ей присущую функцию $\Phi(H)$ [79].

Поиск и освоение залежей нефти на больших глубинах – важная промышленно-экономическая задача. В связи с этим процитированные работы следует рассматривать как новый методический подход в освоении больших глубин. Вместе с тем, эти работы со всей очевидностью показали, что изучение характера взаимодействия нефтей с породой с точки зрения взаимосвязи между составом, поверхностно-молекулярными и энергетическими свойствами и минералогическим составом содержащей ее породы – еще одно направление обогащения наших знаний об истории появления и развития этой третьей ветви органического мира на Земле.

Завершая изложение различных методических подходов к изучению проницаемости горных пород, можно сделать следующий вывод. Проницаемость – очень сложная физическая характеристика горной породы и ее необходимо изучать, моделируя как пластовые условия фильтрации в многокомпонентной системе порода–вода–нефть, так и множество факторов, влияющих на поведение этой системы [253].

Глава 5

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕФТЕВОДОНАСЫЩЕННОСТИ ПОРОД-КОЛЛЕКТОРОВ

Нефтенасыщенность пород-коллекторов определяется расчетным путем по разности между объемом пустотного пространства и объемом воды в нем прямым или косвенными методами.

Следует различать понятия начальной и остаточной водонасыщенности. Начальная водонасыщенность – это водонасыщенность породы невскрытого

нефтяного пласта. Это водонасыщенность изначально сопутствующая нефти и распределенная по мощности залежи согласно закону капиллярно-гравитационного равновесия фаз. Это – пластовая вода, имеющая не только минерализацию, но и другие физические и поверхностно-активные свойства, характерные только для данного пласта [115, 116].

Под понятием же «остаточная водонасыщенность» обычно подразумевают количество воды, остающееся в породе после применения в лабораторных условиях различных способов ее удаления из образца, полностью насыщенного моделью пластовой воды. Разработаны и широко применяются различные способы: капиллярометрический, центрифугирования, капиллярной вытяжки, испарения, вытеснения воды углеводородной жидкостью. Предполагается, что при удалении воды под воздействием создаваемых внешних сил моделируются пластовые условия. Безусловно, это вынужденный выход из ситуации, когда практически отсутствует иной путь обоснования величины нефтенасыщенности пласта при подсчете запасов нефти. Этот путь прежде всего экономически выгоден, так как определение водонасыщенности прямым способом обходится дорого.

Применение косвенных методов определения $K_{ост}$ в лабораторных условиях должно быть физически обоснованно и стандартизированно, чтобы не допускать методологических отклонений, а следовательно, и методических ошибок. Однако, несмотря на большие финансовые затраты, прямой способ определения начальной водонасыщенности породы в пластовых условиях необходимо осуществлять хотя бы на одной, контрольной скважине исследуемого продуктивного горизонта.

§ 1. ПРЯМОЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ НАЧАЛЬНОЙ ВОДОНАСЫЩЕННОСТИ

С целью определения начальной нефтеводонасыщенности продуктивных пластов при бурении скважин обычно применяют два типа растворов на нефтяной основе:

1) безводный известково-битумный (ИБР);

2) раствор на нефтяной основе (РНО); а также водоуглеводородные инвертные эмульсии (ИЭР).

Содержание воды в безводных растворах не превышает 2–5 %, а в инвертных эмульсионных растворах может достигать 60 %. Применение РНО улучшает вынос керна из слабосцементированных интервалов, что расширяет диапазон решаемых задач при интерпретации материалов ГИС. Однако необходимо учитывать некоторые ограничения при изучении кернового материала. В частности, керн, поднятый с применением РНО, вследствие проникновения в породу углеводородного фильтрата не дает информации о характере насыщения коллектора [394]. Более того, внедрение нефтяного фильтрата в водонасыщенный пласт затрудняет выделение в разрезе продуктивных интервалов. Но, с другой стороны, применение РНО позволяет сохранить в отбираемом керне величину и минерализацию начальной водонасыщенности из нефтяной части пласта при условии надежной консервации и сохранении этой воды при отборе и хранении керна. Установлено, что надежная консервация керна достигается при хранении его в самом безводном буровом растворе и при оперативном консервировании [347, 368].

При бурении же на инвертном эмульсионном растворе начальная водона-

сыщеность керна может сохраняться, но может и завышаться за счет внедрения в породу эмульсии.

Ряд исследователей показали, что для определения начальной водонасыщенности продуктивных пластов наиболее предпочтителен керн, отобранный на безводном растворе, и анализ его с применением или дистилляционно-экстракционного метода, или ретортного метода [347].

Однако, основываясь на опыте определения нефтеводонасыщенности пород скв. 43 Прасковейского месторождения Восточного Предкавказья, пробуренной с применением известково-битумного раствора и со сплошным отбором керна в интервале 2460–2640 м, в общепринятый прямой метод вынужденно внесли некоторые уточнения. Так как величина начальной нефтеводонасыщенности – основной параметр при подсчете запасов нефти, то правильная оценка этой величины имеет первостепенное значение.

Определение объема начальной водонасыщенности. Общепринятый прямой метод определения начальной водонасыщенности пород заключается в применении экстракционно-дистилляционной отгонки воды и нефти, предположительно сохраненных в образце продуктивной породы в процессе бурения, отбора, транспортировки и хранения поднятого керна. Предполагалось, что измеренный в мернике экстракционно-дистилляционного прибора (аппарат Закса или Дина-Старка) объем воды идентичен объему воды в пластовых условиях. Возможные потери воды при переходе от пластовых условий к атмосферным, как правило, не учитывались. Таким образом, не учитывались различия состояния и состава жидкостей в пластовых и атмосферных условиях.

Безусловно, способ такого учета должен быть прежде всего объективным, независящим ни от методики определений, ни от ошибок опыта. По нашему мнению, такой объективный контроль может быть, если считать породы из непродуктивной толщи полностью водонасыщенными. При этом следует исходить из того, что вода, заполняющая поры в осадочных породах, находится при определенных температуре и давлении и является обязательно газонасыщенной.

Ниже предлагаются некоторые дополнения к общепринятой методике определения и расчета начальной водонасыщенности прямым способом. Прежде всего необходимо произвести разбивку изучаемых отложений на продуктивные и заведомо непродуктивные с помощью или люминисцентного анализа и фиксирования окраски растворителя, или фотографирования в дневном и ультрафиолетовом свете.

Для этого образец породы освобождают от сохранной оболочки и из срединной его части откалывают кусочек, взвешивают и сразу же помещают в аппарат Закса. Растворитель в аппарате должен быть нагрет, чтобы исключить влагу, сконденсированную на внутренних стенках аппарата. После этого производится детальное макроописание породы с отбором кусочков на все необходимые виды анализов.

Время, необходимое для дистилляции всей воды из изучаемого образца для плотных пород, как показали специальные исследования, должно быть не менее 15 ч, а для рыхлых пород – 5–7 ч. В таком случае исключаются потери воды вследствие незаконченной дистилляции.

Был проанализирован весь поднятый керновый материал, вне зависимости от предполагаемой продуктивности вскрытых горизонтов. Иначе говоря, методика анализа всех отобранных образцов была одинакова, как если бы весь керновый материал являлся продуктивным. Конечной целью этих исследований было установление объективных признаков нефтенасыщенности всего кернового материала. К объективным качественным признакам нефтенасыщенности можно отнести люминисценцию и окраску растворителя при дистилляции.

Люминисценция. Предварительно было установлено, что нефть, нанесенная на чистые образцы пород Прасковейской площади, люминисцирует светло-голубым, а фильтрат известково-битумного раствора – темно-желтым. Имея такие отличительные признаки, все исследуемые свежие образцы пород раскалывали вдоль и поперек напластования и просматривали в ультрафиолетовых лучах. По характеру свечения в образцах пород фиксировалось наличие или отсутствие всяких признаков нефти. Эту же задачу может выполнить и фотографирование в ультрафиолетовом свете.

Окраска растворителя при дистилляции. Для определения начальной нефтеводонасыщенности из срединной части исследуемого образца породы откалывают кусочек, не имевший непосредственного контакта с известково-битумным раствором. Ненарушенная прозрачность растворителя (толуола) после отгонки воды на аппарате Закса свидетельствует о том, что образцы отобраны из непродуктивной части пласта.

Сопоставимость основных признаков нефтенасыщения породы – данных по люминесценции, фотографий в ультрафиолетовом свете и окраски растворителя – с пористостью, карбонатностью и проницаемостью пород дает возможность с определенной уверенностью сделать заключение о продуктивности или непродуктивности исследуемых интервалов.

Анализ опытных данных по начальной водонасыщенности образцов пород, отобранных из заведомо непродуктивных горизонтов, показал, что ни в одном из изученных образцов не было получено 100%-ной водонасыщенности. Так как потери воды как при отборе, хранении и транспортировке, так и в процессе отгонки на аппарате Закса (последнее проверялось неоднократно) были исключены, возникла необходимость в анализе причин, обусловивших заниженные значения водонасыщенности в непродуктивных породах. Ниже приведены обоснования поправок, которые, на наш взгляд, необходимо вносить в величины начальной водонасыщенности, полученные прямым дистилляционно-экстракционным методом на аппарате Закса.

Поправка на минерализацию воды («поправка на соль»)

Средняя минерализация пластовой воды Прасковейского месторождения составляет 3–3,5 %. При отгонке в мернике аппарата Закса получается дистиллированная вода, а соль остается в образце, – пластовая вода занимает в образце больший объем на величину объема соли. Эта «поправка на соль» определяется экспериментально. Исходя из известной минерализации и компонентного состава пластовой воды, приготовляется ее модель.

Одни и те же образцы пород насыщаются сначала дистиллированной водой, затем, после высушивания – моделью пластовой воды. Оказалось, что разница в объемах между пластовой и дистиллированной водами, измеренными в аппарате Закса, составляет в среднем 4 %. Таким образом, во всех расчетах принималась поправка на соль, равная 4 %.

Поправка на растворимость природного газа в пластовой воде

Известно, что растворимость природного газа в пластовой воде зависит от давления, температуры и степени минерализации воды. Растворимость природного газа в пластовой воде $\Gamma_{в\,пл}$ согласно [9] определяется по формуле

$$\Gamma_{в\,пл} = \Gamma_{в\,пр}(1 - X \cdot Y), \qquad (I.100)$$

где $\Gamma_{в\,пр}$ – растворимость природного газа в пресной воде, м^3/м^3; X – поправочный коэффициент, учитывающий минерализацию воды; Y – степень минерализации воды, %.

При определении растворимости природного газа в пластовой воде Прасковейского месторождения взяты следующие пластовые данные: $P_{пл}$ = = 300 кг/см^2, T = 130 °С, минерализация 3 %. Согласно зависимости [9] растворимость газа в пресной воде составляет 3,66 м^3/м^3, а с поправкой на минерализацию пластовой воды

$$\Gamma_{в\,пл} = 3,66(1 - 3X) = 3,33 \text{ м}^3/\text{м}^3 \quad \text{при } X = 0,03.$$

Поправка на растворимость газа в пластовой воде, или пластовый объемный фактор, вычисляется следующим образом. Пластовый объемный фактор для пресной воды, насыщенной природным газом при указанных давлении и температуре, согласно [9] равен 1,055, а для дегазированной – 1,045. Тогда по формуле получим

$$\frac{1,045 + (1,055 - 1,045) \cdot 3,33}{3,66} = 1,054 \text{ [м}^3/\text{м}^3\text{]}.$$

Количество газа, растворенного в пластовой воде, полученное выше аналитическим путем, практически совпало с естественным газосодержанием в других скважинах изучаемых отложений Прасковейского месторождения. Так, по фактическим данным содержание газа в соседних скважинах (№ 40, 41, 44) составило в среднем 1,9 м^3/м^3, т.е. несколько ниже расчетного (3,66 м^3/м^3), а в скв. 37 – 3,74 м^3/м^3 (выше расчетного), что свидетельствует о реальности исходных расчетных данных. Поправка на пластовый объемный фактор была взята равной 1,03, что соответствует среднему газосодержанию по указанным скважинам.

Поправка на вытеснение воды фильтратом бурового известково-битумного раствора

Как при первичном осмотре кернового материала на буровой, так и при вторичном макроописании в лабораторных условиях, почти во всех случаях отмечалась значительная горизонтальная пропитка образцов фильтратом бурового раствора. Другими словами, не было оснований считать известково-битумный раствор непроникающим. И было бы ошибкой не учитывать объем воды, вытесненной фильтратом из образца в процессе бурения. В непродуктивных породах вес фильтрата равен разнице в весах между первоначальным весом породы и его сухим весом вместе с весом выделившейся при дистилляции воды с поправкой на соль.

В пластовых условиях вес вошедшего фильтрата должен быть равен весу вытесненной им воды:

$$V_в \cdot \rho_в = V_ф \cdot \rho_ф, \qquad (I.101)$$

где $V_в$ и $V_ф$, $\rho_в$ и $\rho_ф$ – объем и плотность воды и фильтрата соответственно. Отсюда:

$$V_в = \frac{V_ф \cdot \rho_ф}{\rho_в} = \frac{P_ф}{\rho_в}. \qquad (I.102)$$

Таким образом, объем вытесненной фильтратом воды $V_в$ определяется делением веса фильтрата $P_ф$ на плотность пластовой воды, равную 1,04 г/см^3 в данном случае.

В продуктивных горизонтах также наблюдалось проникновение фильтрата бурового раствора, который трудно количественно отделить от нефти, содержащейся в этих образцах. В таких случаях было принято решение брать среднюю поправку (0,13), равную средней поправке для непродуктивных пород, определенной на большом числе образцов, а остальное поровое пространство принималось занятым нефтью и водой. Не учитывать эту поправку, которая оказалась значительной, было бы ошибкой, так как вытеснение воды фильтратом здесь так же было неизбежным. При внешнем осмотре образцы пород были водонасыщенны.

В качестве примера в табл. I.10 приведены величины начальной водонасыщенности, определенные в непродуктивных породах прямым методом и рассчитанные с учетом вышеуказанных поправок.

Аналогичный анализ пород из продуктивных отложений показал, что полученные величины $K_{в\ нач}$ оказались вполне реальными для подобного типа коллекторов на Прасковейском месторождении.

Таким образом, при определении начальной водонасыщенности пород прямым дистилляционно-экстракционным способом необходимо вносить соответствующие поправки, учитывающие различие между объемом воды в атмосферных и пластовых условиях.

После достижения в испытуемом образце равновесной водонефтенасыщенности содержание воды и нефти в образце определяется дистилляционным методом. Однако этот метод очень трудоемок и требует хорошей лабораторной оснащенности, поэтому он не нашел широкого применения.

С целью уточнения величины $K_{в\ нач}$, определяемой прямым методом, в работе [211] рекомендуется вводить поправку на пластовые условия по формуле

$$K_{в\ нач} = \frac{K_{в\ нач} \cdot \beta \cdot \left[K_{п\ а} \cdot (1 - K_{п\ п})\right]}{K_{п\ п} \cdot (1 - K_{п\ а})}, \qquad (I.103)$$

где $K_{в\ н\ п}$, $K_{п\ п}$, $K_{в\ н\ а}$ и $K_{п\ а}$ – начальная водонасыщенность и пористость при пластовом (п) и атмосферном (а) давлениях; β – объемный коэффициент для пластовой воды, изменяющийся от 1,01 до 1,06.

Использование этой формулы возможно в том случае, если величины $K_{в\ н\ п}$ и $K_{п\ п}$ достаточно легко и точно определяются на имеющейся в распоряжении соответствующей аппаратуре.

После достижения в испытуемом образце равновесной водонасыщенности содержание воды и нефти в нем определяется дистилляционным методом.

Сопоставление величин начальной водонасыщенности прямым и косвенными методами показали [211], что существует определенное расхождение, которое возрастает с уменьшением пористости и проницаемости.

В связи с тем, что бурение специальных оценочных скважин производят очень редко из-за их дороговизны, обычно пользуются косвенными методами определения начальной нефтеводонасыщенности пород в лабораторных услови-

Таблица I.10

Примеры определения значений начальной водонасыщенности образцов пород скв. 43 Прасковейского месторождения с учетом поправок*

Номер образца	Объем воды в мернике, $см^3$	Объем пор, $см^3$	Начальная водонасыщенность $K_{в\ нач}$, $см^3$ (с поправками)				Объем воды в порах с поправками, $см^3$	Начальная водонасыщенность $K_{в\ нач}$, % от $V_{пор}$	
			«На соль», $см^3$		На газосодержание, $см^3$	На проникновение фильтрата, $см^3$		Без поправок	С поправками
			Поправка (к показанию в мернике)	Объем воды (с учетом поправки)					
1	1,18	1,295	0,047	1,227	1,262	0,028	1,290	91,0	99,6
2	0,35	0,525	0,014	0,364	0,375	0,143	0,518	66,5	99,0
3	0,46	0,670	0,018	0,478	0,493	0,175	0,668	68,6	99,7
4	0,54	0,745	0,0216	0,561	0,578	0,163	0,741	72,4	99,5
5	0,68	0,770	0,027	0,707	0,728	0,039	0,767	88,3	99,6
6	0,94	1,080	0,0376	0,977	1,005	0,071	1,076	87,0	99,5
7	0,70	0,930	0,028	0,728	0,750	0,169	0,919	75,1	99,0

*Учитываются поправки на минерализацию пластовой воды; на растворение газа в пластовой воде; на проникновение фильтрата бурового раствора.

ях. Самым точным является метод замещения воды нефтью, моделирующий пластовые условия, т.е. с соблюдением давления и температуры, величин капиллярных давлений, соотношения вязкостей и т.д.

§ 2. КОСВЕННЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСТАТОЧНОЙ ВОДОНАСЫЩЕННОСТИ ПОРОД-КОЛЛЕКТОРОВ В ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ

Ряд косвенных методов предусматривает искусственное создание и последующее определение объема воды, находящейся в пласте вместе с нефтью и газом. В основе этих методов лежит стремление создать при помощи приложенных внешних сил количество неснижающейся водонасыщенности, принимаемой в каждом методе в качестве связанной воды. Предполагается, что в процессе опыта между фазами достигается термодинамическое равновесие, эквивалентное равновесию в ненарушенном нефтяном пласте.

Сущность основных методов была кратко изложена в работах [345, 461, 462]. Ниже приведено более детальное описание каждого косвенного метода, из применяемых в настоящее время в отраслевых лабораториях.

Исходя из того, что оценка коэффициента $K_{в\ ост}$ обычно производится на керновом материале любым из косвенных методов и в связи с отсутствием стандартных требований, предъявляемых к каждому методу, считаем необходимым эти требования напомнить.

Метод измерения капиллярных давлений

Метод измерения капиллярных давлений является наиболее распространенным и широко применяемым. Искусственное воспроизведение в образце пластового состояния равновесия осуществляется при помощи малопроницаемой перегородки, содержащей однородные по размеру поры.

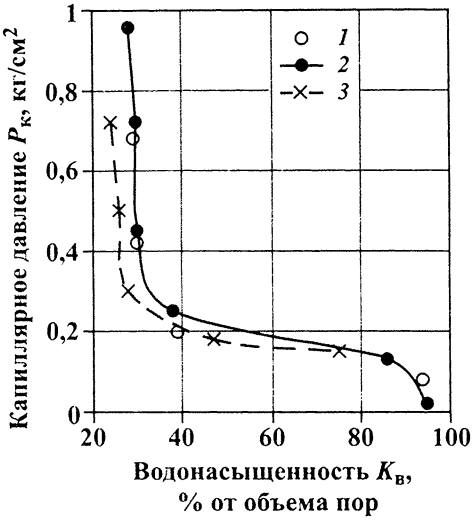


Рис. I.13. Зависимость капиллярного давления от водонасыщенности.
Песчаники мелкозернистые, $K_{пр}$, мкм^2: *1* – $417 \cdot 10^{-3}$, *2* – $87 \cdot 10^{-3}$, *3* – $555 \cdot 10^{-3}$

Размер пор перегородки, обычно изготовленной из простого фаянса, должен быть таким, чтобы вытесняемая вода не прорывалась через перегородку при давлении, несколько превышающем максимальное давление вытеснения из испытуемого образца. Основные требования метода заключаются в осуществлении надежного капиллярного контакта между образцом и перегородкой и в постепенном повышении давления вытеснения. При наличии капиллярного контакта между перегородкой и образцом из последнего вытесняется часть насыщающей его воды, если приложить к несмачивающей фазе (нефти, газу) некоторое давление. Вытеснение воды из образца при данном давлении вытеснения происходит до тех пор, пока величина суммарного капиллярного давления $P_к$ в поровых каналах не уравновесит давление вытеснения ΔP. В образце останется только то количество воды, которое удерживается капиллярными силами в состоянии равновесия $P_к$ и ΔP.

Со схематическим разрезом капилляриметра, на котором рекомендуется выполнять измерения величин $P_к$ при разных водонасыщенностях $K_в$, можно ознакомиться в работах [109, 309].

В процессе опыта строится график зависимости $P_к = f(K_{ов})$ (рис. I.13).

Продуктивность нефтяного пласта обычно характеризуется следующими основными параметрами: пористостью, проницаемостью и нефтенасыщенностью.

При подсчете запасов и проектировании разработки любого месторождения всегда возникает вопрос о характере физической связи между отдельными параметрами продуктивности. Капиллярное давление – параметр, связывающий все эти три характеристики пласта. Поэтому измерение капиллярного давления должно стать таким же стандартным анализом, как и определение основных коллекторских свойств.

В качестве примера можно привести результаты изучения капиллярной характеристики песчано-алевритовых пород нижне-меловых отложений Восточного Предкавказья, полученные на основании экспериментальных данных о значениях капиллярных давлений, измеренных на большом количестве отдельных образцов в лабораторных условиях.

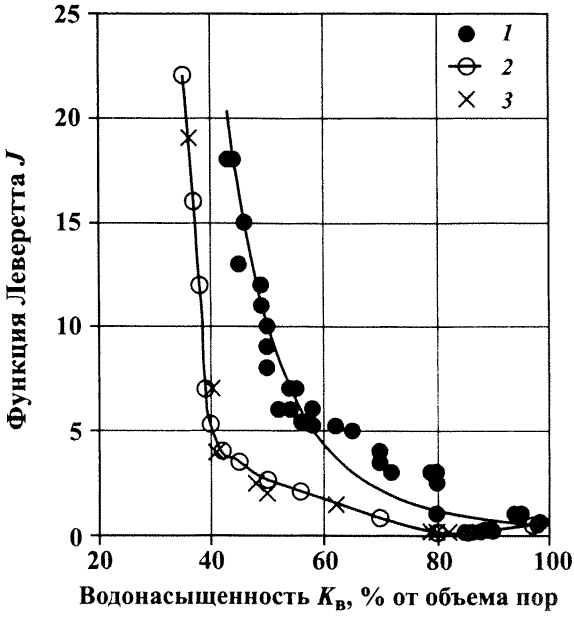


Рис. I.14. Зависимость коррелирующей функции $J = \frac{P_к}{\sigma \cdot \cos\theta}\sqrt{\frac{K_{пр}}{K_п}}$ **от водонасыщенности для пород VIII и IX пластов нижнего мела (месторождение Зимняя ставка):**
1 – алевролиты; *2, 3* – песчаники

Усреднение всех данных $P_к$ можно производить двумя методами: методом коррелирующей функции и статистическим методом.

В первом методе используется коррелирующая функция J [586], учитывающая физические свойства породы и жидкостей в виде

$$J(K_{о\,в}) = \frac{P_к}{\sigma \cdot \cos\theta}\cdot\sqrt{\frac{K_{пр}}{K_п}}, \qquad (I.104)$$

где $P_к$ – капиллярное давление, дин/см^2; σ – поверхностное натяжение, дин/см; $\cos\theta$ – контактный угол; $K_{пр}$ – проницаемость, см^2; $K_п$ – пористость, доли единиц.

Леверетт предполагал, что функция J будет универсальной для всех пород и пластов. Однако, как показали исследования, функция J имеет разные значения для различных литотипов.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что графическое изображение зависимости капиллярной функции J от насыщенности смачивающей фазы $K_{ов}$ дает специфическую кривую, отражающую капиллярное удерживание смачивающей жидкости. На рис. I.14 приведены кривые $J = f(K_{о\,в})$ для продуктивных VIII и IX пластов нижнего мела месторождения Зимняя Ставка Восточного Ставрополья. Опыты проведены на нескольких образцах песчаников и алевролитов, пористость и проницаемость которых изменялись в пределах: $K_п$ = 20–30 % и $K_{пр} = 50–300 \cdot 10^{-3}$ мкм^2.

Как видно из графика, функция J соответствующим образом исправляет данные по капиллярным давлениям для пород, имеющих различные пористость и проницаемость, и показывает основной характер капиллярного режима пористой среды.

Таблица I.11

Связь значений пористости, водонасыщенности и капиллярных давлений для пород нижнего мела (VII и IX пласты) Восточной площади (скв. 4)

Номер образца	Глубина, м	$K_п$, %	$K_{пр}$, 10^{-3} мкм^2	Капиллярное давление $P_к$, кг/см^2					
				0,02	0,04	0,06	0,08	0,1	0,25
				Водонасыщенность $K_в$, % от $V_{пор}$					
1	3097,3	16,9	100,0	68,0	45,0	38,7	38,0	34,0	29,2
2	3097,9	14,6	57,8	85,7	51,4	45,0	40,0	39,5	39,0
3	3098,9	17,0	84,3	71,0	34,4	34,0	33,0	31,0	29,6
4	3099,7	16,8	20,8	87,7	71,7	68,0	64,0	62,0	60,7
	Среднее	**16,3**	**65,7**	**78,1**	**50,6**	**46,4**	**43,8**	**41,6**	**39,6**
5	3097,5	20,0	124,0	70,6	41,2	38,7	35,2	34,2	34,0
6	3098,8	18,3	140,0	75,0	41,3	35,0	32,0	31,5	30,0
7	3099,1	18,0	118,0	86,0	65,0	53,0	48,0	40,0	36,6
8	3099,4	21,4	177,0	72,0	45,0	38,0	36,0	33,0	29,5
	Среднее	**19,4**	**139,7**	**75,9**	**48,1**	**41,2**	**37,8**	**34,8**	**32,6**
9	3097,7	22,3	390,0	71,0	42,0	32,0	23,0	23,2	23,1
10	3099,3	23,3	461,0	75,0	41,3	28,0	24,8	23,3	22,8
11	3100,6	22,6	230,0	66,8	40,0	30,0	25,0	23,8	23,0
	Среднее	**22,7**	**360,0**	**70,9**	**41,1**	**30,0**	**24,3**	**23,4**	**22,9**

Из приведенных экспериментальных данных можно сделать следующие выводы:

1) не наблюдается четкого разделения в капиллярных свойствах пород, составляющих VIII и IX пласты нижнего мела;

2) для обоих пластов отмечается различие в капиллярных характеристиках разных литотипов пород – песчаников и алевролитов.

При одних и тех же величинах $P_к$ алевролиты удерживают значительно большее количество воды, чем песчаники. Построение графиков $J = f(K_{ов})$ для других месторождений Восточного Предкавказья (Величаевское, Колодезное, Правобережное и др.) показали аналогичные результаты. Приведенные данные свидетельствуют о том, что капиллярная характеристика отдельных образцов пород одного пласта (VIII) может быть использована для описания капиллярных свойств соседнего (IX) пласта нижнего мела Восточного Ставрополья.

Второй метод – статистический. Чтобы установить зависимость между $P_к$ и пористостью, необходимо образцы для исследования выбирать так, чтобы данные на малом элементе пласта соответствовали бы капиллярной характеристике пласта в целом. Однако, чтобы получить более полную капиллярную характеристику пород, необходимо проанализировать или очень длинный образец, что практически невозможно, или 5–10 образцов с каждого погонного метра, так как каждая максимальная величина $P_к$ характеризует капиллярные свойства породы, имеющей только определенную пористость, и соответствует только определенному типу пород. В связи с этим и возникает необходимость определять статистическую зависимость между капиллярностью и пористостью. Выбранные для исследования образцы должны представлять:

1) основной тип пород интервала;

2) пределы пористостей, для которых размер пор изменяется от преимущественно больших пор для высокой пористости до малых пор для низкой пористости;

3) проницаемость образцов каждой выбранной пористости.

В табл. I.11 приведены значения $P_к$, пористости $K_п$, проницаемости $K_{пр}$ и водонасыщенности $K_{о\ в}$ для 22 образцов нижнего мела из интервала 3097,2–3100,6 м скв. 4 месторождения Восточное Прикумской нефтеносной области. Образцы пород были разбиты по пористости на три группы и средние кривые $P_к$ для каждой группы пористости наносились на график. Величины капиллярных давлений $P_к$ (0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,25 кг/см^2) выбирались так, чтобы охватить при минимальном $P_к$ наибольшие поры, а при максимальном $P_к$ – наименьшие поры.

Таким образом, средняя величина $P_к$ характерна для средней пористости каждой группы.

Табл. I.11 составили исходя из представлений о статистической тенденции изменения размеров пор по мере изменения пористости. Эти представления основаны на следующих общих положениях:

1. Изменение водонасыщенности для образцов различной пористости и проницаемости при $P_к$ = 0,25 кг/см^2 показывает изменения количества $K_{о\ в}$, происходящие в очень малых порах. В последней колонке табл. I.11 приведена средняя водонасыщенность для каждой пористости образца, расположенного на большом растоянии от уровня с $P_к$ = 0. Из этой же колонки видно, что минимальное среднее количество воды ($K_{о\ в}$ = 29,2 %) соответствует начальной водонасыщенности на относительно близком расстоянии от $P_к$ = 0. Отсюда следует, что для определения $K_{о\ в\ min}$ не всегда требуется применение высоких значений $P_к$.

2. Значение $P_к$ = 0,02 кг/см^2 выбрано для того, чтобы получить связь величин пористости и водонасыщенности на расстоянии, близком от уровня с $P_к$ = 0 (уровень свободной поверхности воды), охватывая изменения $K_{о\ в}$ в больших порах.

3. Кривые $K_{о\ в} = f(K_п)$ для выбранных $P_к$, изменяющихся от $P_к$ = 0,02 до 0,25 кг/см^2, показывают общую тенденцию этой зависимости для данного типа пород. Отклонение индивидуальных точек на кривой $P_к$ = 0,25 кг/см^2 показывает только наибольшее отклонение от средней величины, в то время как точки на кривой $P_к$ = 0,02 кг/см^2 свидетельствуют о хорошей или плохой соединяемости пор.

4. Как видно из рис. I.15 и I.16, для песчано-алевролитовых пород отмечается значительное увеличение водонасыщенности по мере уменьшения пористо-

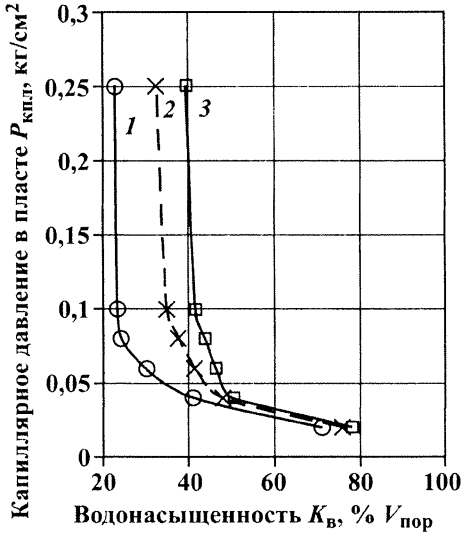


Рис. I.15. Связь капиллярного давления с водонасыщенностью в зависимости от пористости пород:
1 – $K_п$ = 22,7 %, *2* – $K_п$ = 19,4 %, *3* – $K_п$ = = 16,3 %

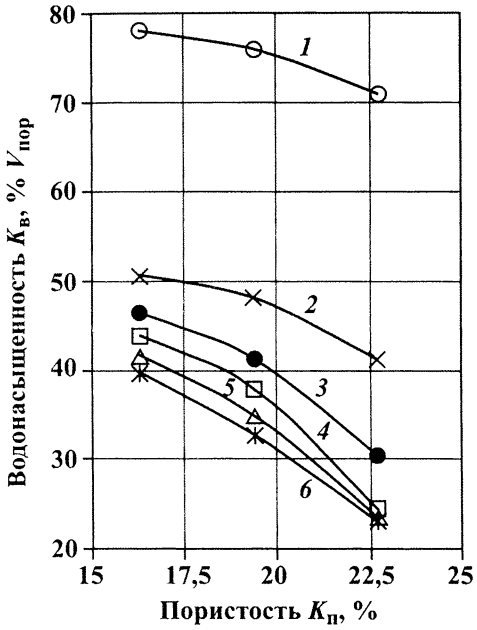


Рис. I.16. Взаимосвязь водонасыщенности и пористости через посредство капиллярных давлений.
Капиллярные давления $P_к$, кг/см^2: *1* – 0,02; *2* – 04; *3* – 0,06; *4* – 0,08; *5* – 0,1; *6* – 0,25

сти. Это особенно заметно из графика $K_{о\,в} = f(K_п)$, построенного в пределах выбранных величин капиллярных давлений (рис. I.16). Эти зависимости можно использовать для определения минимального размера пор, еще способных содержать углеводороды. Видно, что между кривой, рассчитанной для $P_к$ = = 0,02 кг/см^2 (т.е. для больших пор) и кривой $P_к$ = 0,25 кг/см^2 (для малых пор) существует значительная область, охватывающая более 50 % порового пространства. Это свидетельствует о том, что должна существовать относительно большая переходная зона между уровнем с $P_к$ = 0 и чисто нефтяной зоной. Если бы не отмечалось большого различия между кривыми $P_{к\,min}$ и $P_{к\,max}$ и наблюдалось бы подобие в формах этих кривых, то это означало бы, что не существует различия в размерах пор и что распределение пор по размерам для большей части изученных пород одинаково.

На рис. I.17 показана связь капиллярного давления с водонасыщенностью в зависимости от проницаемости (усредненной в достаточно узких пределах – см. табл. I.11) пород и расстояния от уровня $P_к$ = 0. Из графика видно, что мощность переходной зоны зависит от проницаемости пород.

Из приведенного примера, в котором кратко рассмотрена капиллярная характеристика продуктивных пород пластов нижнего мела месторождений нефти Восточного Ставрополья, можно сделать следующие выводы:

1) отмечается четкая зависимость между пористостью, проницаемостью, остаточной водонасыщенностью через посредство капиллярных давлений исследованных пород;

2) полученные зависимости подтверждают существование в отложениях нижнего мела переходных водонефтяных зон разной мощности, которые необходимо учитывать при подсчете запасов нефти.

Приведенный пример обработки экспериментальных данных по $P_к$ подтверждает необходимость стандартизации таких исследований. Принятый ранее проект отраслевого стандарта ОСТ 39-204–86 «Нефть. Метод лабораторного

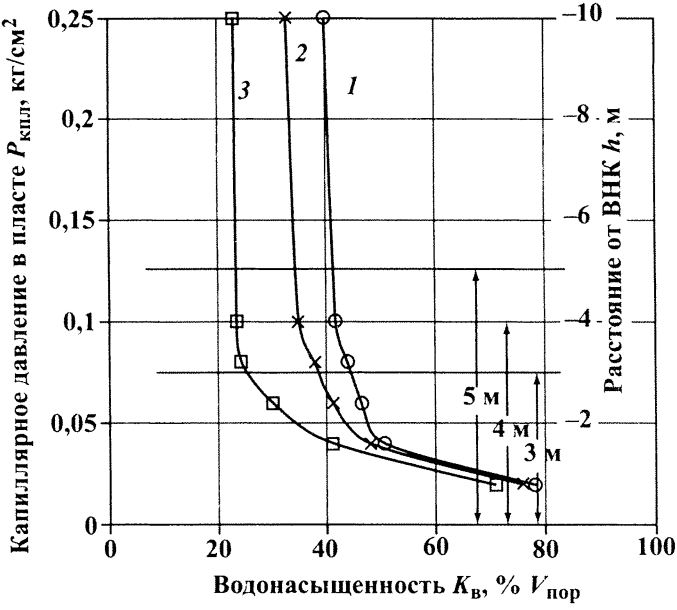


Рис. I.17. Связь капиллярного давления с водонасыщенностью в зависимости от проницаемости пород.
$K_{пр}$, 10^{-3} мкм^2: *1* – 65,7; *2* – 139,7; *3* – 360

определения остаточной водонасыщенности нефти и газа по зависимости насыщенности от капиллярного давления» со сроком введения с 1 января 1987 г. нуждается в некоторой корректировке.

Таким образом, метод измерения капиллярных давлений $P_к$, при условии выполнения необходимых методических требований, может приниматься на уровне стандарта, с результатами которого необходимо сопоставлять результаты, полученные другими косвенными методами. Удовлетворительная сопоставимость результатов с другими методами убеждает в правильности полученных данных, что очень важно при обосновании подсчетных параметров.

Однако основной недостаток этого метода – это длительность опыта (не менее 2–3 недель, а иногда и более), что приводит к нежелательной затяжке во времени, особенно в тех случаях, когда данные о начальной водонасыщенности пласта требуются в экстренном порядке.

Необходимость сокращения времени, затрачиваемого на определение неснижаемой водонасыщенности пород-коллекторов, привела к разработке метода с использованием центрифуги.

МЕТОД ЦЕНТРИФУГИРОВАНИЯ

Физической основой метода центрифугирования является достижение больших разностей давления на границе двух фаз в образце водонасыщенной породы под действием значительного ускорения, создаваемого в центрифуге. Вытеснение жидкости из пор образца при центрифугировании начинается при наличии на торцах перепада давления ΔP, превышающего капиллярное давление $P_к$ в самых крупных порах. Это вытеснение происходит вследствие того,

что ускорение a центробежного поля, развиваемое на центрифуге, превосходит ускорение свободного падения g в несколько раз.

Перепад давления между фазами рассчитывается по уравнению

$$\Delta P = (\rho_1 - \rho_2) \cdot g \cdot h, \qquad (I.105)$$

где ρ_1, ρ_2 – плотности фаз, г/см^3; g – ускорение свободного падения, равное 981 см/с^2; h – высота образца, см.

Расчет величины капиллярного давления производится при помощи следующего уравнения:

$$\Delta P = 1{,}11 \cdot 10^{-5} \cdot (\rho_1 - \rho_2) \cdot n^2 \cdot r \cdot h, \qquad (I.106)$$

где n – число оборотов в минуту; $r = \frac{r_1 + r_2}{2}$ – средний радиус вращения образца, см.

Уравнение (I.106) выводится из следующих соображений. Ускорение центробежного поля a, развиваемое на центрифуге, равно

$$a = \omega^2 \cdot r, \qquad (I.107)$$

где $\omega = 2 \cdot \pi \cdot n \cdot 60$ – угловая скорость с n оборотами в минуту. Тогда

$$a = \frac{4 \cdot \pi^2 \cdot n^2 \cdot r}{3600}.$$

По мере увеличения ускорения центробежного поля увеличивается возможность разделения неоднородных систем. Способность к разделению характеризуется так называемым коэффициентом разделения f, численно равным отношению ускорения центробежного поля, создаваемого при вращении ротора, к ускорению свободного падения g:

$$f = \frac{a}{g} = \frac{4 \cdot \pi \cdot n^2 \cdot r}{3600 \cdot 981} = \frac{9.86 \cdot n^2 \cdot r}{8{,}83 \cdot 10^5} = 1{,}11 \cdot 10^{-5} \cdot n^2 \cdot r. \qquad (I.108)$$

Величина перепада давления между фазами, приравниваемая величине капиллярного давления, рассчитывается по уравнению (I.105), где вместо ускорения свободного падения подставляется коэффициент разделения f, а перепад давления измеряется в г/см^2. Перепад давления в кг/см^2 рассчитывается по формуле (I.106).

Первые упоминания о применении этого метода приведены в работе [548]. Авторы работ [563, 637] практически обосновали надежность этого метода. Было установлено, что:

1) погрешность воспроизводимости результатов определения связанной воды в большинстве случаев меньше 1% от объема пор образца;

2) продолжительность центрифугирования, необходимая для достижения неснижаемой водонасыщенности, зависит от проницаемости пород: для образцов с проницаемостью меньше нескольких миллидарси продолжительность центрифугирования рекомендовалось увеличить до 8 ч и выше. При этом угловая скорость должна быть выбрана такой, чтобы эффективная разность давления между фазами составляла не менее 3–3,5 кг/см^2.

В ряде отечественных работ [256, 346] показано, что при подборе и соблюдении определенных режимов (число оборотов в минуту и время центрифугирования) результаты удовлетворительно сопоставимы с результатами капилляриметрических измерений.

Чтобы центрифуга работала спокойно, необходимо закладывание образцов производить в специальные стаканы из дюралюминия, имеющих одинаковую массу до 0,1 кг. Образцы, отобранные для центрифугирования, должны иметь один порядок по проницаемости, и масса образцов в насыщенном состоянии также должна быть примерно одинаковой. Такие образцы размещаются в противоположные ячейки ротора. При обнаружении различия в массах образцов, размещенных в стаканы, их необходимо уравнивать любыми дополнительными грузиками.

Во избежание влияния концевых эффектов рекомендуется использовать отечественную конструкцию дюралюминиевого стакана, предусматривающего или пористую мембрану, или применение специальной пористой насадки в виде песка [309].

Использование различных типов центрифуг отечественного или зарубежного производства показало, что основным требованием к центрифуге должна быть способность создавать максимальное число оборотов не ниже 6000 об/мин.

Опыт применения метода центрифугирования показал, что, приступая к определению неснижаемой водонасыщенности пород-коллекторов, следует прежде всего провести исследования оптимального времени центрифугирования и скорости вращения ротора, необходимых для преодоления соответствующих капиллярных давлений в породах различных проницаемостей.

Здесь считаем уместным упомянуть, что к проекту отраслевого стандарта ОСТ 39-204–86 «Нефть. Метод лабораторного определения остаточной водонасыщенности коллекторов нефти и газа по зависимости насыщенности от капиллярного давления» (Миннефтепром, 1986, исполнители ВНИИ, соисполнители ПермНИПИнефть и СибНИИНП), где в качестве стандартного метода рекомендуется к применению и метод центрифугирования, следует отнестись достаточно критически, особенно к рекомендуемой для расчетов $P_к$ формуле, приведенной без достаточного физического обоснования.

Л.И. Орлов [346] внес серьезные и достаточно убедительные коррективы в методику расчета величин $P_к$ и в понимание физической сущности метода центрифугирования, проанализировав, как и в методе капилляриметрии, изменение высоты капиллярного поднятия воды в поровых каналах разного диаметра под действием центробежных сил. Так, если высота капиллярного поднятия столбика жидкости в капиллярах образца породы, помещенного в капилляриметр, определяется формулой

$$h = \frac{2 \cdot \sigma \cdot \cos\theta}{\gamma_в \cdot g \cdot r}, \qquad \text{(I.109)}$$

то при центрифугировании вместо g необходимо использовать уже центробежное ускорение $g_ц$, т.е.:

$$h_ц = \frac{2\sigma \cdot \cos\theta}{\gamma_в \cdot g_ц \cdot r_к}, \qquad \text{(I.110)}$$

где $h_ц$ – высота капиллярного поднятия жидкости в капилляре при данной величине $g_ц$, которая равна:

$$g_{ц} = \omega^2 \cdot r; \qquad (I.111)$$

здесь r – расстояние от оси вращения ротора до центра массы воды в капилляре.

Необходимо было учесть, что вода, находящаяся в капилляре образца, испытывает различные ускорения, которые возрастают по мере увеличения расстояния от оси вращения. В связи с этим величина $h_{ц}$ нуждается в учете этого изменения, связанного с изменением расстояния r.

Другими словами, необходимо было найти выражение для $h_{ц}$, независящее от r.

Равновесное состояние воды в капилляре при центрифугировании достигается при уравновешивании силы капиллярного поднятия и центробежной силы. Составив уравнение

$$2\pi \cdot r_{к} \cdot \sigma \cdot \cos\theta = \pi \cdot r_{к} \cdot \gamma_{в} \cdot \omega^2 \cdot \int_{r'-h}^{r'} r \cdot dr, \qquad (I.112)$$

где r' – расстояние от центра оси вращения до внешнего торца образца; $r_{к}$ – радиус капилляра, и решив его, получили [346]:

$$h_{ц} = r' - \sqrt{r' - \frac{4\sigma \cdot \cos\theta}{r_{к} \cdot \gamma_{в} \cdot \omega^2}}. \qquad (I.113)$$

По этой формуле было рассчитано капиллярное поднятие в капиллярах различного сечения при достижении состояния равновесия и при разных скоростях вращения ротора, что позволило построить серию кривых зависимостей $h = f(r_{к})$ и сравнить их с методом капиллярных давлений.

Сопоставление обоих методов показало, что если в методе капиллярных давлений при повышении давления вытеснения уменьшается диапазон каналов, в которых h различается (т.е. повышается четкость градации вытесненной жидкости по размерам поровых каналов), и при этом каналы освобождаются полностью, то при центрифугировании вытеснением охватывается больший диапазон каналов, который еще больше увеличивается с ростом числа оборотов n. Расчеты показали, что все каналы будут иметь хотя и небольшую, но всегда положительную величину h, которая увеличивается с уменьшением радиуса капилляра и n.

Детально исследован также вопрос о выборе времени центрифугирования с использованием формулы Пуазейля для скорости течения жидкости в капилляре

$$v = \frac{d_{к}^2 \cdot \Delta P \cdot 10^{-2}}{32 \cdot \mu \cdot z}, \qquad (I.114)$$

где $d_{к}$ – диаметр капилляра; z – его длина; ΔP – перепад давления на участке z; μ – вязкость жидкости.

Выполнив несложные преобразования, получили формулу для расчета отрезка времени, необходимого для прохождения жидкости на определенном участке Δx капилляра:

$$\Delta t_{j} = \frac{\Delta x \cdot 32\mu \cdot h_{j}}{d_{к}^2 \cdot \gamma_{в} \cdot \omega^2 \cdot h_{j} \cdot R_{j}} \cdot \frac{4\sigma}{d_{к}}. \qquad (I.115)$$

С помощью этой формулы рассчитывали h в зависимости от $r_к$ при различных времени центрифугирования и скорости вращения ротора. Оказалось, что особенно велико влияние времени при $n > 1000$ об/мин и $r_к < 3$ мкм. При $n > 4000$ об/мин равновесное состояние не может быть достигнуто при времени центрифугирования до 30 мин, что объясняется низкой скоростью движения жидкости в капиллярах с $r_к < 0{,}5–0{,}7$ мкм.

Теоретическими расчетами было доказано, что при центрифугировании диапазон поровых каналов, охваченных вытеснением, оказывается большим, что не позволяет использовать данные центрифугирования для определения $P_к$ и, следовательно, для расчета размеров поровых каналов. Отсюда сделан совершенно правильный вывод, что только совпадение значений $K_{в\ ост}$ с методом капиллярных давлений может свидетельствовать о правильности моделирования остаточной воды методом центрифугирования. Для определения величины $K_{в\ ост}$ методом центрифугирования необходимы измерения на нескольких частотах вращения ротора, восстановления по этим данным распределения капилляров по размерам, и только после этого можно оценить $K_{в\ ост}$.

Таким образом, практически сделан вывод, что при «одноразовом» определении $K_{в\ ост}$ методом центрифугирования эта величина не может считаться «легитимной».

Сопоставление метода капиллярных давлений и центрифугирования [346] показало, что в сравниваемых методах физическое состояние воды в капиллярах различное и, следовательно, несопоставимо по существу. Сближения результатов по обоим методам можно достичь, используя при центрифугировании специальные насадки для устранения «концевого эффекта».

Следует отметить, что результаты проведенных исследований физической сущности метода центрифугирования достаточно убедительны и свидетельствуют о том, что этот, по-существу, очень перспективный метод нуждается в дальнейшем осмысливании.

К недостаткам метода центрифугирования относится тот факт, что слабосцементированные образцы пород могут разрушаться, что исключает проведение на этих образцах других необходимых исследований. С этой точки зрения такие косвенные методы, как методы, испарения и капиллярной вытяжки, являются «спасительными».

МЕТОД ИСПАРЕНИЯ

Мессер [599] дал теоретическое и практическое обоснование применения метода испарения как простейшего косвенного способа определения неснижаемой водонасыщенности пород. Физической основой метода является различие в скоростях испарения свободной и связанной воды при постоянной комнатной температуре.

Методика определения неснижаемой водонасыщенности заключается в следующем. Насыщенный моделью пластовой воды образец породы помещают в термостат с вмонтированным на стойке комнатным вентилятором со специальным приспособлением для поворота и фиксирования лопастей в определенном положении. Образец периодически обдувают струей воздуха от вентилятора в течение 0,5–1 мин и взвешивают. Продолжительность полного цикла взвешиваний – несколько минут. Взвешивание производится на автоматических весах. Опыт продолжают до достижения постоянной потери массы за каждый цикл обдувки [289, 420].

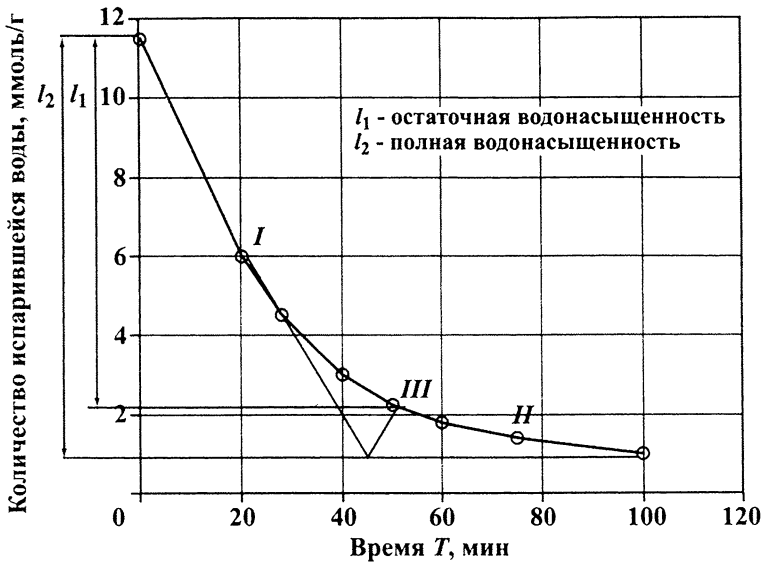


Рис. I.18. Типичная кривая испарения для глинистого песчаника

Таким образом, метод заключается в измерении скорости испарения жидкости из насыщенного образца до тех пор, пока эта скорость в течение некоторого промежутка времени станет постоянной. В основе метода лежит предположение, что неснижающийся объем воды, принимаемый в качестве связанной воды, состоит из объема воды в микрокапиллярах, тупиковых порах, в контактах между зернами, из объема воды в виде адсорбционной пленки на твердой поверхности, т.е. воды, удержанной капиллярными и поверхностными силами.

Механизм испарения заключается в следующем. В начальный момент поверхность жидкости может рассматриваться как гладкая и испарение происходит по закону испарения с гладкой поверхности. По мере дальнейшего испарения образовавшиеся мениски жидкости будут перемещаться по направлению к центру образца и капиллярам малого диаметра. При этом осложняются пути перемещения мениска, увеличивается давление насыщенного пара, вследствие чего скорость испарения будет уменьшаться. Уменьшение скорости испарения будет происходить до тех пор, пока крупные поры и каналы не освободятся от жидкости. Затем процесс испарения охватывает пленку, оставшуюся на поверхности больших пор, а также поверхность менисков жидкости в микрокапиллярах.

Таким образом, в течение некоторого промежутка времени испарение происходит с относительно постоянной поверхности и одними и теми же путями. Следовательно, скорость испарения будет в это время почти постоянной.

Графически этот механизм просматривается более наглядно. На рис. I.18 приведена типичная кривая испарения для глинистого песчаника нижнего мела Восточного Ставрополья. Кривую испарения можно разбить на три участка: начальный (до точки *I*) – прямолинейный, средний (точки *I–III–II*) – область перегиба и конечный (после точки *I*) – близко аппроксимируемый прямой. Прямолинейность начального участка кривой испарения свидетельствует о постоянстве площади испаряющейся поверхности. Испарение происходит с «торцевой» стороны пристеночной пленки в устье порового канала. В процессе

испарения свободная вода подпитывает пристеночную пленку порового канала, которая остается постоянной по толщине до тех пор, пока свободная вода не перейдет в связанное состояние.

Затем начинается более медленное испарение собственно связанной воды, которое сопровождается уменьшением толщины пристеночной пленки. В связи с тем, что геометрия структуры реального порового пространства представляет собой сложный набор пор различного диаметра и формы, смена различных механизмов испарения осуществляется постепенно. Влагосодержание, близкое, по-видимому, к значению влагосодержания неуменьшающейся водонасыщенности, определяется перегибом кривой испарения. Точка *III* в области перегиба является точкой наибольшей кривизны, ее положение определяется пересечением кривой испарения и биссектрисы угла, образованного продолжениями начального и конечного участков этой кривой.

Кривые испарения описанного типа получаются на образцах как терригенных, так и карбонатных пород. Водонасыщение в точке *III* на кривой испарения по отношению к объему пор образца рассчитывается по формуле

$$K_{в.о} = \frac{P_{нач} - (P_{нач} - P_{кон}) \cdot \frac{l_1}{l_2} + P_{ас}}{V_{пор}}, \qquad (I.116)$$

где $P_{нач}$, $P_{кон}$, $P_{ас}$ – масса образца в начале, конце и после высушивания при $T = 105$ °С соответственно. Расстояния по ординате от начальной точки кривой испарения до точки *III* (l_1) и до конечной точки (l_2) определяется графически.

По мере дальнейшего испарения скорость испарения начнет снова уменьшаться, так как пленка становится тонкой и возрастают силы взаимодействия воды и поверхности твердого тела. Здесь вступает в действие уже иной механизм, касающийся эвакуации самой связанной воды.

При расчете объема оставшейся в образце воды необходимо также вводить «поправку на соль». При условии выполнения основных требований методики метод испарения оказывается достаточно простым как при измерении, так и при расчетах и может рассматриваться как достаточно точный. Детали усовершенствования этого метода изложены в работах [420, 422].

В работе [403] предложен метод аспирационной термомассометрии, как наиболее физически обоснованный при изучении различных форм связи воды с поверхностью горных пород.

Суть метода – одновременное определение количества удаляемой влаги из образца в процессе его сушки и сопровождающего этот процесс изменения температуры образца. Строятся кривые кинетики сушки и термограмма, позволяющие расчленить кривую сушки на отдельные интервалы, соответствующие определенным формам связи воды с поверхностью.

Выделены следующие формы связи воды с поверхностью:

1) капиллярная, находящаяся в порах с радиусом $r > 10^{-5}$см и соответствующая периоду постоянной скорости испарения;

2) вода фуникулярного состояния, т.е. «влага непрерывной связанности в образце при одновременном существовании сплошь связанных воздушных промежутков». Удаление фуникулярной влаги сопровождается плавным повышением температуры образца и характеризуется тоже постоянной, но несколько меньшей скоростью испарения по сравнению с предыдущим интервалом;

3) влага пендулярного или защемленного состояния – скорость испарения и скорость повышения температуры образца близка к постоянной;

4) максимальное гигроскопическое состояние влагосодержания, которое фиксируется крайней точкой предыдущего интервала на термограмме. При такой влажности у образца породы заполнены все микрокапилляры с $r < 10^{-5}$см; конечная точка этого интервала соответствует началу капиллярной конденсации: минимально возможный радиус микрокапилляров в этой точке должен быть $r > 2d_м$, где $d_м$ – диаметр молекулы воды. При $r = 2d_м$ капиллярная конденсация паров воды в таких капиллярах невозможна.

Отмечена корреляционная связь между выделенными формами связи воды с приведенной емкостью поглощения $q_п$. Показано, что в области гигроскопического состояния и влаги микрокапилляров (с $r < r_{эф}$) решающим фактором, определяющим водонасыщенность породы, является приведенная обменная емкость. Высказано предположение, что в чистых разностях пород с $q_п < 0{,}07$ в зависимости от величин, определяющих структуру порового пространства неглинистых пород, будет содержаться в основном вода макрокапилляров, в том числе вода фуникулярная и углов пор.

Приведенные сведения достаточно информативны и не вызывают сомнений. Но в связи с большой сложностью использованной термомассометрической установки этот метод пока не нашел себе широкого применения.

МЕТОД КАПИЛЛЯРНОЙ ВЫТЯЖКИ

Метод капиллярной вытяжки воды из образцов пород был разработан Д.А. Антоновым и В.М. Березиным [15] применительно к слабосцементированным девонским и угленосным песчаникам Урало-Волжских районов.

Сущность метода заключается в следующем. Насыщенные моделью пластовой воды и взвешенные образцы пород помещаются на расстоянии 6–7 см друг от друга в мелкодисперсную сухую гидрофильную пористую среду (обычно это отмытый от ароматических веществ и высушенный зубной порошок), находящуюся в уплотненном состоянии в большом эксикаторе. Для обеспечения надежного капиллярного контакта с дисперсной средой каждый образец обвертывается со всех сторон влажной фильтровальной бумагой (сначала смоченной водой, а потом выжатой). Между поверхностью образца и влажной фильтровальной бумагой не должно быть воздушных пузырьков. В большой эксикатор, заполненный на 3/4 гидрофильной средой можно разместить до 20–30 образцов одновременно, в 2–3 «этажа». После уплотнения добавить сверху слой сухого порошка и еще раз плотно утрамбовать, закрыть эксикатор крышкой и оставить не менее чем на 24 часа в покое. Оставшаяся после капиллярной вытяжки вода в образцах принимается в качестве связанной воды. Опыт показал, что к этому времени, как правило, количество оставшейся воды больше не уменьшается.

Механизм капиллярной вытяжки, по-видимому, идентичен механизму капиллярного дренирования: сначала вода уходит в мелкодисперсную среду из больших пор и каналов, затем охватываются дренированием меньшие поры, пока не наступит момент, когда оставшаяся в образце вода не может перемещаться вследствие воздействия на нее поверхностных и капиллярных сил, удерживающих ее в мелких порах и адсорбционных пленках. С этой точки зрения метод капиллярной вытяжки воспринимается вполне простым и практически приемлемым.

По сравнению с любыми другими косвенными методами этот метод имеет значительное преимущество, заключающееся в возможности производить в короткий срок определения на большом количестве образцов.

К серьезным недостаткам метода следует отнести прежде всего эмпирический подбор времени, необходимого и достаточного для обеспечения капиллярного удаления воды из образца, а также обязательная необходимость сопоставления результатов с другими методами. Опыт показал, что высокопроницаемые и высокопористые образцы пород показывают иногда завышенные результаты остаточной водонасыщенности, что можно объяснить тем, что окружающая гидрофильная среда сама быстро насыщалась вытянутой водой и оказывалась неэффективной для продолжения процесса капиллярной вытяжки воды из образца.

МЕТОД МОДЕЛИРОВАНИЯ ПЛАСТОВЫХ УСЛОВИЙ ВЫТЕСНЕНИЕМ ВОДЫ УГЛЕВОДОРОДНОЙ ЖИДКОСТЬЮ

В обсужденных выше косвенных методах определения остаточной водонасыщенности предполагалось, что величина $K_{в\ о}$ является неуменьшающейся и, следовательно, неподвижной. Практика экспериментальных исследований показала, что методика определения границы подвижности воды в порах горных пород зависит от конкретных практических задач, решаемых при подсчете запасов и составлении проектов разработки [419].

По мнению многих исследователей, предел подвижности воды считается достигнутым при определении остаточной водонасыщенности методом центрифугирования. Имеются доказательства сопоставимости и некоторого преимущества метода центрифугирования по сравнению с другими косвенными методами. Но отсутствовали данные о том, что остаточная водонасыщенность, определяемая центрифугированием, действительно близка к граничному значению водонасыщенности пород, при которой прекращается подвижность воды в различных фильтрационных процессах, связанных как с формированием, так и с разработкой залежи.

Более того, если неизвестно граничное значение водонасыщенности для данных типов пород и гидродинамических условий, трудно правильно определить нефтепроницаемость в присутствии неподвижной остаточной воды для различных литологических разностей, уточнить коэффициент вытеснения нефти водой при моделировании процесса заводнения в лабораторных условиях и т.д. Особенно остро эта проблема обозначилась при определении коэффициента вытеснения нефти водой из песчано-алеврито-глинистых пород I пласта нижнего мела нескольких месторождений Восточного Предкавказья (Лесное, Мектебское, Подсолнечное и др.). Почти равное количественное соотношение песчаной, алевритовой и глинистой фракций, их взаимопроникающее расположение, низкая карбонатность (C = 1–5 %) и слабое уплотнение обусловили тонкопористую структуру пород-коллекторов, имеющих в основном высокую открытую пористость ($K_п$ до 30 %) и относительно низкую проницаемость ($K_{пр}$ = $1–50 \cdot 10^{-3}$ мкм^2). Неравномерное распределение очень мелких линзовидных участков песчаных разностей, переходящих в такие же мелкие линзы алевритовых, характеризует высокую степень литологической неоднородности пород. Значительное содержание глинистой фракции обусловило высокую начальную водонасыщенность $K_{в\ нач}$, предел подвижности которой для пород изучаемого типа до сих пор не установлен.

Определение коэффициентов вытеснения нефти водой из глинистых алеврито-песчаных пород в лабораторных условиях осложняется тем, что при высокой начальной водонасыщенности пород происходит неконтролируемое и не-

управляемое перераспределение воды между отдельными образцами, составсоставляющими модель пласта. Вследствие этого величина начальной нефтенасыщенности оказывается неопределенной, а коэффициент вытеснения – неточным.

Таким образом, определение предельного значения водонасыщенности пород, при которой вода начинает двигаться в таких пластах, приобретает важное практическое значение.

Метод экспериментального исследования подвижности воды на образцах пород I пласта нижнего мела месторождений Восточного Предкавказья заключался в следующем. Исследуемые образцы пород сначала насыщались под вакуумом моделью наиболее характерной пластовой воды Мектебского месторождения, определялись пористость и объем порового пространства, а затем эта вода вытеснялась очищенным (неполярным) керосином в количестве, равном 25 объемам порового пространства при соблюдении пластовых условий ($P_{пл}$ = = 300 кг/см^2, $P_{внеш}$ = 450 кг/см^2, t = 130 °С) и при постоянной скорости фильтрации ($v_ф$ = 20 м/год), характерной в основном для разрабатываемых месторождений данного региона.

Определение объема невытесненной воды в каждом образце производилось дистилляционным методом на аппаратах Закса с введением поправки на минерализацию исходной воды.

На рис. I.19 приведены усредненные данные зависимости предельного значения $K_{в\ ост}$, при котором вода в пористой среде становится подвижной, от проницаемости пород. Каждая точка на графике является средним значением $K_{вост}$ для 4–8 образцов пород определенной проницаемости. Как видно из графика, особенно детально были изучены образцы пород, относящиеся к переходной от коллектора к неколлектору категории, наиболее представительной для продуктивной части I пласта нижнего мела. Область изменения проницаемости $K_{пр}$ от 1 до $12 \cdot 10^{-3}$ мкм^2 представляют собой особую категорию пород, которую можно назвать квазиколлектором. При увеличении проницаемости пород в указанном диапазоне происходят значительные изменения в характере и механизме вытеснения воды углеводородной жидкостью, которые можно описать логарифмическим законом. Дальнейшие изменения $K_{в\ о} = f(K_{пр})$ по мере увеличения проницаемости практически незначительны.

На рис. I.19 также приведена усредненная по тому же принципу кривая зависимости $K'_{в\ о} = f(K_{пр})$, где $K'_{в\ о}$ – остаточная водонасыщенность, определенная центрифугированием (кривая *2*). Видно, что величины $K'_{в\ о}$, определенные центрифугированием и используемые при подсчете запасов, имеют более высокие значения.

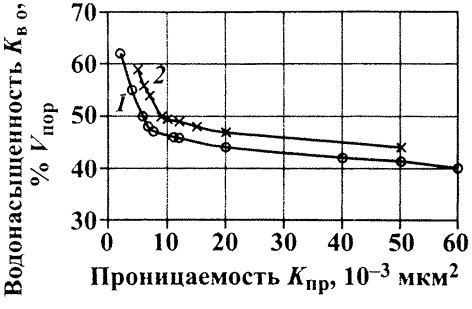


Рис. I.19. Зависимость граничных значений водонасыщенности $K_{в\ о}$, при которой наступает подвижность воды, от проницаемости пород $K_{пр}$:
1 – метод вытеснения; *2* – метод центрифугирования

Однако, как видно из рисунка, по мере дальнейшего увеличения проницаемости пород обе кривые выполаживаются и расхождение между ними уменьшается. Исследования образцов с более высокой проницаемостью ($K_{пр}$ до $300 \cdot 10^{-3}$ мкм^2) показали, что зависимость $K_{в\,о} = f(K_{пр})$ описывается уравнением линейной регрессии $K_{в\,о} = 62{,}3 - 15{,}7 \lg K_{пр}$, а для остаточной водонасыщенности, определенной центрифугированием, $K'_{в\,о} = 67{,}8 - 15{,}75\ K_{пр}$, т.е. расхождения невелики. Тем не менее, учитывая невысокие в среднем фильтрационные свойства пород I пласта нижнего мела, полученные сведения о граничных значениях $K_{в\,о}$ в диапазоне изменения проницаемостей $K_{пр} = (1-20) \cdot 10^{-3}$ мкм^2, использовали для уточнения начальной нефтенасыщенности этих образцов при моделировании вытеснения нефти водой в лабораторных условиях.

Таким образом, из перечисленных и достаточно широко применяемых косвенных методов определения величины $K_{в\,о}$, последний можно считать близко моделирующим естественные условия образования остаточной воды в нефтяной залежи при ее моделировании и он является, по-видимому, наиболее предпочтительным.

Результаты исследования пяти косвенных методов определения остаточной водонасыщенности свидетельствуют об их удовлетворительной сопоставимости. Экспериментальные данные, полученные при исследовании песчано-алевритовых пород нижнего мела Восточного Ставрополья показали, что остаточная водонасыщенность, полученная различными методами, отклоняется от средней величины максимум на 2,5 %, что является вполне допустимым разбросом [109].

Таким образом, данные об остаточной водонасыщенности, полученные различными методами, приобретают значения достоверных величин.

Исследования значительного количества образцов показали, что не следует применять только один косвенный метод. Однако из всех один должен быть контрольным, результаты которого сравниваются с другими методами. Опыт показал, что в качестве контрольного или основного следует применять метод капиллярных давлений.

В качестве рабочего удобнее применять метод капиллярной вытяжки, предварительно установив оптимальное время вытяжки применительно к исследуемым типам пород.

Глава 6

МЕТОДЫ ОБОСНОВАНИЯ ГРАНИЧНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОРОД-КОЛЛЕКТОРОВ

§ 1. КОРРЕЛЯЦИОННО-ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВЯЗИ МЕЖДУ ОСНОВНЫМИ ФИЗИЧЕСКИМИ ПАРАМЕТРАМИ ГОРНЫХ ПОРОД

Основной задачей при подготовке подсчетных параметров является обоснование нижних пределов физических характеристик пород. Широко распространенным способом обоснования предельных значений является установление корреляционных взаимосвязей между основными коллекторскими свойствами,

изученными на керновом материале в лабораторных условиях. Такой способ следует признать правильным, так как при этом используются прямые измерения физических величин, непосредственно характеризующих истинную, хотя и многогранную, взаимосвязь между коллекторскими (в частности, емкостными и фильтрационными) свойствами и вещественным составом породы, типом и распределением цементирующего материала и т.д.

С целью поиска физических причин, изменяющих свойства при переходе породы от коллектора к неколлектору, была детально изучена литолого-петрофизическая характеристика нескольких десятков образцов малопроницаемых пород на примере нижнего мела Восточного Предкавказья. Проницаемость и карбонатность изученных пород изменялись в пределах $K_{пр}$ = = $(0{,}2-10)\cdot10^{-3}$ мкм^2 и C = 0–5 %, соответственно. Пористость (открытая) и глинистость этих образцов оказались изменяющимися в диапазоне $K_п$ = 7,2–5,4 % и $C_{гл}$= 5,7–34,1 %, соответственно.

После проведения всего комплекса определений коллекторских свойств и выполнения контрольных измерений из указанных образцов были изготовлены шлифы: изучены минералогический состав и уточнена литологическая характеристика. Изученные образцы оказались в основном литологически однородными: песчаники мелкозернистые и среднемелкозернистые, алевритистые; алевролиты песчанистые. Отмечено высокое содержание обломочного материала угловатой формы и плохая отсортированность. Основной цементирующий материал – глинистый; реже отмечается глауконит с кальцитом. Типы цементации разнообразны: поровый, пленочно-поровый, базальный и базально-поровый.

Исследования подтвердили, что количественное содержание, состав и распределение цементирующего материала влияют на структуру порового пространства, тесно связанного с такими физическими свойствами породы, как проницаемость и пористость. Иначе говоря, хотя на геометрию поровых каналов влияет значительное число переменных, степень влияния этих переменных на емкостные и фильтрационные свойства различна. Так, изменения в отсортированности породы, количестве, минералогическом составе и распределении цемента сильно влияют прежде всего на проницаемость, а затем уже на пористость породы. При установлении корреляционной связи между проницаемостью и пористостью обычно ожидается, что по мере уменьшения проницаемости песчаной породы пористость ее также будет уменьшаться. Однако в глинистых песчаниках такая зависимость нарушается: образцы с относительно высокой открытой пористостью имеют низкую проницаемость (табл. I.12).

Следовательно, о коллекторских свойствах породы нельзя судить только по величине пористости. В табл. I.12 приведено несколько примеров влияния общих структурных факторов на проницаемость пород. Практически одну и ту же пористость могут иметь образцы с различной проницаемостью, различающиеся количественным содержанием цемента, его составом и типом. И, наоборот, приблизительно одну и ту же низкую проницаемость ($K_{пр}$ = = $(2-2{,}8)\cdot10^{-3}$ мкм^2) имеют образцы с достаточно высокой пористостью, но примерно одинакового минералого-петрографического состава, имеющие одинаковые распределение и состав цемента и несколько различающиеся карбонатностью.

Отсюда можно сделать вывод, что проницаемость породы является чувствительной физической характеристикой, остро реагирующей на малейшие изменения структуры пустотного пространства.

Здесь уместно напомнить, что в процессе осадконакопления сначала образовались поры и поровые каналы течения, которые затем уплотнялись, образуя современное пустотное пространство. Современная проницаемость зависит от

Таблица I.12

Примеры влияния общих структурных факторов на проницаемость пород

Номер образца	Площадь, номер скважины, возраст породы	$K_{пр}$, 10^{-3} мкм^2	$K_п$, %	$C_{гл}$, %	Карбонатность C, %	Тип цемента	Литотип породы
1	Приманычская, 2, юра	3,6	15,1	18,4	0	Пленочно-поровый	Песчаник с глинистыми прослоями и включениями гравийных зерен
2	Колодезная, 17, нижний мел	0,7	15,1	23,4	0,3	Пленочно-поровый	Песчаник сильно глинистый, поровое пространство выполнено глинистым материалом, линзы и прожилки черного аргиллита
3	Владимирская, 3, нижний мел	2,8	15,2	5,7	0,3	Пленочно-поровый	Песчаник с глинистыми пятнами и включением глауконита; прожилки аргиллита
4	Владимирская, 4, I пласт нижний мел	13,6	25,4	26,1	0,9	Поровый	Песчаник алевритистый, высокое содержание обломочных пород угловатой формы
5	Восточная, 9, нижний мел	12,9	25,2	14,3	0,2	Базально-поровый	Песчаник средне-мелкозернистый, слабосидеритизированный, с обломками микрофауны
6	Колодезная, 1, нижний мел	0,2	25,6	34,1	1,3	Базальный	Алевролит песчанистый, хорошо отсортированный
7	Совхозная, 2, нижний мел	2,0	17,9	20,8	0	Поровый	Песчаник с глинистыми пятнами и включениями глауконита
8	Мектебская, 30, нижний мел	2,0	23,1	19,6	0,5	Поровый	Песчаник с глинистыми пятнами и включениями глауконита
9	Мектебская, 29, нижний мел	2,0	18,7	8,6	1,9	Поровый	Песчаник с глинистыми пятнами и включениями глауконита

степени уплотнения осадка и образованного в процессе осадконакопления пустотного пространства.

Таким образом, поиски отдельных парных связей между различными физическими характеристиками должны основываться на реальном существовании таких связей с четким разделением корреляционной функции и аргумента. Ниже будет показано, что в парной связи $K_{пр} - K_п$ корреляционной функцией является значение проницаемости, и правильнее искать выражение корреляционно-функциональной связи вида $K_{пр} = f(K_п)$, а не наоборот, как это было принято многими исследователями [94, 178]. Поиск обратной функциональной связи вида $K_п = f(K_{пр})$ приводит к другому уравнению регрессии с другим коэффициентом наклона.

Встречающиеся в литературе по математической статистике утверждения о равноправии выбора зависимой и независимой переменной при поиске уравнения линейной регрессии следует понимать только в том смысле, что в обоих случаях оценки достоверности должны находиться в допустимых пределах. При решении же практических задач (в данном случае обоснование подсчетных параметров) обычно имеет смысл лишь одна прямая регрессия [480].

Для решения конкретной задачи установления корреляционной связи между $K_{пр}$ и $K_{п}$ более достоверный физический смысл имеет уравнение прямой регрессии $K_{пр} = f(K_{п})$, так как в данном случае основное значение имеет существование не столько корреляционной, сколько функциональной связи между этими параметрами.

Следует иметь в виду, что если найденное уравнение регрессии сильно отклоняется от экспериментальных точек на границах диапазона изменения переменного, то это может служить основанием для поиска более сложной, нежели прямолинейная, зависимости. Однако во всех случаях в основу искомого уравнения прямой регрессии должно быть положено прежде всего четкое представление о функциональной связи между исследуемыми переменными.

Таким образом, при обосновании предельных значений физических характеристик пород-колллекторов рекомендуется искать выражения следующих корреляционно-функциональных связей: $K_{пр} = f(K_{п})$, $K_{пр} = f(C_{гл})$, $K_{пр} = f(C)$, $K_{ов} = f(K_{пр})$, $K_{ов} = f(C_{гл})$ и т.д. Выражения обратных связей типа $K_{п} = f(K_{пр})$ или $K_{пр} = f(K_{о\,в})$ дадут искаженные сведения как о характере этих связей, так и о предельных значениях физических характеристик пород-коллекторов.

Однако М.М. Элланский категорически не рекомендовал использование двумерного корреляционно-регрессивного анализа для обоснования подсчетных параметров, так как «большинство характеристик нефтегазоносных отложений изменяются одновременно и взаимосвязано», поэтому исследование сложных взаимосвязей возможно лишь при помощи ЭВМ. Но здесь же отмечал, что обработки фактических данных по керну на ЭВМ оказались трудно «читаемы» [488].

В работе [58] предлагается рассматривать не отдельные линии регрессий, а пары сопряженных регрессий, получаемые при последовательном принятии любого из коррелируемых параметров за аргумент, а другого – за функцию. Обработка нами большого экспериментального материала показала, что такой подход вуалирует истинную корреляционно-функциональную связь, и результаты такой обработки экспериментальных данных неизбежно приводят к дезинформации.

Подтверждением необходимости исследования только прямой регрессии $K_{пр} = f(K_{п})$ могут служить также некоторые зарубежные и отечественные работы, посвященные исследованию связи проницаемости с минералогическим составом пород [560, 561]. Было установлено, что относительное содержание минералов влияет на многие петрофизические свойства: так была установлена линейная связь между относительным содержанием глинистых минералов и емкостью катионного обмена. Насущная потребность в оценке проницаемости пород в скважинных условиях предопределила поиск количественных соотношений между минеральным составом и проницаемостью пород.

Основанием для такого поиска послужили следующие соображения и опытные данные, полученные в скважинных условиях.

Известно, что между логарифмом проницаемости и пористостью существует линейная корреляция, которую можно выразить в виде

$$K_{пр} = B_2 \cdot \exp(B_1 \cdot K_{п}), \qquad (I.117)$$

где B_1 и B_2 – эмпирические константы; $K_{пр}$ – проницаемость для воздуха.

Такие зависимости получают повсеместно по керновым данным, и они широко используются при интерпретации ГИС, так как значение пористости оценивается с помощью многих геофизических методов. Но нередки случаи,

когда корреляционная связь $K_{пр} = f(K_{пр\,г})$ оказывается достаточно слабой, т.е. эта связь не является законом, как например связь объемного веса и пористости.

Известно теоретическое уравнение Козени – Кармана для однородной пористой среды:

$$K_{пр} = \frac{A_1 \cdot K_п^3}{(1 - K_п)^2 \cdot S_{уд}^2}, \qquad (I.118)$$

где A_1 – эмпирическая константа; $S_{уд}$ – площадь поверхности на единицу объема твердого тела.

Однако это уравнение имеет ограниченное применение и не может быть использовано при оценке проницаемости в скважинных условиях, поскольку величина удельной поверхности также не определяется по данным ГИС.

В работе [560] предложена корреляционная связь пористости, остаточной водонасыщенности $K_{в\,о}$ и проницаемости (уравнение Тимура) в виде

$$K_{пр} = \frac{0{,}136 \cdot K_п^{4{,}4}}{K_{в\,о}^2}, \qquad (I.119)$$

где $K_п$ и $K_{в\,о}$ выражены в процентах.

Однако и это уравнение показало большую погрешность при оценке логарифма проницаемости.

Приведенные выше уравнения показали, что неправомерно пористость наделять свойствами главного параметра в этих связях. Существуют и другие, не менее важные, переменные, оказывающие влияние на проницаемость:

1) удельная поверхность;
2) неравномерность зерен по форме и размерам;
3) неоднородность упаковки зерен и т.д.

Но перечисленные переменные так или иначе связаны с минеральным составом, который и является носителем перечисленных свойств. Конечно, если подходить формально, то проницаемость является функцией системы пор, а не твердого скелета. Но если исходить из того, что в природе все взаимосвязано, а также из того, что в процессе осадконакопления изменялись не только термобарические условия, но и источники сноса, то очевидно, что и минералогический состав должен был изменяться, так как изменялась геометрия системы пор.

Поэтому резонно при поиске количественной связи между проницаемостью и минералогией исследовать раздельно следующие взаимосвязи:

- влияние глинистых минералов на проницаемость;
- влияние цементирующих минералов на проницаемость;
- влияние минеральной ассоциации на структуру пор, а следовательно, и на проницаемость.

На примере месторождений нефти юры и неокома Сургутского и Нижневартовского сводов также отмечена зависимость проницаемости от минералогического состава глинистых минералов [192]. Так, если в высокопроницаемых терригенных коллекторах практически отсутствуют такие аллотигенные глинистые минералы, как хлорит и гидрослюда из-за их постседиментационного преобразования в аутигенный каолинит, хлорит и реже в гидрослюду, то в низкопроницаемых коллекторах глинистые минералы практически не подверглись

вторичным диа- и катагенетическим изменениям. Возникновение аутигенного каолинита обычно сопровождается укрупнением глинистых частиц и разрыхлением их упаковки.

Сделан вывод, что увеличение содержания хлорита уменьшает проницаемость коллектора, а каолинита – увеличивает.

В работе [555] показано, что наличие глинистых минералов и тип их распределения влияют не только на проницаемость, но и на количественное содержание остаточной водонасыщенности и на величины, входящие в уравнение Козени–Кармана ($S_{уд}$) и Тимура ($K_{в\ о}$). Это влияние объяснялось тем, что кальцит и хлорит (аутигенный) выстилают поверхность пор и, следовательно, менее вредны по сравнению с иллитом или смешанно-слойными образованиями, которые, как правило, закупоривают (выполняют) поры.

Проницаемость зависит также от структуры породы: размера, отсортированности, формы и пространственного распределения зерен или петроструктуры породы. В зарубежной литературе по минералогии встречается понятие «структурной зрелости» осадка. Установлено, что $K_{пр}$ зависит от размера зерен, который, в свою очередь, связан со «структурной зрелостью» осадка: крупнозернистые (менее зрелые) осадки имеют более высокую проницаемость, по сравнению с более зрелыми (тонкодисперсными) осадками. Замечено, что незрелые (более молодые осадки) обычно характеризуются более высоким содержанием полевых шпатов и более крупными зернами. Более зрелые осадки, которые в течение более длительного времени подвергались химической и механической деградации, потеряли значительное количество полевых шпатов и характеризуются меньшими размерами зерен.

Имея сведения об опосредованной связи проницаемости с минералогическим составом породы, в работе [560] использовали скважинные данные по минералогическому составу пород и сделали определенные выводы о продуктивности отложений.

Таким образом, каждый литофациальный тип пород имеет определенную область предельного насыщения коллектора, в которой существует функциональная сопоставимость между пористостью, проницаемостью и насыщением коллектора, и которую можно выразить еще одной разновидностью формулы Козени–Кармана [56, 358], описывающей комплексную взаимосвязь фильтрационно-емкостных свойств (ФЕС) с учетом влияния литологических особенностей данного пласта:

$$K_{пр} = \frac{(1 - K_{в\ св})^3 \cdot \tau_{св}^2 \cdot K_{п}}{f \cdot T_{э}^2 \cdot K_{в\ св}^2}, \qquad (I.120)$$

где f, $T_э$ – коэффициенты формы сечения и извилистости поровых каналов (т.е. зависят от структуры порового пространства); $\tau_{св}$ – толщина слоя связанной воды, зависящая от химического состава пластовой воды, смачиваемости, энергетического спектра поверхности твердого тела и т.д.

Нахождение такой функциональной сопоставимости между основными характеристиками коллектора – это путь «к постройке алгоритма интерпретации ГИС с целью получения наиболее достоверных литолого-петрофизических характеристик продуктивного пласта» [56].

§ 2. МЕТОДЫ ОБОСНОВАНИЯ ГРАНИЧНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОРОД-КОЛЛЕКТОРОВ

Общепринятая методика обоснования предельных или граничных значений коллекторских свойств нефтесодержащих пород пока не разработана. Поэтому речь может идти только о главных направлениях методического подхода к решению этой проблемы.

Проблема разделения пород на коллектор – неколлектор возникает сразу же на стадии поиска и разведки месторождений нефти и газа. Основополагающим фактическим материалом для такого разделения и определения эффективных мощностей являются данные промысловой геофизики. Практика показала, что, скажем, для коллекторов гранулярного типа существуют определенные признаки, позволяющие на диаграммах различных геофизических методов выделять коллекторы. К этим признакам относятся: проникновение фильтрата бурового раствора, устанавливаемое по боковому электрическому зондированию, положительные приращения на диаграммах микрозонда, отрицательная аномалия на кривой собственной поляризации при пресном буровом растворе, низкая естественная радиоактивность и т.д. Но это только качественные признаки. Нужны же количественные критерии по каждому из перечисленных методов. Их пытаются получить, изучая керновый материал из соответствующих интервалов, выделенных по геофизике, и сопоставляя эти данные с материалами ГИС.

Но обоснование нижних пределов параметров продуктивных пластов, сложенных глинисто-алеврито-песчаными разностями значительно затруднено вследствие недостаточно четких изменений показаний геофизических методов. Например, удельное электрическое сопротивление по разрезу таких отложений мало изменяется при смене типа насыщающей пласт жидкости. В таких случаях пользуются сопоставлением лабораторных данных по количественному содержанию глинистого материала в коллекторе с геофизическими и гидродинамическими исследованиями.

Однако в связи с тем, что величины $K_{\text{п}}$ и весовой глинистости $C_{\text{гл}}$ не могут однозначно характеризовать породу как коллектор или неколлектор, в работе [216] в качестве решающей граничной характеристики была умозрительно принята проницаемость $K_{\text{пр}} = 1 \cdot 10^{-3}$ мкм^2, с одной стороны, и, с другой стороны, рекомендованный Б.Ю. Вендельштейном [59] параметр относительной глинистости η, расчитываемый по формуле

$$\eta = \frac{C_{\text{гл}} \cdot (1 - K_{\text{п}})}{C_{\text{гл}} \cdot (1 - K_{\text{п}}) + K_{\text{п}}}. \qquad \text{(I.121)}$$

Это позволило авторам [217] сузить «размытость» области показаний коллектор – неколлектор до величин $\eta = 0{,}45–0{,}55$.

Широкое распространение получил способ разделения терригенных пород на коллектор и неколлектор, обоснованный в работах Б.Ю. Вендельштейна [68, 70]. Было показано, что такое разделение осуществляется более достоверно по величине относительной глинистости η, выраженной формулой

$$\eta = \frac{K_{\text{гл}}}{K_{\text{гл}} + K_{\text{п}}}, \qquad \text{(I.122)}$$

где $K_{\text{гл}} = C_{\text{гл}}(1 - K_{\text{п}})$ – объемная глинистость; $C_{\text{гл}}$ – весовая глинистость по гранулометрическому анализу.

Часто применяется параметр $K_{п\ ск} = C_{гл} + K_п(1 - C_{гл})$. По результатам изучения кернового материала строятся следующие графики зависимости: $K_п = f(C_{гл})$ при $K_{п\ ск} = \text{const}$; $K_п = f(C_{гл})$ при $\eta = \text{const}$ и $K_п = f(C_{гл})$ при $K_{пр} = \text{const}$ и др.

Как показали исследования песчано-алевролитовых пород нижнего мела Прикумской нефтеносной области [217], между коллектором и неколлектором отсутствует четкая граница. В области коллекторов основное количество точек располагается между $K_{п\ ск} = 20$ и 37 %. По мере возрастания глинистости отмечена тенденция смещения точек в область более высоких значений $K_{п\ ск}$, что объяснялось повышением компактности укладки зерен скелета породы за счет размещения глинистого материала между скелетными зернами. Сделан вывод, что уменьшение пористости $K_п$ происходит вследствие увеличения относительной глинистости и уменьшения величины $K_{п\ ск}$, зависящей от степени отсортированности зерен скелетной фракции.

Те же факторы (η и $K_{п\ ск}$) влияют на снижение проницаемости пород: при $\eta = 0{,}45–0{,}55$ $K_{пр}$ изменяется от долей до нескольких значений, не превышающих $K_{пр} = 10 \cdot 10^{-3}$ мкм^2.

Сопоставление относительной амплитуды аномалий $\alpha_{пс}$ с относительной глинистостью η показало, что по этой зависимости можно оценить величину η. Но при этом оказалось, что резкую границу между коллектором и неколлектором установить трудно.

Ниже изложены некоторые методические подходы к обоснованию предельных характеристик пород-коллекторов.

ОБОСНОВАНИЕ НИЖНЕГО ПРЕДЕЛА ПРОНИЦАЕМОСТИ

Большинство работ, посвященных обоснованию границы коллектор–неколлектор, совершенно правильно исходят из того, что основным параметром, с которым должны сопоставляться все остальные, это проницаемость. Однако, к сожалению, подход к обоснованию нижнего предела проницаемости чаще всего является логическим, основанным на том, что нефтенасыщеннные, но малопроницаемые участки нефтяного пласта не будут охвачены заводнением, неизбежно будут потеряны, а следовательно, их следует считать неколлекторами.

С нашей точки зрения, такое умозрительное заключение о том, что $K_{пр\ min}$ может изменяться в пределах $K_{пр} = (1–10) \cdot 10^{-3}$ мкм^2, должно быть или подтверждено или опровергнуто экспериментально для того, чтобы конкретизировать роль этой величины.

В работе Н.С. Гудок [117] величина $K_{пр\ min}$ была определена экспериментально, т.е. установлен нижний предел проницаемости породы, из которой еще возможно извлечение нефти при заводнении. Коэффициенты вытеснения нефти водой из пород проницаемостью $K_{пр} = (1–10) \cdot 10^{-3}$ мкм^2 определены на лабораторной установке, позволяющей моделировать пластовые условия ($P_{вн\ пл} = 450$ кгс/см^2 – давление обжима, $P_{пл} = 300$ кгс/см^2, температура $t = 130$ °С). Методика подготовки модели пласта к опытам по вытеснению нефти водой изложена в работе [109].

В состав каждой модели пласта длиной до 60 см входили 1–2 образца проницаемостью $K_{пр} \approx 1 \cdot 10^{-3}$ мкм^2, что обеспечивало:

- соблюдение основного и обязательного условия приближенного моделирования – превышение перепада давления вытеснения над капиллярным давлением;

• накопление сведений о значениях коэффициентов вытеснения нефти водой $K_в$ из малопроницаемых пород.

Было проведено 35 опытов, результаты которых показали, что породы с проницаемостью для воздуха $K_{пр} \approx 1 \cdot 10^{-3}$ мкм^2 способны отдавать нефть. В качестве примера, в табл. I.13 приведены значения коэффициентов вытеснения нефти водой из малопроницаемых пород при скоростях фильтрации, характерных для реальных условий разработки месторождений нижнего мела Восточного Предкавказья. На образцах с $K_{пр} < 1 \cdot 10^{-3}$ мкм^2 опыты по вытеснению нефти водой провести не удалось по техническим причинам.

Таким образом, считая, что $K_{пр\,min} = 1 \cdot 10^{-3}$ мкм^2 является доказанным, и что при поисках парных корреляционных связей необходимо основываться на реальном существовании таких связей с четким разграничением в них корреляционной функции и аргумента, для каждого изучаемого объекта были найдены уравнения прямых регрессий, характеризующих следующие корреляционно-функциональные связи: $K_{пр} = f(K_п)$, $K_{в\,о} = f(K_{пр})$, $K_{пр} = f(C_{гл})$, $K_{в\,о} = f(C_{гл})$. По корреляционной зависимости $K_{пр} = f(K_п)$ устанавливалось значение $K_{п\,min}$, соответствующее $K_{пр\,min} = 1 \cdot 10^{-3}$ мкм^2. С помощью графика зависимости $K_{пр} = f(C_{гл})$ фиксировалось значение $C_{гл\,max}$, а по $K_{в\,о} = f(K_{пр})$ и $K_{в\,о} = f(C_{гл})$ устанавливались максимальные значения остаточной водонасыщенности $K_{в\,о\,max}$, взаимно контролирующие друг друга.

В основу статистической обработки полученных экспериментальных данных было положено общепризнанное для Восточного Предкавказья палеотектоническое районирование изучаемой нефтяной области в направлении с северо-запада на юго-восток, т.е. в соответствии с выделенными зонами.

А. В пределах южного борта Восточно-Манычского прогиба выделена Приманычская антиклинальная зона, в которую входят структуры: Чографская, Арбали, Приозерная и др.

Б. Величаевско-Сухокумская антиклинальная зона, расположенная на северном склоне Прикумского поднятия и объединяющая группу структур от Максимокумской, Плавненской, Колодезной до Бакресской.

В. Озек-Суатская зона (осевая часть Прикумского поднятия) от Совхозной, Озек-Суатской, Молодежной до Курган-Амурской.

Г. На южном склоне Прикумского поднятия выделяется Прасковейско-Мектебская зона – от Прасковейской до Ямангойской.

Таблица I.13

Коэффициенты вытеснения $K_в$ нефти водой из малопроницаемых пород

Номер образца	$K_{пр}$, 10^{-3} мкм^2	$K_п$, % от $V_{пор}$	$K_{в\,о}$, % от $V_{пор}$	$K_в$, % от начальной нефтенасыщенности	V, м/год	Порода: песчаник
1	1,0	11,0	61,0	60,8	32,0	Мелкозернистый
2	1,1	19,4	39,2	61,0	40,5	Мелкозернистый
3	2,1	13,3	42,9	53,3	76,0	Среднемелкозернистый
4	2,2	14,1	54,8	63,6	20,0	Мелкозернистый
5	2,6	17,1	41,0	68,8	40,5	Мелкозернистый
6	3,5	21,0	51,7	76,4	20,0	Мелкозернистый
7	4,4	15,9	50,0	60,8	20,0	Мелкозернистый
8	6,6	20,6	38,7	46,0	76,0	Мелкозернистый
9	8,5	14,9	38,7	42,8	57,0	Среднемелкозернистый
10	10,1	20,3	42,6	81,6	6,0	Мелкозернистый

Таким образом, обоснование нижних пределов коллекторов базировалось на геологической основе с учетом палеотехнических особенностей исследуемых отложений.

Данные о коллекторских свойствах пород обобщались с учетом принятой номенклатуры пластов и принадлежности изучаемого объекта к определенной палеотектонической зоне. В связи с недостаточной представленностью керновым материалом вся зона *А* и I–VI пласты нижнего мела зоны *В* были исключены из математической обработки.

Как видно из табл. I.14, предельные значения коллекторских характеристик зависят от принадлежности пород к различным пластам и палеотектоническим зонам. Минимальное значение пористости пород-коллекторов 1-го пласта зоны *Г* на 4 % выше этого же пласта зоны *Б*. Сделан вывод, что нельзя применять единый общий предел $K_{п\ min}$ для нижнего мела всего Восточного Предкавказья.

Коэффициенты корреляции $r_{ху}$, как видно из табл. I.14, достаточно высокие для всех пластов, за исключением I пласта зоны *Б*.

Полученное максимальное значение $K_{в\ о}$ для пород-коллекторов нижнего мела изменяется в интервалах 65–75 % (по $K_{пр\ min}$) и 58–80 % (по $C_{гл\ max}$). Значения максимальной $C_{гл}$ колеблются в пределах $C_{гл}$ = 20,8–26,3 % и вместе с $K_{в\ о\ max}$ являются ориентирами при оценке кондиционных значений коллекторских свойств пород нижнего мела.

Исследования показали, что при решении вопроса о принадлежности данного интервала продуктивного горизонта к эффективной или неэффективной мощности необходимо сопоставлять значения пористости в этом интервале с соответствующими значениями проницаемости и водонасыщенности, а также с

Таблица I.4

Предельные значения коллекторских характеристик и коэффициентов корреляции корреляционно-функциональных связей (на примере нижнемеловых отложений Восточного Предкавказья)

Пласт	Корреляционно-функциональная связь							
	$K_{пр} = f(K_п)$		$K_{в\ о} = f(K_{пр})$		$K_{пр} = f(C_{гл})$		$K_{в\ о} = f(C_{гл})$	
	$r_{ху}$	$K_{п\ min}$, %	$r_{ху}$	$K_{в\ о\ max}$, %	$r_{ху}$	$C_{гл\ max}$, % (по $K_{пр\ min}$)	$r_{ху}$	$K_{в\ о\ max}$, % (по $C_{гл\ max}$)
				Зона *Б*				
I	0,60	11,1	−0,917	73,69	–	–	–	–
IV	0,72	12,6	−0,911	73,16	−0,693	26,3	0,679	80,0
V	0,80	13,2	−0,927	70,0	–	–	–	–
VI	0,86	13,0	−0,911	67,88	−0,820	25,0	0,661	72,0
VIII	0,88	12,2	−0,952	70,27	−0,838	25,3	0,829	69,0
IX	0,84	12,1	−0,875	70,05	–	–	–	–
X	0,78	11,7	−0,929	66,72	–	–	–	–
XI	0,80	10,3	−0,915	74,29	−0,822	20,7	0,817	70,0
XII	0,77	11,0	−0,899	65,59	−0,853	22,0	–	–
				Зона *В*				
VIII	0,904	14,0	−0,996	71,4	−0,804	24,6	0,815	70,0
IX	0,830	12,5	−0,880	67,2	−0,785	21,7	0,961	69,0
XIII	0,872	11,0	–	–	−0,837	20,8	0,840	58,0
				Зона *Г*				
I	0,707	15,2	−0,897	74,9	–	–	–	–

количественным содержанием глинистого материала. Если хоть одна из указанных характеристик достигает предельного значения, то породу необходимо классифицировать как неколлектор, несмотря, скажем, на относительно высокую пористость, которая иногда присуща глинистому песчанику, имеющему низкую проницаемость, очень высокую остаточную водонасыщенность и высокую глинистость.

ОБОСНОВАНИЕ ПРЕДЕЛЬНЫХ ЗНАЧЕНИЙ ФЕС ПО ДАННЫМ ТЕКУЩЕЙ НЕФТЕНАСЫЩЕННОСТИ И ГРАДИЕНТОВ ФАЗОВОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ

В одной из более современных работ [320] изложен следующий метод обоснования граничных значений ФЕС пород. Метод основан на использовании данных о текущей нефтенасыщенности и градиентах фазовой проницаемости. Строятся графики зависимости отношения текущей $K_{нт}$ и начальной нефтенасыщенности $K_{нн}$ к остаточной водонасыщенности $K_{ов}$ от проницаемости и пористости. Граничные значения проницаемости и пористости определяются по точкам пересечения линий $K_{нт}/K_{ов}$ и $K_{нн}/K_{ов}$, которые «соответствуют таким физическим пределам проницаемости и пористости, выше которых в коллекторах происходят фильтрация нефти и реальное ее вытеснение». Было установлено, что граничная проницаемость начала фильтрации нефти для терригенного коллектора соответствует примерно $K_{пр} \approx 0{,}7 \cdot 10^{-3}$ мкм^2, а нижний предел пористости $K_п = 7$ %.

Сами авторы признают неоднозначность предельных значений ФЕС, определенных указанным выше методом. В основе неоднозначности лежит не только совершенно неопределенный «физический предел» проницаемости и пористости, но, прежде всего, зависимость величин фазовых проницаемостей от многих факторов, которые в процессе эксперимента необходимо жестко контролировать (в частности, влияние смачиваемости). Поэтому ориентироваться на предложенный метод, как основу для стандарта, пока преждевременно.

ОБОСНОВАНИЕ ПРЕДЕЛЬНЫХ ЗНАЧЕНИЙ ФЕС ПО СОПОСТАВЛЕНИЮ КОМПЛЕКСА ИСХОДНЫХ ДАННЫХ

В работе [327] использован довольно обширный комплекс исходных данных для обоснования граничных значений пород-коллекторов на примере газового Чутовского месторождения в регионе Днепровско-Донецкой впадины. Использованы лабораторные исследования керна: эффективная и динамическая пористости, определенные с помощью капилляриметрических исследований, фазовые проницаемости для газа при различных водонасыщенностях, создаваемых капиллярной вытяжкой, а также распределение пор по размерам. Использованы данные промысловых исследований при различных депрессиях в сопоставлении с рентабельностью дебитов и т.д.

Однако, хотя такой подход к обоснованию граничных значений может быть воспринят как еще один способ обоснования подсчетных параметров, но, в связи с некоторой некорректностью лабораторных исследований относительной проницаемости керна для газа, в качестве одного из вариантов стандартного метода он может быть рекомендован только после определенных доработок.

СПОСОБЫ ПОСТРОЕНИЯ ИНТЕГРАЛЬНЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ ПАРАМЕТРОВ ДЛЯ КОЛЛЕКТОРОВ И НЕКОЛЛЕКТОРОВ

В разделе VI, гл. 2, § 2 рассмотрены более детально способы обоснования граничных значений коллекторов, используемые при обработке и интерпретации материалов ГИС при подсчете запасов: статистический и динамический.

Суть статистического способа – построение интегральных распределений (кумулятивная кривая) пористости или любого другого параметра для двух выборок: коллекторов и неколлекторов. Критерием для размещения подвыборок служит граничное значение проницаемости, которое при отсутствии дополнительной (или уточняющей) информации принимается равным $K_{\text{пр min}} = 1 \cdot 10^{-3}$ мкм^2. Граничное значение пористости получается в точке пересечения кумулятивных кривых. Следует заметить, что граничное значение исследуемого параметра зависит от объема выборок и их количественного неравенства.

Суть второго способа – сопоставление открытой и динамической пористости: граничное значение $K_{\text{п дин}} = 0$ соответствует пределу коллектора. Такое сопоставление позволяет обосновать и нижний предел проницаемости.

Перечисленные способы приведены в современных методических рекомендациях по подсчету запасов [311].

СПОСОБ ОБОСНОВАНИЯ «ЭФФЕКТИВНОЙ ТОЛЩИНЫ»

К проблеме определения граничных значений параметров пород-коллекторов относится также и проблема выделения «эффективной толщины» коллектора, определяемой, как правило, по геолого-геофизическим материалам, при этом используется некоторое критическое значение пористости, установленное для данного региона по материалам ГИС.

Делается это, исходя из существования связи между $K_{\text{п}}$ и $K_{\text{пр}}$ [280]:

$$K_{\text{пр}} = \frac{K_{\text{п}}^3 \cdot \mu}{(1 - K_{\text{п}})^2 \cdot S_{\text{уд}}^2}, \qquad \text{(I.123)}$$

хотя, как известно, использование этой формулы не всегда оправдано, так как и структурный коэффициент μ и удельная поверхность $S_{\text{уд}}$ в свою очередь являются сложными функциями формы и размеров пор и слагающих пород зерен, их отсортированности, цемента или минерального состава и т.д. В работе [416] был предложен статистический подход к обработке экспериментальных данных по пористости, названный «вероятностью формирования фильтрующей системы при данной пористости».

Вместо широко практикующегося способа «отбраковки» пластов с пористостью, имеющей значения ниже принятого граничного, была предложена формула

$$V_{\text{п}} = \sum P_{\text{к}i}\left(K_{\text{п}i}\right) \cdot H_i \cdot F_i, \qquad \text{(I.124)}$$

где $V_{\text{п}}$ – общий пустотный объем пород-коллекторов залежи; $K_{\text{п}i}$ – пористость i-го слоя; $P_{\text{к}i}$ – вероятность формирования фильтрующей системы в i-м слое; H_i – толщина i-го слоя; F_i – площадь распространения i-го слоя.

Однако, казалось бы емкая по смыслу формула (I.124) не удовлетворяла главному требованию – возможности адекватного переноса результатов обработки лабораторных исследований керна на результаты геофизических материалов.

В работе [405] предложен несколько иной подход, состоящий в том, что лабораторные исследования керна были обработаны с тех же вероятностных позиций, но для различных граничных значений проницаемости: $K_{пр} = 0{,}1 \cdot 10^{-3}$ и $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ мкм^2; полученные кривые были аппроксимированны более усовершенствованной формулой

$$P_к = 1 - \exp\left[-\exp\left(C \cdot K_п - Д\right)\right], \qquad (I.125)$$

где C, $Д$ – эмпирические коэффициенты, определяемые методом наименьших квадратов; $P_к$ – содержание пород-коллекторов при данной пористости, доли единицы.

Опробование предложенной методики к обоснованию пороговых значений коллекторов применительно к конкретному Крапивнинскому месторождению убеждает в правильности выбранного подхода. Было подтверждено, что «чем выше берется порог проницаемости, тем меньше вероятность обнаружения коллекторов при данной пористости».

Для того, чтобы оценить общую эффективную толщину отложений, вскрытых скважиной, был снова применен вероятностный подход. С помощью уравнения (I.125) определяется, какая часть i-го слоя ($h_{эф\,i}$) примет участие в формировании общей фильтрующей системы пласта:

$$h_{эф\,i} = P_i \cdot K_{п\,i} \cdot h = \frac{P_i\left(K_{п\,i}\right) \cdot H}{h}, \qquad (I.126)$$

где H – общая толщина пласта; $P_i(K_{п\,i})$ – вероятность формирования фильтрующей системы в i-м слое при пористости $K_п$.

Отсюда:

$$H_{эф} = \sum h_{эф} = \sum\left[P_i\left(K_{п\,i}\right) \cdot \frac{H}{h}\right] = H\sum_{i=1}^{n}\left[\frac{P_i\left(K_{п\,i}\right)}{h}\right], \qquad (I.127)$$

где $H_{эф}$ – общая эффективная толщина отложений, вскрытых скважиной.

Предложенная в работе [405] методика выделения «эффективных толщин» заслужила такое детальное изложение потому, что представляется достаточно научно обоснованной и практически проверенной и, следовательно, может, по нашему мнению, претендовать на более глубокое изучение и применение в практической деятельности.

К сожалению, мало работ, посвященных обоснованию предельных значений параметров карбонатных пород-коллекторов. Применительно к карбонатным коллекторам решение этой проблемы часто затруднено сложностью структуры пустотного пространства (хаотическим «переплетением» пор, каверн, микро- и макротрещин), с одной стороны, и узким перечнем характеристических параметров (проницаемость, емкость пустотного пространства, остаточная водонасыщенность и нефтенасыщенность), с другой. *Но и здесь основным параметром остается проницаемость, величину которой $K_{пр} = 1 \cdot 10^{-3}$ мкм^2, как и в случае терригенных пород, приходится принимать пока что в качестве критической.*

Безусловно, значение этой величины для карбонатных пород требует экспериментального подтверждения с учетом каждого в отдельности типа пустотного пространства.

При разработке любого варианта методического подхода к обоснованию предельного значения проницаемости естественно возникает еще один вопрос о

предельном нефтенасыщении пород. Само собой разумеется, что экспериментально установленный нижний предел проницаемости породы для воздуха ни в коей мере не может автоматически характеризовать граничное значение нефтенасыщения, ибо, как показала многолетняя практика изучения естественных пород, нередки случаи, когда образцы проницаемостью $K_{пр} << 1 \cdot 10^{-3}$мкм^2 интенсивно окрашивают хлороформенный или спиртобензольный растворитель.

Известно, что окрасить растворитель могут или некоторые компоненты сингенетичного породе органического вещества, или битумоиды, включающие углеводороды, органические кислоты и другие более сложные вещества, входящие в состав асфальто-смолистых компонентов. Нефть также окрашивает растворитель. Согласно исследованиям [315] по многокомпонентному химическому составу битумоиды близки к нефтям.

С целью определения предельного значения проницаемости, при которой нефть уже не может содержаться в породе, был произведен отбор нескольких образцов пород-коллекторов различных литологических разностей, представляющих некоторые перспективные отложения Восточного Ставрополья: олигоцен-эоценовые, верхнеальбские (1-й пласт нижнего мела) и юрско-верхнетриасовые. Производилась экстракция этих образцов спиртобензольной смесью, а затем выделение из экстракта смол и асфальтенов по методике ГОСТ. Во всех случаях для экстракции выбиралась чистая, свободная от посторонних углеводородных примазок, срединная часть образца.

Исследованиями на содержание смол и асфальтенов были охвачены только те образцы, которые характеризовались проницаемостью от 0,003 до $1 \cdot 10^{-3}$ мкм^2 и показали прямые признаки нефтенасыщения: интенсивную окраску растворителя. Выделение из спиртобензольного экстракта смол и асфальтенов имело также целью установить существует ли генетическое сходство между нефтью, насыщающей хорошо проницаемые породы, и битуминозным веществом, присутствующим в низкопроницаемых образцах пород тех же отложений.

Олигоцен-эоценовые отложения, изученные на 14 образцах из скв. 22 Лесной площади, представлены:

– в верхней части (2595–2620 м) глиной алевритистой, темно-серой, почти черной, плитчатой, с включением остатков рыбьей чешуи, с тонкими открытыми горизонтальными трещинами, и мергелем черным плитчатым;

– в средней части (2628–2655 м) – известняком белым, крепким и известняком светло- и темносерым, плитчатым, с тонкими прослойками глинистого материала;

– в нижней части (2655–2673 м) – известняком черным, слоистым.

Тип коллектора – трещинный. Проницаемость матрицы изученных образцов пород изменялась в пределах $K_{пр} = 0{,}01 \cdot 10^{-3} - 0{,}03 \cdot 10^{-3}$ мкм^2; $K_п = 1{,}8–8{,}8$ %. Образцы матриц, интенсивно окрасившие растворитель, содержали значительное количество асфальто-смолистых веществ. При испытании интервала 2593–2611 м в колонне получено 0,3 м^3/сут нефти, а после повторной перфорации и неоднократной кислотной обработки – непрерывный приток нефти $Q_н = 0{,}75$ м^3/сут.

На примере образцов из скв. 80 Ачикулакской площади изучалось содержание смол и асфальтенов как в неколлекторах ($K_{пр} = 0{,}4–0{,}8 \cdot 10^{-3}$ мкм^2), так и в квазиколлекторах ($K_{пр} = 1{,}1–11{,}3 \cdot 10^{-3}$ мкм^2) I пласта нижнего мела, литологически представленного чередованием проницаемого и малопроницаемого алевролита светло-серого и серого, глауконитово-кварцевого, песчанистого, с линзами и тонкими прослоями глинистого материала и гнездовидными включениями нефтенасыщенного песчаника. В интервале 2784–2824 м изучено 12 малопро-

ницаемых образцов, показавших прямые признаки нефтенасыщения. К сожалению, I пласт нижнего мела в этом интервале не был испытан.

На Владимирской площади в скв. 21 интервал 3678–3684 м представлен в верхней и средней части туфом кристалловитрокластическим крупно- и среднеобломочным, темным и буровато-серым, с углистыми включениями; в нижней части – сидеритом тонкозернистым с обломками вулканического стекла, и туфом разнообломочным, кальцитизированным и сидеритизированным. При макроописании некоторые образцы описаны как нефтенасыщенные, хотя проницаемость их оказалась равной $K_{пр}$ = (0,02–0,3)·10^{-3} мкм^2. Изучение шлифов показало, что эти образцы не содержат открытых пор, но отмечено наличие микротрещин. Обломки кварца и эффузивных пород заключены в бесцветное сильно кальцитизированное вулканическое стекло, пропитанное бурым органическим веществом и содержащее углистые включения. По-видимому, это бурое вещество и окрасило растворитель. Ни перфорация, ни работы по интенсификации не проводились.

Нефтенасыщенность неколлекторов нижнеюрских – верхнетриассовых отложений была изучена на образцах скв.15 Подсолнечной площади. Проницаемость изменялась в пределах $K_{пр}$ = (0,003–0,5)·10^{-3} мкм^2. Интервал 3715–3718 м представлен туфом аргиллитоподобным, черным, сильно углистым, расслаивающимся на тонкие пластинки вдоль напластования. Матрица содержит значительное количество смол и асфальтенов.

Из изложенного выше фактического материала можно сделать вывод о том, что нефтенасыщенными в той или иной степени могут быть все без исключения литологические разности пород: морского, континентального и вулканического происхождения, если существуют благоприятные для этого геологические условия.

Самая низкая проницаемость среди исследованных образцов, еще содержащих битумное вещество, была равна $K_{пр}$ = 0,003·10^{-3} мкм^2. Безусловно проведенные исследования недостаточны для решения вопроса об экономически выгодном способе добычи этих углеводородов, а также с точки зрения прямой связи этого вопроса с проблемой формирования залежей нефти.

Проведенные опыты показали, что в образцах пород различных литологических разностей, принадлежащих к широкому возрастному диапазону, с проницаемостью, изменяющейся в пределах от 0,003·10^{-3} до 1·10^{-3} мкм^2 может содержаться нефтеподобное вещество, в состав которого входят смолы и асфальтены, характерные для нефтей, приуроченных к изученным отложениям.

Таким образом, граница нефтенасыщения находится ниже предельного значения проницаемости для коллектора.

Из изложенного видно, что основным параметром, который способен обосновать граничное значение пористости, является проницаемость, свидетельствующая о возможности извлечения нефти из соответствующего пустотного пространства при общепринятом в настоящее время наиболее экономически выгодном способе разработки заводнением.

При необходимости извлечения нефти при более низких значениях проницаемости породы потребуются известные уже сегодня другие способы вытеснения нефти (закачка растворителей, поверхностно-активных веществ, сжиженной углекислоты и т.д., поскольку неуклонно повышающаяся стоимость нефти оправдает затраты. Естественно предположить, что нижний предел проницаемости окажется значительно ниже величины $K_{пр}$ = 1·10^{-3} мкм^2.

Раздел II
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЛИНИСТЫХ ГОРНЫХ ПОРОД

Глава 1
СОСТАВ И СТРУКТУРА ОСНОВНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ ОБЪЕКТОВ: ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ, ВОДЫ И НЕФТИ

§ 1. МЕТОДЫ ОБОСНОВАНИЯ ПЕТРОФИЗИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ТЕРРИГЕННОГО КОЛЛЕКТОРА

В основе современной интерпретации промыслово-геофизических материалов лежат физическое и математическое моделирование исследуемых геологических объектов.

Физическое и математическое моделирование взаимосвязано. Физическое моделирование обеспечивается изучением петрофизических свойств на образцах естественных горных пород (кернах). Математическое моделирование является необходимым этапом построения количественых геологических теорий. Математическое моделирование объединяет также вопросы поиска многомерных петрофизических связей или моделей связей между физическими и коллекторскими свойствами пород.

Среди физических моделей, используемых в петрофизической практике, различают:

– масштабные, которые строятся с соблюдением принципов подобия, т.е. результаты исследований, полученные на масштабной модели, переносятся на изучаемый объект путем умножения определяемых характеристик на постоянную величину – коэффициент подобия. Однако данный метод моделирования не получил широкого распространения в лабораторной практике из-за сложностей изготовления модели пласта;

– элементарные, т.е. лабораторные исследования свойств пород и насыщающих их флюидов, результаты которых являются основным источником информации о системе «порода–вода–нефть».

В математике моделью называют некоторое множество точек с заданной на этом множестве совокупностью отношений, или, другими словами, математическая модель – это описание поведения изучаемого объекта с помощью математических символов. Такое определение может быть применимо к любой другой разновидности моделей. Среди них различают [194]:

– элементарные, представляющие непосредственные связи между переменными;

– ориентированные зависимости или конечномерные (одномерные и многомерные);

– аналитические и вероятностные.

Наибольший интерес представляют ориентированные зависимости, охватывающие причинно-следственные связи переменных. Среди ориентированных выделяются прямые модели, описывающие реальные связи между физическими процессами.

Изучение характера зависимости между литологическими особенностями, коллекторскими, физическими и физико-химическими свойствами горных пород относится к области поиска ориентированных зависимостей, лежащих в основе разработки любой геофизической интепретационной модели. Последнюю в общем виде можно представить как композицию из трех моделей:

$$M = M_{\text{пф}} + M_{\text{гф}} + M_{\text{ап}},$$

где $M_{\text{пф}}$ – петрофизическая модель, представляющая собой сложный конгломерат внутренних взаимосвязей; $M_{\text{гф}}$ – геофизическая модель; $M_{\text{ап}}$ – модель аппаратурных поправок.

Петрофизическая модель $M_{\text{пф}}$ относится к типу ориентированных прямых моделей и представляет собой зависимость физических свойств от вещественного состава, структурных характеристик и коллекторских свойств горных пород. Несмотря на существующее большое многообразие петрофизических моделей, до настоящего времени так и не сократился разрыв между зависимостями, получаемыми на керновом материале в лабораторных условиях, и зависимостями, полученными по материалам ГИС.

Многие исследователи [179, 181, 182, 195, 282, 490] предприняли попытки создания унифицированной петрофизической модели, в которой форма представления связей не зависила бы от индивидуальных свойств конкретных объектов исследования.

Однако для создания общей теории ГИС требуется использование не только безупречного математического аппарата, но и большого и разнообразного комплекса исходных данных, которые подразделяются на данные эксперимента и априорные данные. Если данные эксперимента могут быть выражены в виде графиков, таблиц и отдельных дискретных величин, то априорные данные – это, как правило, сведения о моделях взаимосвязей между неизвестными свойствами пласта и данными эксперимента. Как первые, так и вторые должны содержать наиболее полную информацию о пласте. Поэтому расширение комплекса измеряемых физических величин и характеристик в скважинных условиях и на керновом материале является одной из первоочередных задач промысловой геофизики [66].

Для перехода от геофизической информации (набора физических величин) к геологической (данных о емкости и нефтенасыщенности коллектора) в последнее время широко используется система многомерных петрофизических моделей [490]. В эту систему включены три группы петрофизических моделей. Первую группу образуют прямые петрофизические модели, описывающие связи между набором измеряемых физических величин (показания гамма-метода, нейтронного гамма-метода, $\alpha_{\text{пс}}$ и др.) и пористостью, глинистостью и фактической водонасыщенностью исследуемого разреза. Вторую группу представляют модели, составляющие корреляции между аргументами моделей первой группы. В третью группу входят петрофизические модели, описывающие связи между открытой пористостью, глинистостью и фактической водонасыщенностью одно-

родных интервалов разреза и остаточной водонасыщенностью, неснижаемой водонасыщенностью и открытой пористостью соответствующего кернового материала.

Однако, как указывается в работах [469, 470], многомерные петрофизические связи также имеют ряд недостатков:

– ограниченность исходного статистического материала;

– все имеющиеся параметры включаются в выборку в качестве аргументов, хотя многие из них могут находиться в функциональной связи между собой, что порождает некоторую неопределенность общей структуры модели.

Учитывая неопределенность в результатах формально-статистических построений при помощи аппарата многомерного регрессионного анализа, изучение моделей взаимосвязей между геофизическими параметрами и данными лабораторных исследований керна всегда начинают с построения парных зависимостей, так как они обладают перед многомерным анализом рядом оптимальных статистических свойств (несмещенность, состоятельность и т.д.).

Наиболее важным при построении петрофизических уравнений является вопрос учета априорных представлений о физической сущности тех или иных связей. Использование этих известных представлений позволяет отобрать только те свойства, которые являются главными в этой связи.

Так, для построения математических моделей многообразных петрофизических связей, многие исследователи применяют самые разнообразные модели горной породы.

МОДЕЛЬ ДВУХКОМПОНЕНТНОГО ГЛИНИСТОГО КОЛЛЕКТОРА

Современные и наиболее общепринятые методы интерпретации материалов ГИС основываются, как известно [62, 64, 67, 263, 278, 284 и др.], на точном учете количественного содержания глинистой компоненты породы. При изучении влияния глинистости на геофизические параметры исследователи обычно обращают внимание на тип пространственного распределения глинистых частиц в породе: дисперсный или рассеянный и слоистый. Предполагается, что дисперсная глинистость занимает только внутрипоровое пространство и распределяется в нем равномерно. Слоистая же глинистость находится в виде прослоев различной толщины и замещает как зерна породы, так и поровое пространство.

От пространственного положения в породе глинистого материала в первую очередь зависят такие физические характеристики, как удельное электрическое сопротивление и скорость распространения упругих колебаний: при слоистом предполагается параллельное включение глинистого материала, при дисперсном – последовательное. В зависимости от пространственного положения глинистый материал в породе испытывает различные статические нагрузки.

Тип пространственного распределения глинистого материала обычно устанавливается по результатам лабораторного исследования кернового материала, после чего принимается та или иная модель интерпретации, которая и кладется в основу выбора аналитического выражения поправки «за глинистость». В настоящее время наиболее разработана теория учета влияния глинистости на удельное электрическое сопротивление горных пород, так как эта физическая величина наиболее тесно связана с основными коллекторскими свойствами (пористость и водонасыщенность) следующими соотношениями:

$$\frac{\rho_{вп}}{\rho_в} = \frac{a_п}{K_{пр}^m} = P_п, \qquad (II.1)$$

где $P_п$ – параметр пористости при 100%-ном водонасыщении минерализованной водой, имеющей удельное электрическое сопротивление $\rho_в$;

$$\frac{\rho_п}{\rho_{вп}} = \frac{a_н}{K_в^n} = P_н, \qquad (II.2)$$

где $P_н$ – параметр насыщения для нефтеводосодержащей породы; $a_п$, $a_н$, m, n – коэффициенты, характеризующие степень цементации и уплотнения породы, а также физико-химическое состояние поверхности.

Известно, однако, что для горных пород, содержащих глинистый материал, двумерные связи (2.1) и (2.2) являются неустойчивыми, а величины относительных сопротивлений $P_п$ и $P_н$ оказываются зависимыми и от других факторов.

МОДЕЛЬ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ПЕСЧАНО-АЛЕВРИТОГЛИНИСТОЙ ГОРНОЙ ПОРОДЫ

Обобщенная физическая модель терригенной горной породы в виде модели глинистого коллектора, твердая фаза которого состоит из двух компонент (жесткой – псамитовой и пластичной – глинистой), оказалась непригодной при составлении основных петрофизических уравнений для песчано-алевритоглинистой породы. В работах [479, 623] в качестве обобщенной модели обосновывается не модель глинистого коллектора, а песчано-алевритоглинистая модель, так как все три твердые составляющие компоненты породы определяют емкостные и фильтрационные свойства коллекторов. Предложено все терригенные породы по составу твердой фазы подразделять на три класса: чистые песчаники или однокомпонентные породы; глинистые песчаники или двухкомпонентные породы и песчано-алевритоглинистые или трехкомпонентные породы, и в зависимости от гранулометрического состава твердой фазы применять указанную классификацию пород.

Необходимость отдельного учета влияния и алевритовой фракции на основные геофизические параметры обосновывается тем, что среди частичек алевритового размера содержится значительное количество глинистых частичек, влияющих на емкость катионного обмена и электропроводность породы. Экспериментальные исследования, выполненные на большой коллекции песчано-алевритоглинистых пород нижнего мела Прикумской нефтеносной области, показали, что величины удельного электрического сопротивления для полностью водонасыщенных песчано-алевритоглинистых пород описываются известными классическими уравнениями [649], причем эти уравнения оказались справедливыми для любых минерализаций насыщающей воды. В работах [478, 479, 623] приведены схематические модели таких коллекторов и показана необходимость изучения петрофизических параметров с учетом и алевритовой фракции.

МОДЕЛЬ ГОРНОЙ ПОРОДЫ С ТРЕХФАЗНЫМ ПРЕДСТАВЛЕНИЕМ ГЛИНИСТОЙ КОМПОНЕНТЫ

В физической модели глинистой горной породы, описываемой уравнениями (II.1) и (II.2), глинистая компонента представлена в виде однофазной системы, и в расчетных интерпретационных формулах учитывается ее количест-

венное содержание и характер пространственного распределения. Однако работами исследователей [63, 64, 490] показано, что глинистый материал необходимо представить в виде не однофазной, а трехфазной системы:

– твердая фаза $K_{гл}$;

– поровое пространство глинистого материала $K_{п\ гл}$, заполненное водой $K_{п\ гл}\ (1 - Z_{сл\ гл})$;

– поровое пространство, заполненное двойным электрическим слоем $K_{п\ гл} \cdot Z_{сл\ гл}$. Здесь $K_{п\ гл}$ – открытая пористость глинистого материала; $Z_{сл\ гл}$ – доля пористости глинистого материала, приходящаяся на двойной электрический слой (ДЭС).

При рассмотрении глинистого материала как трехфазной системы отдельно учитывается электрическое сопротивление ДЭС $\rho_{сл}$ [64, 490]:

$$\frac{1}{\rho_{сл}} = \frac{Z_{сл}}{\rho_{сл}} + \frac{1 - Z_{сл}}{\rho_{в}} \qquad \text{(II.3)}$$

и допускается как возрастание, так и уменьшение электропроводности глинистой породы.

Создание этой теории стало возможным после экспериментальных измерений величин $\rho_{сл}$ и $Z_{сл}$ в опытах [562]. На основании этих данных в работе [490] было показано, что при $\rho_{в} = 0{,}22$ Ом·м глинистость уже не влияет на величину УЭС, и окончательная формула электропроводности принимает следующий вид:

$$\frac{1}{\rho_{вп}} = \frac{1}{P_{пп}} \cdot \left(\frac{Z_{сл}}{\rho_{сл}} + \frac{1 - Z_{сл}}{\rho_{в}} \right). \qquad \text{(II.4)}$$

В более поздней работе [489] приведена еще более усовершенствованная модель УЭС горных пород при допущении, что двойной ионный слой и адсорбированная на глинистой поверхности пор вода занимают один и тот же объем:

$$Z_{сл} = \frac{K_{гл}\omega_{адс}}{K_{п}}, \qquad \text{(II.5)}$$

где $\omega_{адс}$ – содержание адсорбированной воды в долях объема глинистого материала.

Такое допущение дало возможность предложить следующую модель электропроводности терригенных горных пород:

$$\frac{\rho_{п}}{\rho_{в}} = \frac{1}{(K_{п} \cdot K_{в})^{m}} \frac{1}{1 - \dfrac{K_{гл} \cdot \omega_{адс}}{K_{п} \cdot K_{в}} \left(1 - \dfrac{\rho_{сл}}{\rho_{в}} \right)}. \qquad \text{(II.6)}$$

Однако и эта формула не лишена недостатков, так как в ней не учитывается характеристика смачиваемости поверхности.

Таким образом, наиболее общая модель горной породы представляется как многофазная и многокомпонентная дисперсная система, связанная воедино определенной структурой скелета. Наиболее распространена модель, согласно которой горная порода состоит из четырех компонент: скелет породы, глинистый материал, нефть и вода; и представлена тремя фазами:

– твердой, объединяющей скелет породы и глинистый материал;

– жидкой, состоящей из воды и нефти;

– промежуточной или граничной между минеральной поверхностью и флюидом; между нефтью и водой.

ПЕРКОЛЯЦИОННАЯ МОДЕЛЬ СЛОЖНОГО ТЕРРИГЕННОГО КОЛЛЕКТОРА

Однако представленные выше физические модели горной породы оказались недостаточными применительно к таким сложным терригенным коллекторам, которые встречены во многих продуктивных отложениях Западной Сибири. Авторами [295] приведено достаточно убедительное обоснование неприемлемости таких общепринятых понятий, как граничные значения основных петрофизических характеристик, при использовании упомянутых выше моделей коллектора.

Выше показано, что существует несколько вариантов петрофизической модели терригенных коллекторов, содержащих глинистый материал в рассеяном виде и в виде микропрослоев, линз и включений. Так, в работах [154, 159] горная порода рассматривается как модель «двойной горной породы» – песчаник (алевролит) в сочетании с глиной. В этой модели объемная доля микропрослоев, линз и включений задается величиной χ, а песчаник (алевролит), как проницаемая часть породы, – величиной $(1 - \chi)$. В таком случае система петрофизических уравнений представляется в виде:

$$\overline{X} = \sum_{i=1}^{n} X_i P_i, \; i = 1, \; 2, \; 3, \; ..., \; n, \quad \Delta P = 1, \tag{II.7}$$

где $\overline{X}$ – петрофизическое свойство горной породы в целом; X_i – петрофизическое свойство i-го компонента; P_i – объемная доля компонент породы для непроницаемых линз и включений, равная χ.

Уравнения (II.7) широко используются для описания тех петрофизических свойств ($K_п$, $K_{гл}$, ΔT и т.д.), которые в первом приближении не зависят от текстурно-структурных особенностей горных пород и могут быть использованы для моделей, упомянутых выше.

Но, как показали исследования [294, 295], для описания электрических и других физических свойств сложных коллекторов Западной Сибири эти уравнения оказались некорректными. При использовании этих уравнений возникли следующие проблемы. При расчетах петрофизических констант X_i компонентов приходится принять пористость глинистых линз и включений в структуре образца горной породы равной пористости пластов глин на этой глубине залегания, а для проницаемостей песчано-алевритовой части пористость X_i должна рассчитываться уже иначе, с учетом иных петрофизических свойств. Например, при расчете $K_{в\ о}$ в такой породе требуется знание величин $K_{п\ гл}$ и $K_{п\ ск}$ [282, 490, 491].

Таким образом, при разработке петрофизической модели горной породы-коллектора с неоднородной текстурой, обусловленной наличием микропрослоев, линз и включений глинистого материала, необходимо учитывать сложные взаимосвязи параметров как внутри самих компонентов, так и между компонентами, так как горная порода – это единая целостная система с взаимодействующими компонентами. Рассмотренная модель «двойных пород» требует либо жесткого закрепления петрофизических свойств отдельных компонентов, либо получения взаимосвязей между содержанием в породе рассматриваемого компонента и его конкретных характеристик. Как оказалось, и такой подход проблем не решает.

Потребовалось применение современных теоретических представлений о неоднородных средах, которые адекватно описывали бы происходящие в них физические процессы. Такой теорией явилась теория перколяции («процеживания»), разработанная более 50 лет тому назад английскими учеными и оказавшаяся идеально пригодной в качестве концептуальной структуры для интерпретации фильтрационных свойств беспорядочно составленных материалов. Было показано, что идеи перколяции обеспечили базу унифицированной теории свойств пористых сред и насыщающих их жидкостей.

После открытия закона Дарси первой удовлетворительной моделью течения жидкостей в пористой среде был пучок капиллярных трубок, лежащий в основе закона течения по Козени–Карману. По этому закону проницаемость для единичной фазы расчитывалась для несцементированной среды, но не удовлетворяла расчетам для сцементированной среды.

Тогда Fatt [546] предложил модель «сетки» или «решета», после чего Dullien [541] с помощью этой модели рассчитал проницаемость, значения $P_к$, скорость капиллярного поъема, насыщенность «мертвых пор» и т.д.

В работах [91, 294, 295, 581] кратко изложена суть перколяционной теории петрофизической модели фильтрационно-емкостных свойств сложных терригенных пород. Перколяционная теория описывает в абстрактной форме и в терминах теории вероятности морфологию и проводимость случайных структур. Многолетний интерес к этой теории объясняется тем, что она описывает поведение многих систем в области, в которой происходят фазовые переходы или критические явления, т.е. в области, в которой макроскопические свойства системы резко меняются. Область перехода «коллектор–неколлектор» и является такой областью, к которой успешно может быть применена теория перколяции. Примером может служить общеизвестный факт, когда накопление глинистой фракции до определенной величины в образце породы резко изменяет фильтрационные свойства: коллектор становится неколлектором.

Суть теории перколяции заключается в следующем. Рассматривается решетка (сетка) как совокупность узлов и связей. Каждый узел решетки, принятый в качестве проницаемой матрицы, имеет вероятность P, а $(1-P)$ – вероятность непроницаемого глинистого микропрослоя, линзы или включения. Проводимость решетки равна нулю, если доля проницаемых элементов меньше порога перколяции, т.е., когда в решетке отсутствует система проводящих элементов.

В работе [294] приведен пример применения перколяционной теории, позволившей определить кондиционные петрофизические характеристики. Поэтому применимость предложенной модели сложного терригенного коллектора и должна оцениваться с позиций практической значимости и целесообразности ее широкого применения.

Хочется позволить себе сказать, что это «красивая» теория, но слишком абстрактная, схематичная, не способная учесть влияние физико-химического состояния поверхности глинистого материала на многие физические свойства породы.

Несмотря на то что изучению этой проблемы посвящено значительное число исследовательских работ, общепризнано, что более детальное рассмотрение физико-химических свойств системы глинистые минералы–вода, а также механизма их взаимодействия все еще актуально.

На примере рассмотрения физической модели электропроводности глинистой породы видно, что несмотря на достаточно большие успехи в осмыслении этой проблемы, все же имеются определенные неясности, связанные с тем, что

в них практически не используются современные научные представления о механизме взаимодействия воды с энергетически неоднородной поверхностью различных дисперсных систем.

Более глубокие сведения о механизме взаимодействия воды с глинистыми минералами необходимы в связи с изучением различных категорий водонасыщенности и в том числе структуры связанной воды, что крайне необходимо при обосновании подсчетных параметров при освоении коллекторов различной сложности.

Таким образом, без учета физико-химических факторов, действующих в системе порода–вода–нефть преждевременно считать, что физическая модель терригенного коллектора приобрела законченное представление.

§ 2. СОСТАВ И СТРУКТУРА ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

Минералы осадочных пород обычно разделяют по размерам составляющих их частиц на:

– минералы крупных частиц (диаметр > 0,01 мм),

– минералы тонких фракций (< 0,01 мм).

Крупные частицы представлены главным образом остаточными (детритовыми) минералами, перешедшими в осадочные породы из материнских массивно-кристаллических и метаморфических пород, сохранившихся в процессе выветривания (кварц, полевые шпаты, слюда, пироксены, циркон и др.). Они возникли при высоких температуре и давлении и относятся к числу первичных минералов.

Минералы тонких или высокодисперсных фракций возникли в процессе выветривания и образования глинистых пород при низких температуре и давлении, и потому являются вторичными или глинистыми минералами: монтмориллонит, иллит, каолинит, галуазит, гидрослюда и др. Именно они обладают коллоидно-химическими свойствами (пептизация, коагуляция, адсорбция, ионный обмен и др.). Однако в состав высокодисперсной компоненты глинистой породы могут входить также и неглинистые минералы (слюда, пирофиллит и др.).

Все природные минералы по структурным особенностям разделяют на аморфные (группа аллофена) и кристаллические. Глинистые минералы, как и неглинистые, относятся к кристаллическим слоистым силикатам. Среди них выделяются четыре типа: двухслойные, трехслойные, смешанослойные (группа хлорита) и тип цепочечных структур (полыгорскит).

Слоистость – основная характерная особенность структуры глинистых минералов. Составляющие минерал атомы образуют слои, представляющие собой плотнейшую упаковку ионов кислорода и гидроксила. Другая особенность заключается в том, что глинистые минералы состоят из двух основных структурных элементов. Один из них имеет два слоя атомов кислорода или гидроксильных групп, между которыми в октоэдрической координации на равных расстояниях от атомов кислорода расположены атомы алюминия. Такие алюмокислородные слои состоят из $Al_2(OH)_2$ (рис. II.1). Второй структурный элемент состоит из кремнекислородных тетраэдров, в каждом из которых атом кремния находится на одинаковом расстоянии от четырех атомов кислорода или гидроксильных групп (рис. II.2). Эти тетраэдрические кремнекислородные группы располагаются в форме гексагональной сетки, образующей слой состава $Si_4O_6(OH)_4$. Вершины каждого тетраэдра направлены в одну и ту же сторону, а

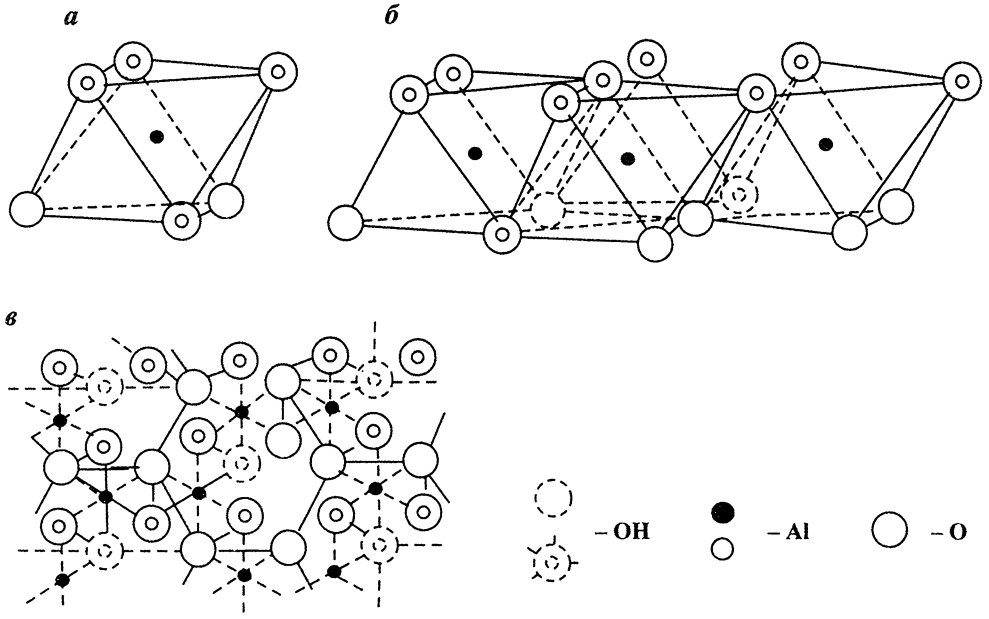


Рис. II.1. Схематическое строение отдельного октаэдра (*а*), октаэдрического слоя (*б*) и проекции октаэдрического слоя на плоскость *ab*(*в*) [349]

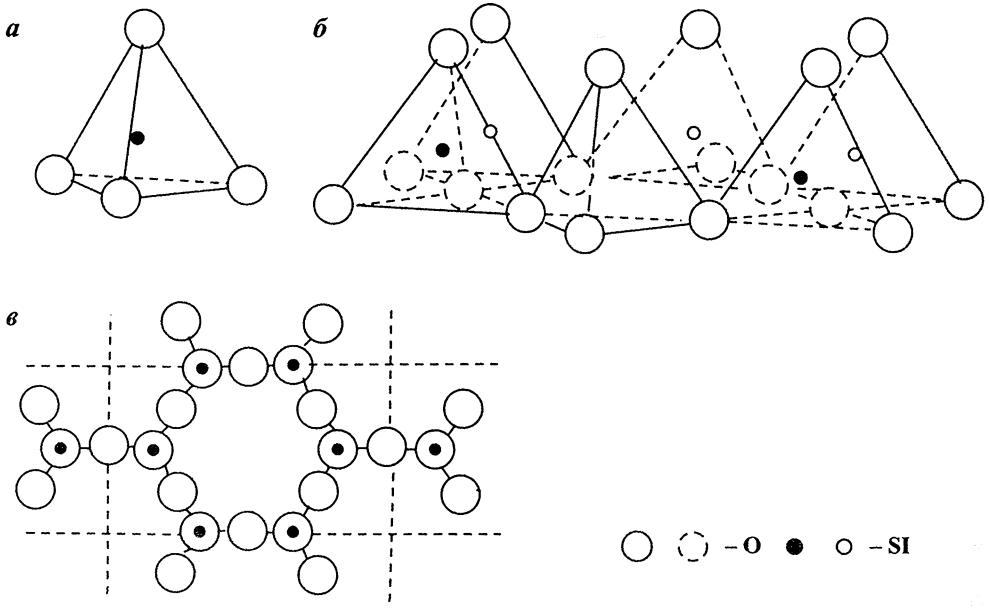


Рис. II.2. Схематическое строение отдельного тетраэдра (*а*), тетраэдрического слоя (*б*) и проекции тетраэдрического слоя на плоскость *ab*(*в*)

основания находятся в одной и той же плоскости [105]. Эти вершины кремнекислородных тетраэдров одновременно являются вершинами октаэдрического слоя, в центрах которого располагаются катионы (Mg, Al, Fe и др.). Одну часть вершин октаэдров могут занимать атомы кислорода из кремнекислородного тетраэдра, тогда вторую часть занимают гидроксильные группы. Считается, что алюмо- и кремнекислородные слои электрически нейтральны. В действительности, по мнению [331], электрические поля этих двух слоев взаимодействуют между собой таким образом, чтобы потенциал энергии взаимодействия имел минимальное значение.

Таким образом, структурной основой глинистых минералов являются тетраэдрические и октаэдрические сетки. Тетраэдры связаны между собой через вершины своих оснований. Центральную позицию в тетраэдре занимают атомы Si^{4+}, однако последние могут быть замещены атомами Al^{3+} или Fe^{3+}. Октаэдры сочленены боковыми ребрами. В центре октаэдров могут быть расположены изоморфно замещенные атомы Al^{3+} или Fe^{3+} или Mg^{2+} и др. (см. рис. II.1).

Центры многогранников как в тетраэдрических, так и в октаэдрических сетках располагаются по гексагональному закону. Тетраэдрические и октаэдрические сетки, соединяясь между собой, образуют структурные слои, разные у различных глинистых минералов; несколько структурных слоев образуют пакеты – комплексы слоев. Связь между ними внутри пакетов осуществляется электростатическими силами, а соединение пакетов друг с другом – силами Ван-дер-Ваальса.

Таким образом, слоистые структуры двухслойного типа состоят из пакетов, содержащих один слой кремнекислородных тетраэдров и один слой – алюмокислородных октаэдров (т.е. соотношение 1:1), для них характерно изометрическое строение (группа каолинита).

На рис. II.3 приведена схема расположения тетраэдрических групп, образующих слой (в плане и в разрезе) [318]. Крупные кружки – ионы O_2, черные – ионы Si. Ионы Si (рис. II.3, *а*) «спрятаны» под верхней плоскостью ионов O_2. В левом верхнем углу показано гексагональное кольцо из тетраэдров, соединенных общими вершинами. На рис. II.3, *б* показаны связи Si – O.

На рис. II.4 приведена схема расположения катион-кислородных октаэдрических групп (в плане и в разрезе). На рис. II.3 и II.4 также показано относительное расположение атомов, т.е. – это идеализированная схема реально существующей структуры, удобная для рассмотрения в первом приближении, но недостаточная для получения ответов на все вопросы о строении слоев.

На рис. II.5 представлены разнообразные комбинации тетраэдрических и октаэдрических слоев, формирующих разные структуры, при этом диоктаэдрические и триоктаэдрические группировки различаются так же, как и на рис. II.3 и II.4 [318].

Слоистые структуры трехслойного типа образованы двумя тетраэдрическими слоями и одним октаэдрическим слоем, расположенным между ними, соотношение слоев 2:1. Связь между этими слоями осуществляется через общие ионы кислорода, расположенные в вершинах октаэдров и тетраэдров.

Слоистые структуры трехслойного типа могут иметь как разбухающую решетку (группа монтмориллонита), так и неразбухающую решетку (группа каолинита). Отдельно выделяется группа слоистых силикатов с трёхслойными пакетами и межпакетным октоэдрическим слоем: смешанослойные образования (группа хлоритов и гидрохлоритов).

Кристаллохимические особенности строения глинистых минералов зависят от того, какие элементы занимают определённые места в структуре. Так, при

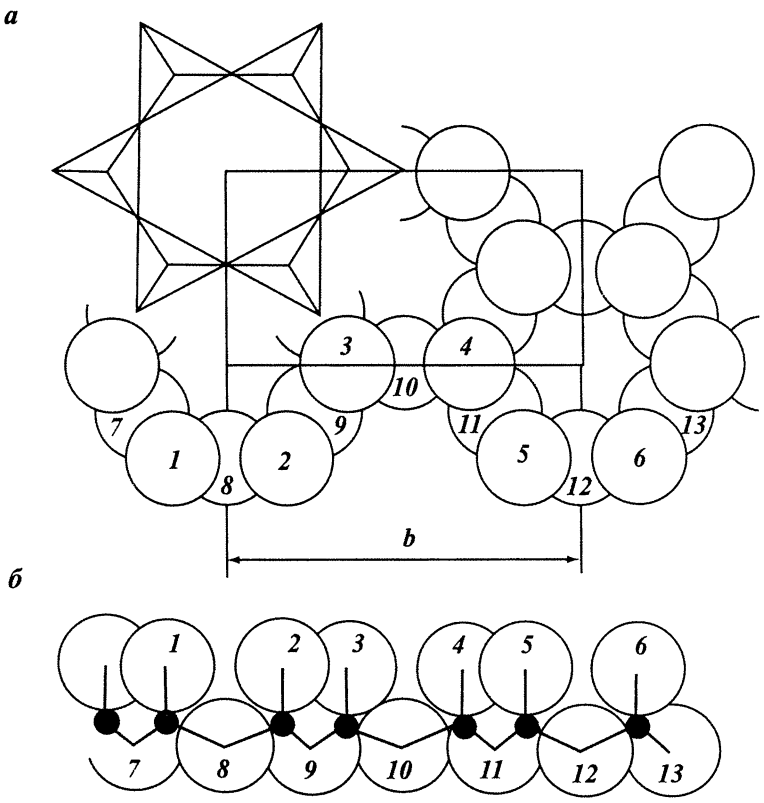


Рис. II.3. Схема расположения кремнекислородных тетраэдрических групп, образующих слой (в плане и в разрезе) (по данным [318])

замене Si^{4+} на Al^{3+} в тетраэдрических пустотах остаются неуравновешенные валентности, которые могут быть использованы для более прочного связывания между собой пакетов при помощи крупных межпакетных катионов (например, K^+ в мусковите). У некоторых минералов группы монтмориллонита пакеты могут иметь нейтральный заряд, поэтому такие минералы легко адсорбируют воду в межпакетное пространство и решетка разбухает.

По кристаллохимическим особенностям поверхности глинистые минералы разделяют на две основные группы:

1) *минералы, имеющие в результате изоморфных замещений электрически неуравновешенные решётки*, отрицательный заряд которых уравновешивается обменными (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, K^+ и др.) или необменными (чаще всего K^+) катионами. Базальные поверхности этих минералов однотипны и состоят из атомов кислорода тетраэдрических сеток. В эту группу входят монтмориллониты и гидрослюды;

2) *минералы, не имеющие изоморфных замещений, их кристаллические решётки электрически уравновешены* (каолинит, галуазит). Базальные поверхности последних кристаллохимически различны: одна из них – поверхность тетраэдрической сетки – содержит атомы кислорода, другая – поверхность октаэдрической сетки – несёт гидроксильные группы [379].

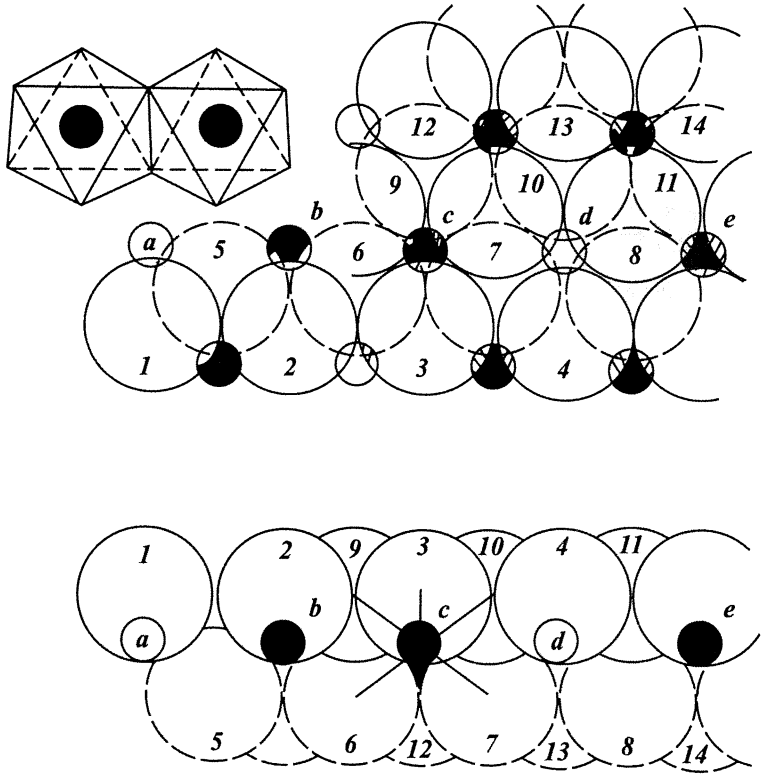


Рис. II.4. Схема расположения катион-кислородных октаэдрических групп, образующих слой (в плане и в разрезе) [318].
Крупные кружки – ионы кислорода, маленькие кружки – катионы металлов. Трехвалентные катионы Al^{3+} занимают черные кружки и образуют диоктаэдрический слой. Двухвалентные катионы Mg^{2+} занимают все октаэдрические центры и образуют триоктаэдрический слой. В верхней левой части рисунка показаны два сопряженных общим ребром октаэдра. На нижнем рисунке показаны шестерные связи ионов металла и кислорода

Примечание (по данным [351]).

Изоморфизм – замещение одних катионов в решетке минералов другими. При этом тип кристаллической структуры минералов остается без изменений, поскольку изменяется только химический состав и физико-химические свойства минералов. Например, в тетраэдре происходит замещение Si^{4+} на Al^{3+}; в октаэдре – Al^{3+} на Fe^{3+} или Mg^{2+}; Cr^{3+}; Li^{+} и др.

Различают замещения катионов:

1) изовалентные (стехиометрические): $Al^{3+} \rightarrow Fe^{3+}$; $Mg^{2+} \rightarrow Fe^{2+}$ (или Zn^{2+});

2) гетеровалентные (нестехиометрические): $Al^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$;

3) катион замещается катионом низшей валентности в количестве, достаточном для сохранения неизменным общего заряда слоя: $2Al^{3+} \rightarrow 3Mg^{2+}$;

4) сумма замещаемых и замещенных катионов неодинакова: $Si^{4+} \rightarrow Al^{3+}$ или $Si^{4+} \rightarrow Mg^{2+}$.

Физико-химических изменение глинистых минералов, обусловленное изоморфизмом, может быть выражено в следующих процессах:

1) гетеровалентное замещение приводит к нарушению электронейтральности кристаллической структуры, в результате появляется избыточный отрицательный заряд через поляризацию анионов, непосредственно связанных с замещаемыми атомами;

2) новые катионы, взаимодействуя в решетке минерала с катионами с другими ионными радиусами, вызывают изменение геометрических размеров тетраэдрических и октаэдрических сеток;

3) избыточный заряд структурного слоя компенсируется обменными катионами, которые входят в межслоевое пространство структуры и размещаются на внешних гранях кристаллов.

Однако, несмотря на указанные выше различия, в обеих группах глинистых минералов могут осуществляться такие варианты взаимосвязи между

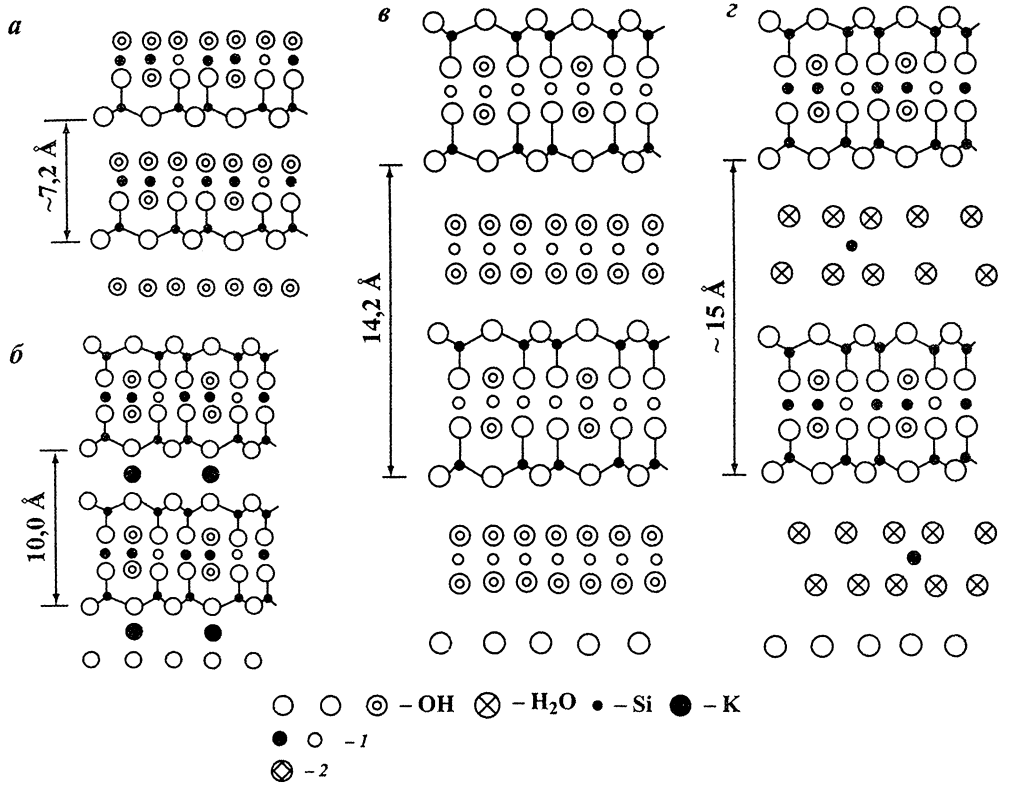


Рис. II.5. Структуры некоторых силикатов (по данным [318]):
а – каолинита-серпентина типа 1:1; *б* – слюд (диоктаэдрические и триоктаэдрические формы); *в* – хлорита (триоктаэдрического); *г* – монтмориллонита; *1* – катионы в октаэдрических позициях; *2* – межпакетные катионы. Примерные расстояния даны в ангстремах

слоями монокристалла, когда связь эта не настолько сильна, чтобы препятствовать проникновению полярных молекул. Так ведут себя монтмориллонит, смешанослойный гидрослюда-монтмориллонит, а также гидратированный галуазит. Несмотря на то что кристаллохимия внутренних поверхностей в основном не отличается от внешних, полярные молекулы (например, воды), находящиеся в межслоевом пространстве, подвергаются воздействию уже другого силового поля по сравнению с такими же молекулами, находящимися на внешней поверхности монокристаллов (рис. II.6).

Приведённые выше общеизвестные представления о структурных особенностях поверхности глинистых минералов, разделяющихся на две основные группы в зависимости от того, электрически уравновешены или неуравновешены их кристаллические решётки, требуют, на наш взгляд, некоторых акцентирующих дополнений по каждому минералу в отдельности [413].

Каолинит. Формула каолинита: $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$ [224]. Кристаллическая структура каолинита состоит из двух пакетов: один кремнекислородный тетраэдрический слой состава $(Si_{2n}O_{5n})^{-2n}$ и один алюмокислородногидроксильный октаэдрический слой состава $[Al_{2n}(OH)_{4n}]^{+2n}$. Эти два слоя соединяются в пакет при помощи общих кислородов кремнекислородного слоя, что препятствует проникновению молекул воды в межслоевое пространство структуры, поэтому

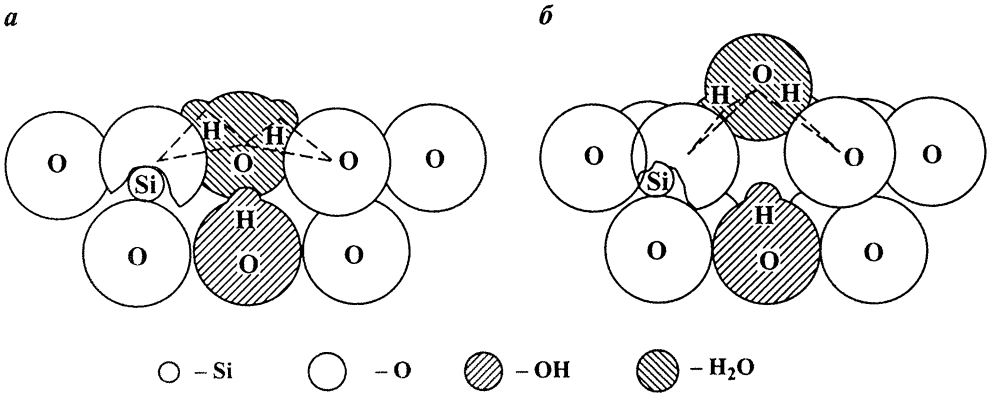


Рис. II.6. Расположение молекул воды в идеальной гексагональной (*а*) и дитригональной (*б*) ячейках кислородной поверхности структурного слоя и ее взаимосвязь с окружающими атомами [349]

каолинит имеет жесткую нераздвигающуюся решётку кристалла. Однако среди природных каолинитов, как показали исследования [337], различают два вида этих глинистых минералов: совершенный и несовершенный.

Электронно-микроскопические снимки показали, что субмикроскопическая структура этих видов каолинита состоит из отдельных частиц, взаимодействующих друг с другом по типу плоскость–плоскость или плоскость–ребро. Характер упаковки частиц в такой структуре определяется дисперсностью минералов, которая, в свою очередь, зависит от совершенства их кристаллического строения. Так, кристаллы совершенного (глуховецкого) каолинита имеют форму пластинок с более или менее четко выраженной псевдогексагональной огранкой, размер частичек – 1–2 мкм и удельную поверхность (по азоту) $S_{уд}$ = 9 м^2/г. У несовершенного (глуховского) каолинита частицы теряют огранку, имеют размер 0,1–0,2 мкм, удельную поверхность $S_{уд}$ = 70 м^2/г и, следовательно, более высокую поверхностную активность.

Частицы несовершенного каолинита, примером которого является каолинит, входящий в состав глинистых минералов нижнемайкопских глинистых пород Восточного Предкавказья, потеряли огранку и взаимодействие их осуществляется по типу плоскость–ребро. В связи с тем, что этот вид каолинита обладает более высокой удельной поверхностью и несовершенством кристаллической структуры, он характеризуется более высокой поверхностной активностью.

Каолинит образуется в кислой среде в условиях выветривания изверженных и метаморфических горных пород.

Монтмориллонит. Группа монтмориллонита очень разнообразна по составу. Выше было упомянуто, что первичная ячейка монтмориллонита состоит из двух внешних кремнекислородных тетраэдрических сеток и одного промежуточного алюмокислородного октаэдрического слоя и приблизительно соответствует следующей структурной формуле: $Si_8Al_4(OH)_4O_{20}\cdot nH_2O$. Состав монтмориллонитов может значительно отклоняться от указанной формулы вследствие замещения кремния Si^{4+} на алюминий Al^{3+} в тетраэдрах и алюминия Al^{3+} на Fe^{2+} и Mg^{2+} – в октаэдрах. Изоморфные замещения приводят к большим различиям в составах отдельных видов этой сложной группы глинистых минералов. В результате изоморфных замещений атомные решетки монтмориллонита элек-

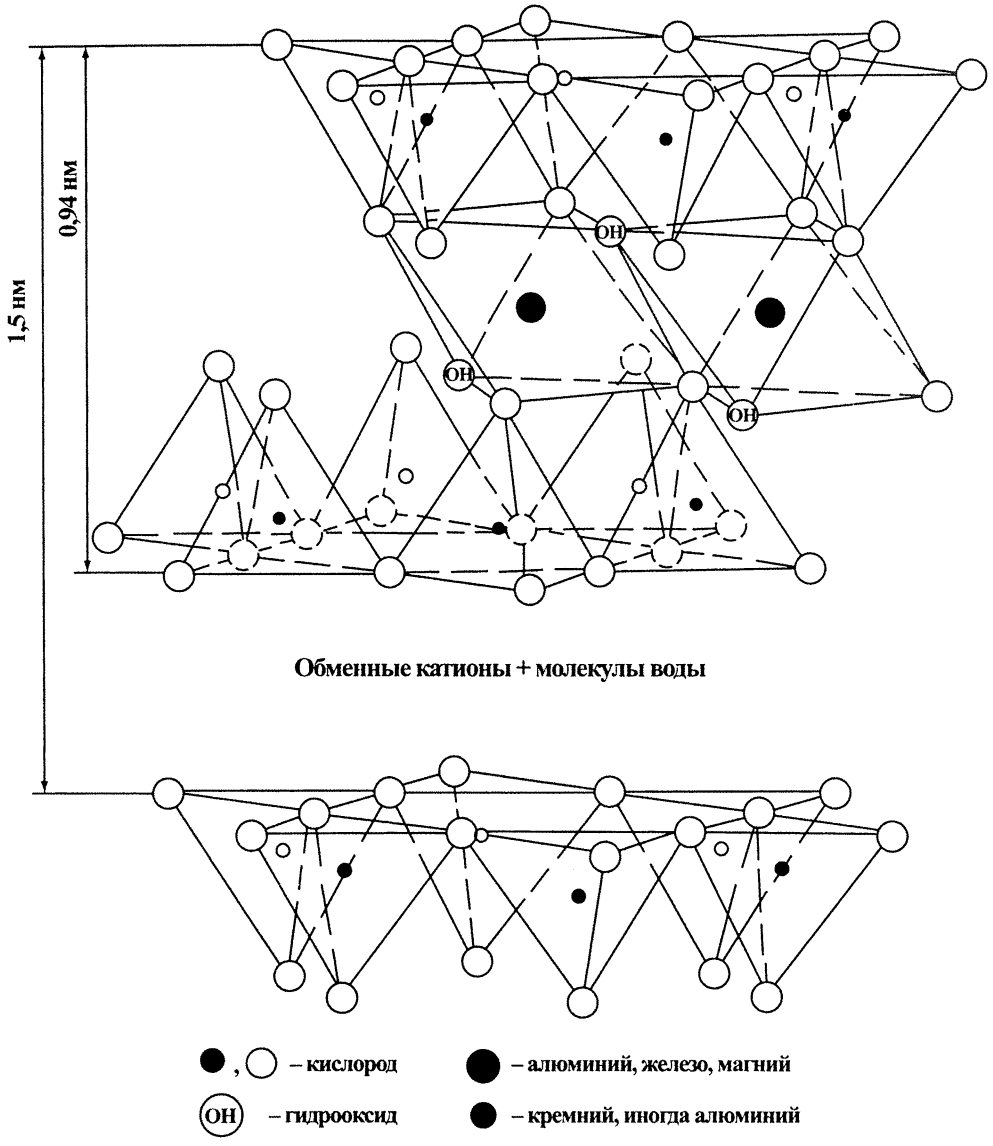


Рис. II.7. Схематическое изображение структуры монтмориллонита [105]

трически неуравновешены, отрицательный заряд уравновешивается обменными катионами.

Кристаллохимической особенностью структуры первичной ячейки монтмориллонита является следующее. Во внешних слоях каждой первичной ячейки расположены слои атомов кислорода, обусловливающие существование между соседними структурными элементами особой ван-дер-ваальсовой связи, которая легко нарушается при внедрении в межпакетное пространство полярных молекул (воды, глицерина, этиленгликоля и др.), что вызывает увеличение межплоскостного расстояния, значительное набухание решеток вплоть до полного разрыва отдельных пакетов (рис. II.7 и II.8).

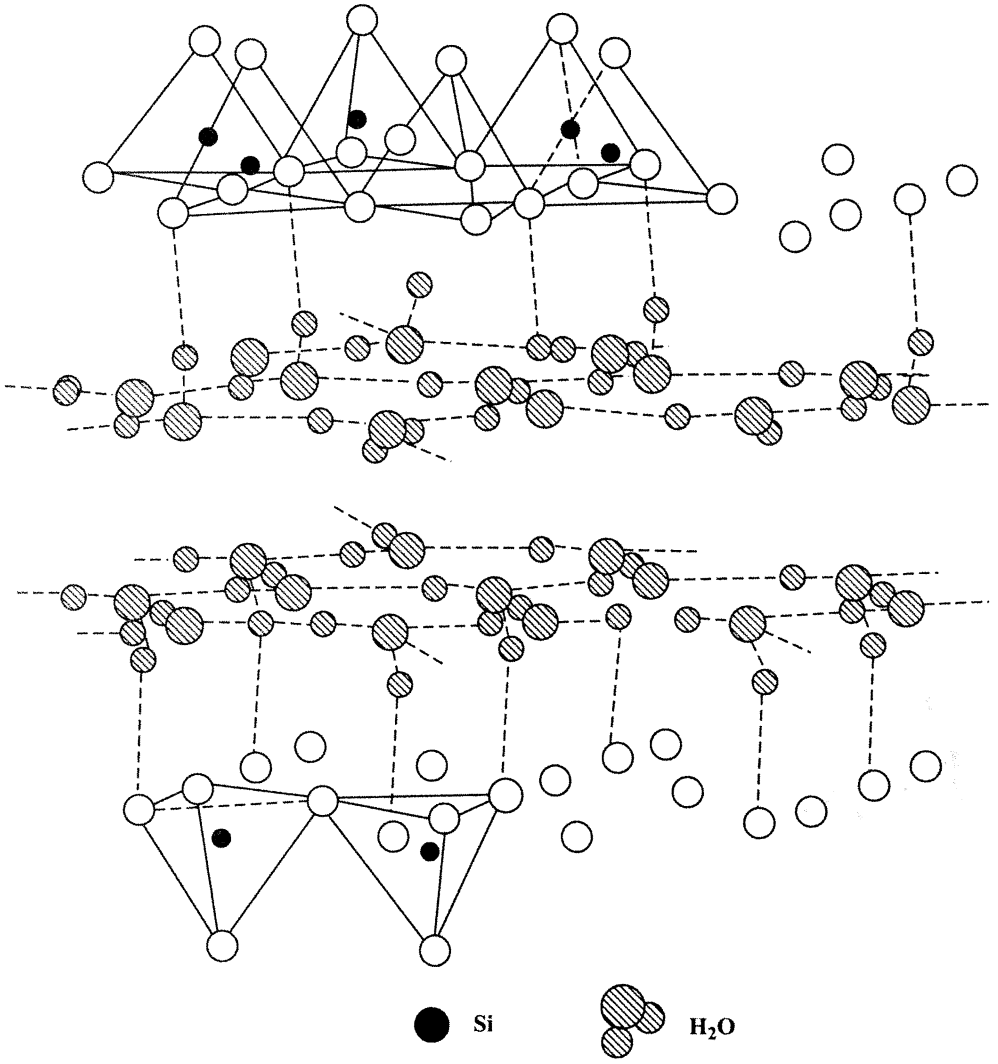


Рис. II.8. Структурная сетка воды в межслоевом пространстве монтмориллонита [349]

Степень внутрикристаллического набухания монтмориллонита при внедрении молекул воды зависит также от рода обменных катионов: она значительна для натриевых форм и менее значительна для кальциевых и водородных форм монтмориллонита [335]. В монтмориллонитах часто распространены изоморфные замещения ионов Si^{4+} в тетраэдрических слоях на Al^{3+}, а в октаэдрических слоях – ионов Al^{3+} на Fe^{2+} и Mg^{2+}. Изометрические пакеты монтмориллонита обычно бесформенны, имеют очень малые размеры (0,003–0,3 мкм).

Наиболее устойчивой частью кристаллической решетки монтмориллонитов являются тетраэдрические слои, в которых содержание Si^{4+} колеблется в диапазоне 1–3 %. При проникновении молекул воды между структурными пакетами главное межплоскостное расстояние изменяется от 9,6 Å (при отсутствии полярных молекул) до 20–28 Å (при размещении между пакетами крупных орга-

нических молекул). Толщина силикатных пакетов монтмориллонита по данным [474] составляет 6,6 Å, ширина межпакетных пространств, при отсутствии в них воды, равна 3,2 Å. Были установлены следующие зависимости между числом поглощенных молекул воды и межплоскостным расстоянием d (001): 2 H_2O – 9,6 Å; 8 H_2O – 12,4 Å; 14 H_2O – 15,4 Å и т.д.

Гидрослюда. К гидрослюдам относятся слоистые алюмосиликаты с морфологически чешуйчатым строением. Гидрослюды широко распространены. Они возникают в коре вывертривания, а также на заключительных стадиях гидротермального процесса минералообразования, и образуются чаще всего при гидратации слюд, представляя собой промежуточное образование между слюдами и глинистыми минералами. Вытеснение иона K^+ из слюд освобождает валентные связи, в результате чего алюминий переходит из координации 4 в координацию 6, а освобождающаяся валентность компенсируется заменой кислорода гидроксилионом. Ион K^+ замещается при этом ионом оксония H_3O^+ или гидратированными ионами $Mg(OH)^+$ [407].

Основным структурным элементом гидрослюд является трехслойный пакет, состоящий из двух кремнекислородных тетраэдрических слоев и одного внутреннего октаэдрического слоя, заселенного двух- или трехвалентными катионами (Mg^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+} и др.). Гидрослюды обычно отличаются от слюд меньшей степенью замещения Si^{4+} на Al^{3+}, уменьшением количества межслоевых катионов (группы К) и частичным замещением K^+ на Ca^{2+} и Mg^{2+}. Дальнейшее изменение гидрослюд в связи с потерей щелочей приводит к образованию разбухших минералов типа вермикулита. Среди гидрослюд наиболее широко распространена глауконитовая гидрослюда.

При общем сходстве структуры гидрослюд и монтмориллонитов (трехслойный пакет) структуры гидрослюд значительно отличаются от структуры монтмориллонита наличием крупных щелочных межпакетных ионов, создающих сильную связь между пакетами и препятствующих проникновению молекул воды или других полярных молекул, которые могут вызвать раздвижение межпакетного пространства. По этой же причине в гидрослюдистых минералах межпакетные ионы K^+, Na^+, Ca^{2+} не являются обменными. Электронно-микроскопические исследования показали, что частицы гидрослюды взаимодействуют друг с другом по типу плоскость–плоскость, но значительное место занимает и упаковка плоскость–ребро.

Хлориты – группа гидросиликатов магния и алюминия, которые обычно содержат некоторое количество окисного и закисного железа. Химический состав хлоритов чрезвычайно изменчив, но они мало различаются между собой по структурным особенностям. Структурные особенности хлоритов более сложны. Их различия в составе связаны с изоморфными замещениями катионов в пределах одного и того же структурного каркаса. Наиболее существенны замещения Si^{4+} на Al^{3+}, Fe^{3+} на Mg^{2+} и др. Характер чередования слоев следующий: два слоя кремнекислородных тетраэдров и два октаэдрических слоя $Mg(OH)_2$.

Смешанослойные образования (ССО). Характерной особенностью ССО является сосуществование в пределах одного кристалла межслоевых промежутков разной природы, что свидетельствует о постепенном превращении одного глинистого минерала в другой. Стадийные преобразования одних минералов в другие являются широко распространенными природными процессами и происходят они вследствие того, что силы связи между слоями значительно слабее, чем в пределах слоя. Особенно это касается монтмориллонитов, у которых межслоевые промежутки оказываются наиболее чувствительными к изменениям внешней среды. В процессе постседиментационных преобразований

разбухающие межслоевые промежутки замещаются слюдистыми и монтмориллонит превращается в гидрослюду, а последний – в иллит. Процесс преобразования одного минерала в другой происходит не скачкообразно, а через серию смешанослойных образований. Механизм такой трансформации минералов подчиняется, по-видимому, одной и той же закономерности и представляется следующим образом [167]. На начальной стадии трансформации два «новообразованных межслоевых промежутка, обычно не расположенных по соседству друг с другом», т.е. через один трехэтажный слой, разделенный между собой одним или несколькими неизменными межслоевыми промежутками. По мнению [167], это связано с эффектом поляризации, в результате которого происходит вынос свободного калия из какого-то одного межслоевого промежутка, что приводит к более жесткому закреплению оставшихся катионов K^+ в ближайших межслоевых промежутках. Замещение монтмориллонитовых слоев слюдистыми происходит постепенно и отмечается в песчано-гравийных и алевритовых породах. Преобразования происходят в 2 этапа:

1-й заканчивается образованием гидрослюды, содержащей 20–25 % разбухающих межслоевых промежутков;

2-й – преобразование этой фазы в иллит, в котором разбухающие межслоевые промежутки практически отсутствуют. К факторам, определяющим развитие процесса трансформации монтмориллонита в иллит, относятся возрастающие с глубиной (до 7 км) температура, давление и наличие катиона K^+.

Все эти факторы способствуют удалению молекул воды из межслоевых промежутков и необратимому сжатию трехэтажных слоев, а замещение кремния алюминием в тетраэдрах приводит к жесткой фиксации катионов K^+ и образованию слюдистых межслоевых промежутков. Этот процесс значительно замедляется по мере увеличения кальциево-слюдистых слоев до 70–80 %, так как удаление молекул воды и фиксация K^+ все более затрудняются, особенно на больших глубинах.

Таким образом, базальные грани глинистых минералов кристаллохимически различны: базальная поверхность монтмориллонита содержит атомы кислорода, а каолинита – гидроксильные группы.

Структура глинистых минералов обладает рядом несовершенств [271, 474]:

– неупорядоченность в смещениях октаэдрических и тетраэдрических сеток внутри слоя и смежных слоев относительно друг друга, такие несовершенства присущи минералам со структурой типа 1:1;

– нестехиометрические замещения катионов в тетраэдрах Si^{4+} на Al^{3+}, в октаэдрах Al^{3+}, Fe^{3+} на Mg^{2+}. При таких замещениях возникает дефицит в положительных зарядах, который обязательно должен компенсироваться или межслоевым крупным катионом, или внедряющимся в структуру мелким катионом.

Структура обязательно должна быть электронейтральна вне зависимости от того, является кристалл совершенным или несовершенным.

К несовершенству структур глинистых минералов относятся также вакансии в структуре слоя. Вакансии образуются в результате замещения R^{2+} на R^{3+}, при этом часть октаэдрических пустот оказывается незаполненной. Такая вакансия имеет повышенный отрицательный потенциал и увеличенные размеры по сравнению с катионным узлом. Смещения катионов в междоузлия, боковые дислокации и другие несовершенства присущи структурам глинистых минералов.

Возрастающий интерес к изучению глинистых минералов, входящих в состав пород нефтенасыщенных толщ, объясняется тем, что по мере углубления

наших знаний об этой компоненте все больше и больше выясняется ее главенствующая роль в процессах:

– преобразования органического вещества в нефть;
– метаморфизма осадочных пород;
– физико-химического взаимодействия в системе порода–вода–нефть;
– бурения скважин и вскрытия нефтеносных горизонтов;
– фильтрации пластовых жидкостей в период разработки месторождений и т.д.

Особый интерес представляет вопрос о микроструктуре порового пространства глинистых пород. С помощью методов сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии получены убедительные сведения о действительной микроструктуре пустотного пространства глинистых пород с различной степенью литификации [349–351]. Оказалось, что размер, форма пор, их извилистость и взаимосвязь между собой зависят от внешней формы и взаимного расположения глинистых агрегатов. Было установлено, что процесс агрегации в глинистой суспензии происходит под действием близкодействующих и дальнодействующих сил. Под влиянием дальнодействующих сил образуются коллоидные структуры с рыхлой упаковкой, с ярко выраженной способностью к тиксотропным превращениям. Взаимодействие же частиц на более близком расстоянии характеризуется образованием более компактных хлопьевидных агрегатов. Последние в осажденном состоянии представляют собой более плотную упаковку, способную к пластическим деформациям.

Основные глинистые минералы горных пород: каолинит, гидрослюда и монтмориллонит, – в глинистых осадках при большой влажности образуют каждый свою, только ей присущую специфическую структуру (рис. II.9). Так, структура каолинита напоминает структуру «книжного домика». Толстые пакеты (размером 1–3 мкм) микроагрегатов беспорядочно рыхло нагромождены, сохраняя при этом примерно равные размеры пор (2–3 мкм).

Гидрослюда имеет микроструктуру в виде «карточного домика» и состоит из тонких пластинок микроагрегатов (размером 1–2 мкм и длиной 2–3 мкм) с теми же размерами сквозных пор, что и у каолинита.

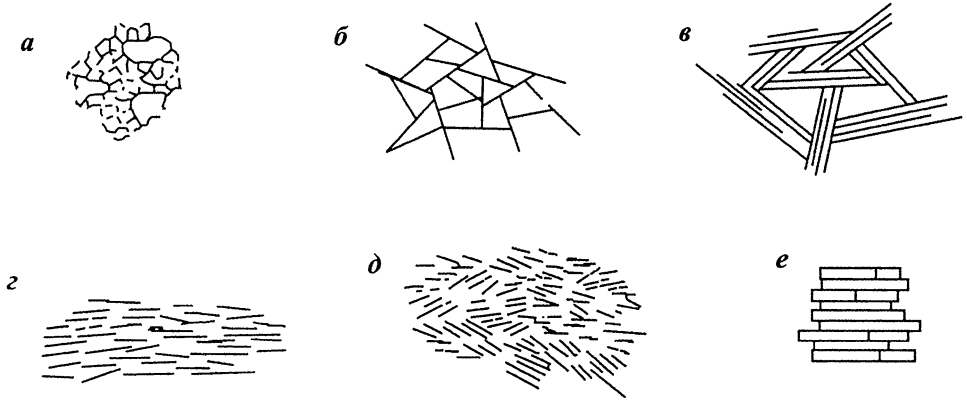


Рис. II.9. Модели микроструктур глинистых пород:
а – ячеистая (сотовая); *б* – «карточный домик»; *в* – «книжный домик»; *г* – диспергированная; *д* – турбостатическая; *е* – стопчатая

Микроструктура монтмориллонита представляет собой хаотичное скопление тончайших взаимосвязанных листочков. Поры размером ~1 мкм плохо соединены друг с другом, являясь практически закрытыми. Описанная первичная микроструктура глинистых минералов зависит от состава обменных катионов и минерализации насыщающего раствора. Так, при изменении состава обменного комплекса, например, от натриевого к кальциевому, в гидрослюде происходят изменения в микроструктуре в направлении от «карточного домика» к «книжному домику». В монтмориллоните образуется ячеистая микроструктура, в то время как микростроение каолинита практически не изменяется.

При увеличении минерализации насыщающего раствора глинистые минералы претерпевают те же изменения в своей микроструктуре, происходит агрегация частиц с образованием в гидрослюде среднеячеистой сетки, а в монтмориллоните – крупноячеистой, но с закрытыми порами.

Таким образом, на различных стадиях уплотнения глинистых осадков и образования глинистых пород лежат первоначальные типы микроструктур нелитифицированных глинистых минералов. Так, рыхлые молодые породы характеризуются ячеистой и скелетной микроструктурой, способной к сжимаемости и тиксотропии.

Уплотненные, литифицированные глинистые породы имеют матричную (неориентированную), турбулентную и ламинарную структуры.

На основании полученных данных в работе [349] показано, что в процессе уплотнения глинистых пород при нагрузке до 1 МПа происходит предельное уменьшение влажности и переориентация от первоначально беспорядочной структуры до микротекстурированности базальных поверхностей, при которой плоские глинистые частицы располагаются нормально действующей уплотняющей нагрузке, образуя хорошо выраженную слоистую текстуру. При этом отмечено, что уплотнение породы с матричной (неориентированной) микроструктурой выше, чем у ориентированной.

Оказалось, что микроструктура глинистых пород также подвергается перестройке под воздействием сдвиговых усилий. У образцов пород, обладающих неориентированной микроструктурой, в зоне сдвига происходит ориентация базальных поверхностей по направлению сдвига. В сильно литифицированных породах в направлении сдвига образуются ослабленные зоны и поверхности скольжения.

В процессе дальнейшего преобразования глинистых пород в объеме большого массива могут создаться условия для возникновения макронеоднородности типа крупнообломочных включений, макропор, слоистости, ослабленных зон и других осложнений как микро-, так и макроструктуры.

Однако, несмотря на достаточно обширные сведения о свойствах и структуре минералов, относящихся по размеру своих частиц к фракции 0,01 мм, до настоящего времени практически отсутствует точное определение понятия «глинистый минерал». По мнению автора [266], понятие «глинистый минерал» не является чисто кристаллохимическим.

Глинистые минералы необходимо рассматривать прежде всего как дисперсную систему, в которой всегда присутствуют ионы. Основное различие между глинистыми и неглинистыми минералами в системе минерал–вода–ионы состоит в качественном и количественном комплексе активных адсорбционных центров, характеризующих поверхность этих минералов. Энергетическая неоднородность адсорбционных центров поверхности как глинистых, так и неглинистых минералов и обусловливает характер процессов, протекающих на границе раздела фаз в исследуемой системе.

Для глинистых минералов высокодисперсное состояние (<1–5 мк) является их естественным состоянием, которое обусловлено структурными закономерностями их кристаллохимической решетки: слоистый тип решетки предопределяет то обстоятельство, что большую часть поверхности составляют базальные грани кристаллов, и значительно меньшую – ребра, углы и поверхности сколов. Как будет обсуждено далее, в числе наиболее активных центров поверхности базисов кристаллов глинистых минералов – обменные катионы, которые связаны с кристаллической решеткой меньшей энергией связи, по сравнению с катионами, поглощенными из окружающей среды адсорбционными центрами поверхности углов, ребер и сколов кристаллов, для которых характерны оборванные валентные связи со значительно большей энергией.

Естественным состоянием неглинистых минералов является крупнокристаллическое состояние. Характерная особенность этих минералов (пирофиллит, тальк, слюда) – отсутствие активности базальных поверхностей их кристаллов по отношению к катионам и молекулам воды, что объясняется наличием ионов калия, необратимо связанного с базальными гранями, отсутствием гидроксильных групп в их решетках и изоморфных замещений и т.д.

Еще одно различие между глинистыми и неглинистыми минералами состоит в следующем. Если увлажнять глину, повышая упругость водяных паров до $P / P_н = 0,9$ и выше, то для неглинистых минералов в макропорах начинается процесс капиллярной конденсации и появляется свободная вода. Для глинистых минералов при указанных условиях начинается качественно иной тип гидратации – появляется сольватный гидратно-ионный слой с особыми упругими свойствами. Как указывалось выше, объясняется это тем, что преобладающее количество обменных катионов глинистых минералов связано с поверхностью базальных граней кристаллов, обладающих меньшей энергией связи, чем значительно меньшее количество катионов, связанных с активными центрами сколов кристаллов.

Именно это различие является причиной существования так называемой поверхностной диссоциации глинистых минералов в воде. У неглинистых минералов поверхностная диссоциация в воде практически отсутствует, так как адсорбированные катионы связаны на их поверхности значительно большей энергией связи и поэтому не ионизируются под воздействием полярных молекул воды.

Процесс поверхностной диссоциации состоит в следующем. Часть обменных катионов, наиболее слабо связанных с поверхностью базальных граней кристаллов глинистых минералов под воздействием полярных молекул воды ионизируется, переходит в более подвижное состояние и отдаляется от поверхности кристалла, образуя в совокупности с молекулами воды так называемый сольватный (гидратный) или диффузный слой глинистых мицелл. Процесс поверхностной диссоциации (или поверхностной растворимости) глинистых минералов тесно связан с осмотическим процессом перемещения воды из внешней дисперсионной среды к базальным поверхностям глинистых минералов, вокруг которых образуется сольватный слой.

Известно, что осмосом обычно называют диффузию какого-либо вещества через полупроницаемую перегородку, основное свойство которой заключается в обеспечении противодиффузии. Например, если два раствора разной концентрации разделить перегородкой, которая не пропускает молекул растворителя, то растворитель будет переходить в концентрированный раствор, разбавляя его и создавая там избыток давления, называемый осмотическим давлением. Таким образом, процесс осмотического переноса воды в осмотическую ячейку глини-

стой мицеллы обеспечивает своей энергией формирование сольватного слоя вокруг кристаллов глинистого минерала. В свою очередь перемещение воды в сольватный слой (осмотический процесс) происходит вследствие выравнивания величин химических потенциалов (выравнивания концентраций ионов) дисперсионной среды и поверхностного раствора глинистого минерала, что обусловливает возникновение упругих свойств и расклинивающего действия гидратных слоев – набухание глин в воде.

Следовательно, специфические свойства глинистых пород, проявляющиеся в процессе их гидратации, обусловлены не только высокой дисперсностью глинистых минералов, но и степенью их диссоциации. Понятие степени диссоциации глинистых минералов было введено почвоведами по аналогии с понятием степени диссоциации электролитов, хотя полной аналогии между ними не существует. В случае глинистых минералов речь идет не об истинных, а о коллоидных растворах. Работами [266, 270] показана специфика ионизации поверхности глинистых минералов, заключающаяся в том, что часть обменных катионов на их поверхности под воздействием полярных молекул воды приобретает большую подвижность и отдаляется от поверхности кристаллов. Но так как сами глинистые минералы не растворимы в воде, а образуют суспензии и коллоидные растворы, то целесообразнее считать этот процесс поверхностным растворением глинистых минералов или поверхностной диссоциацией.

Критерием диссоциации глинистых минералов является величина A активной концентрации обменных катионов в воде в конкретных условиях системы глина–вода–ионы. Степень же поверхностной диссоциации α, которую выражают в процентах, определяют как отношение активности обменных катионов, т.е. количество отдиссоциированных катионов к общему их количеству E на поверхности глинистых минералов, выраженному в г/экв на 1 л суспензии:

$$\alpha = A / E. \qquad \text{(II.8)}$$

Исследованиями [105, 335] показано, что степень диссоциации глинистых минералов в воде α в зависимости от состава обменных катионов располагается в следующий ряд: $Na^+ > Ka^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$. Установлено, что степень диссоциации Na-глин примерно на один порядок выше степени диссоциации K-глин, на 2 порядка выше Ca-глин, а Mg-глины – на 2 порядка выше, чем для Ca-глин. Величины же активности обменных катионов для глин одного и того же катионного состава, но различного минерального типа при приблизительно одинаковой величине степени диссоциации резко различаются между собой, так как они находятся в прямой зависимости от величины емкости обмена (см. формулу (II.8)).

Л.И. Кульчицкий [266] предложил называть глинистыми минералами кристаллические водные силикаты, характеризующиеся следующими свойствами:

– слоистым или цепочечно-слоистым типом структуры. Тетраэдрические кремнекислородные и октаэдрические алюмокислородные гидроксильные сетки (или цепочки) сочетаются с характерным в большинстве случаев изоморфизмом в том или ином элементе структуры;

– высокой степенью дисперсности с размером кристаллов в основном менее 1–5 мкм;

– сильным набуханием при взаимодействии с водой и водными растворами электролитов в результате возникновения значительных сил отталкивания

ионно-электростатической природы, действующих между элементарными слоями и проявляющихся на сравнительно больших расстояниях. Существование достаточно толстых прослоек воды между частицами в состоянии равновесия определяет упругие, пластические и тиксотропные свойства водонасыщенных глинистых систем.

Все контакты между элементами такой сложной физико-химической структуры осуществляются через прослойки воды с аномальными реологическими свойствами:

– вода является обязательной составной частью естественных глинистых пород. Количественное содержание и состояние воды в глинистых дисперсных системах обусловливается специфичностью кристаллохимии глинистых минералов;

– свойства глинистых пород в не меньшей степени обусловливается и структурой самой воды;

– специфический характер адсорбционного взаимодействия воды с поверхностью кристаллической структуры глинистого минерала и т.д.

Таким образом, из неполного перечня физико-химических особенностей, характерных только для глинистых минералов, в первую очередь выделяются: способность к катионному обмену, гидратация, энергетическая неоднородность поверхности глинистых частиц по отношению к воде и другим полярным жидкостям, изучение которых позволило исследователям расширить представления о роли глинистой компоненты горных пород в большинстве явлений и процессов, происходящих в системе порода–вода–нефть.

§ 3. СТРУКТУРА И ОСОБЕННОСТИ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЧИСТОЙ ВОДЫ

В настоящее время считается доказанным, что структура льда обусловлена строением молекулы воды, имеющей четыре полюса электрических зарядов: два положительных заряда расположены на атомах водорода и два отрицательных – на неподеленных парах электронов атома кислорода [34, 42, 43, 193, 305, 398, 428].

Известно, что структура и свойства любых конденсированных сред определяются свойствами их молекул. Оказывается, однако, что свойства молекулы H_2O сильно отличаются от свойств веществ того же гомологического ряда: H_2S, H_2Se, H_2Te, поскольку молекула воды меньше и легче, чем представители этого ряда. Она состоит из атомов, которые сильно различаются по электроотрицательности по сравнению с атомами других гомологов. А это значит, что связь атомов в молекуле воды наиболее прочная. Молекула воды имеет наибольший по величине дипольный момент и наибольший угол H–O–H, равный 109°. Особенности молекулы воды определяются характером взаимодействия атома кислорода и двух атомов водорода. Распределение электронной плотности заряда по молекуле воды анизотропно: на атомах водорода сосредоточены заряды по $\approx+0{,}3e$, и заряд $\approx-0{,}6e$ – на неподеленных парах электронов. В работе [193] обращено особое внимание на динамику изменения молекулы воды в процессе молекулярного взаимодействия, называемого водородной связью. Для конденсированной воды характерны необычайно большие амплитуды колебаний отдельных атомов в молекуле воды и процессы диссоциации этих молекул на ионы. Большие амплитуды колебаний атомов H_2O (в среднем 0,6Å) определяют

степень ее деформируемости в жидкой фазе, что объясняет аномальность почти всех физических свойств воды. Установлено также, что расстояния между отдельными атомами в молекуле воды (и льда) неодинаковы: связь H—O в 1,76 раз длиннее ковалентной связи O—H, равной 1,0 Å, чем и объясняется относительная слабость водородных связей и их способность к сравнительно легкому восстановлению и разрушению [34].

Известно, что связь называется водородной, если атом водорода осуществляет притяжение двух электроотрицательных атомов. Водородная связь характеризуется некоторыми особенностями:

1) ненормально малое межмолекулярное расстояние между двумя электроотрицательными атомами, если при этом число таких малых расстояний совпадает с числом соответствующих атомов водорода в химической формуле исследуемого вещества;

2) если угол H—O—H равен 109°, то это признак водородной связи.

Энергия водородных связей может варьировать в достаточно широких пределах: от 5 до 10 ккал/моль, следовательно, варьируют и межатомные расстояния. Например, расстояния между двумя атомами кислорода, связанными водородной связью, может меняться от 2,54 в KH_2PO_4 до 2,76 Å в структуре льда [42]. Известно также, что чем короче межатомное расстояние, тем сильнее связь. Оказалось, что водородная связь в 10 раз сильнее ван-дер-ваальсовой и во столько же раз слабее ковалентной и ионной связей.

Рыхлая структура кристаллического льда – пример соединения, обладающего водородными связями, которые и обуславливают эту рыхлость. Координационное число молекул в структуре льда равно 4, в то время как другие гомологи (например, H_2S, H_2Se, H_2Te) кристаллизуются в плотнейшей кубической упаковке и координационное число их молекул равно 12. Иначе говоря, если бы существовала более плотная упаковка льда, то точка его плавления была бы ниже −100 °C.

В связи с тем, что понятие координационного числа очень важно для дальнейшего понимания механизма взаимодействия ионов и молекул воды в водных растворах электролитов, необходимо остановиться более подробно на физической сущности этого понятия. Применительно, например, к одноатомным жидкостям координационное число атома в жидкости определяется как среднее число атомов, находящихся от выбранного атома на расстояниях, не выходящих за пределы этой области. Координационные числа могут изменяться при изменении характера теплового движения атомов жидкости, которое состоит из двух видов:

- колебание атомов около временных положений равновесия;
- скачкообразные перемещения атомов из одного положения равновесия в соседнее.

Последний вид движения аналогичен самодиффузии и назван в работе [398] трансляционным движением.

Колебательное движение определяет соответствующие межатомные расстояния в жидкости, координационные числа при этом не изменяются. Изменение координационного числа связано с трансляционным движением, которое носит скачкообразный характер: атом время от времени резко смещается относительно своего ближайшего окружения и его место остается «пустым» до тех пор, пока оно не будет занято другим атомом. Образование этих «дырок» или локальных разрежений и является причиной уменьшения координационного числа ближайших атомов. Среднее время τ пребывания атома около положения равновесия выражается соотношением

$$\tau = \tau_0 e^{E/R \cdot T}, \qquad (II.9)$$

где τ_0 – некоторый коэффициент; E – величина потенциального барьера или энергия активации скачка.

По мере роста температуры время τ уменьшается, среднее число локальных разрежений увеличивается, и, следовательно, уменьшается координационное число.

Краткие сведения о сущности координационного числа атомов или молекул позволяет понять причину рыхлости структуры кристаллического льда. Как структура льда, так и структура воды обусловлена образованием водородных связей между ее молекулами. Во льду молекулы расположены так, что они соприкасаются разноименными полюсами. При этом каждая молекула окружена четырьмя ближайшими к ней молекулами. Молекуле воды также присуща четверная координация. Структура воды представляет собой размытый тепловым движением молекул вариант структуры льда. С ростом температуры размывание упорядоченного расположения молекул, характерного для льда, увеличивается.

Значение энергии водородных связей в жидкой воде изменяется от 3,4 до 4,6 ккал/моль, т.е. достаточно мало, хотя и остается значительно сильнее слабых ван-дер-ваальсовых сил. Именно поэтому влияние водородных связей на физические свойства соединений весьма значительно.

Таким образом, как структура льда, так и структура воды обусловлена существованием водородных связей между молекулами. Чтобы разорвать водородные связи между молекулами воды, необходимо определить энергию разрыва. В работе [398] произведено сопоставление некоторых энергетических характеристик. Известно, что энергия сублимации льда, равная 115 ккал/моль, – это энергия кристаллической решетки льда. Так как каждая молекула воды имеет 4 водородные связи, то разъединение n молекул означает разрыв $2n$ водородных связей. Отсюда энергия водородной связи будет равна 11,5:2 = 5,7 ккал/моль. Это порядок величины энергии, которая удерживает молекулы воды в окружении других молекул в структуре льда или жидкой воды.

Безусловно, вопрос о достоверной оценке энергии водородной связи достаточно сложен. Попытка приблизиться к решению этого вопроса сделана также в работе [428]. В связи с тем, что центры электронных облаков неподеленных пар электронов находятся на относительно большом расстоянии от ядра кислорода, возникает собственный дипольный момент атома кислорода, который вносит основной вклад в суммарный дипольный момент молекулы воды.

Сведения о собственном дипольном моменте атома кислорода в молекуле воды вносят некоторые коррективы в теорию водородной связи. Имея тетраэдрическое распределение зарядов, молекула воды может участвовать в четырех водородных связях одновременно: в двух связях (по кислороду) она – донор электронов, а в двух других связях (по водороду) она играет роль акцептора электронов. При образовании ассоциатов молекул воды происходит оттягивание неподеленных пар электронов атома кислорода, что приводит к увеличению остаточного заряда на атомах водорода и, следовательно, усилению водородных связей по водородам. Усиление водородных связей, в свою очередь, вызывает дополнительное смещение электронной плотности атома кислорода в сторону от остова молекулы, и, следовательно, упрочнение водородных связей по кислороду.

Именно таким образом представляется механизм взаимодействия связей, осуществляемых по водороду и кислороду гидроксильных групп молекулы во-

ды [428]. Другими словами, усиление одной водородной связи вызывает усиление другой, что позволяет судить о кооперативном характере их взаимодействия.

Несколько раньше соображения о структуре чистой воды изложены в работе [34]. Характер структуры жидкой воды в каждый данный момент определяется соотношением в ней льдоподобных каркасов (ассоциатов) с мономерными молекулами воды и зависит от температуры. При повышении температуры происходит нарушение геометрии льдоподобного каркаса в сторону сближения состояния как в каркасе, так и вне его. И только при температуре +250 °С происходит полное разрушение водородных связей и переход всех молекул воды в мономерное состояние.

Приведенные выше мнения о структуре воды, высказанные около 50-ти лет тому назад, не опровергнуты и до настоящего времени. Взятые за основу эти сведения расширились, приобрели более системный характер. Обобщение имеющихся сведений о структуре воды в объеме привели к выдвижению следующих двух основных версий: континуальной и смешанной.

Согласно континуальной (или однородной) модели жидкая вода представляет собой однородный континуум, т.е. полностью водородосвязанную систему с тетраэдрическим характером связи между молекулами, с широким распределением как энергий водородных межмолекулярных связей, так и расстояний между атомами кислорода, которые изменяются в диапазоне 2,75–3,05 Å, с максимумом 2,86 Å. На вопрос о том, что происходит с состоянием водородных связей при плавлении льда, Поллинг, как известно, исходя из энтальпии фазового перехода лед–вода, пришел к выводу, что происходит разрыв части водородных связей. Однако согласно континуальной модели жидкой воды при плавлении льда происходит не разрыв, а изгиб водородных связей, в отличие ото льда, где они линейны.

По мнению [193], причиной изгибания водородных связей в жидкой воде, приводящих к ее уплотнению, является активация поперечных к направлению водородных связей колебаний атомов водорода. В связи с тем, что, как упоминалось выше, на атомах водорода сосредоточено + 0,32е, а на неподеленных парах электронов атома кислорода в сумме – 0,64е, то в молекуле воды возникает анизотропное распределение плотности заряда, что приводит к большим амплитудам колебаний атомов водорода (до 0,6 Å) как вдоль, так и поперек водородных связей. Значительные величины эффективных зарядов на атомах и большие амплитуды их колебаний объясняют высокую анизотропную поляризуемость молекул, что, в свою очередь, и обуславливает высокое значение диэлектрической постоянной воды.

Более того, наличие значительных продольных и поперечных колебаний атомов, а также легкость поляризуемости молекул воды при их взаимодействии в жидком состоянии, обуславливают существенную роль дисперсионного взаимодействия типа Лондона. Но, в отличие от других жидкостей, дисперсионные силы в воде синхронизируют колебания атомов на больших расстояниях и в большем объеме, чем обычные силы Лондона.

Таким образом, в жидкой воде наряду с сильным близкодействием ближайших молекул за счет возникновения водородных связей в значительной степени проявляется межмолекулярное дальнодействие, что подтверждается методом ЯМР. Следует отметить, что континуальная модель структуры воды кажется достаточно убедительной.

В смешанных моделях предполагается наличие минимум двух форм структуры воды, различающихся между собой числом водородных связей, в которых

участвует в среднем одна молекула. Наиболее распространено мнение, что одна из форм структуры воды, как уже обсуждалось выше, представляет собой квазикристаллическую решетку льдоподобного типа, а другая является относительно свободной. Типичной смешанной моделью в структуре воды является модель «мерцающих кластеров», предложенная Г. Франком и Веном. Модель представляет собой конгломерат кластеров, состоящих из связанных водородными связями 55–60 молекул воды, которые разделены между собой одним-двумя слоями мономерных молекул. Между молекулами воды, объединенными в кластер, и мономерными молекулами существует равновесие. Образование и разрушение водородных связей между молекулами воды в кластере является кооперативным процессом: кластер-ассоциат формируется и увеличивается при образовании новых водородных связей между молекулами воды и распадается в случае разрыва водородных связей и ухода молекул воды из кластера [231].

Модель «мерцающих» кластеров оказалась также достаточно убедительной, так как в ней учитываются и динамичность жизни кластеров, и кооперативный характер взаимодействия водородных связей и, главное, гибкость этих связей, что, вместе взятое, позволяет достаточно достоверно представить изменения, происходящие в структуре воды при растворении в ней различных веществ. Однако серьезным недостатком смешанной модели структуры воды является именно гибкость водородных связей, что накладывает определенную неоднозначность в представления о структуре воды.

Следует отметить, что в основе большей части представлений о структуре воды лежит модель, предложенная О.Я. Самойловым [398] и учитывающая главную особенность строения молекулы воды: пространственное распределение водородных связей, образующих соответствующую ажурную сетку (ячейку). При этом все молекулы одинаковы и «равноправны» и нет оснований для выделения в воде каких-либо замкнутых образований (цепей, колец, т.е. наподобие серы, HF).

Об образовании каких-либо ассоциаций молекул можно говорить только в смысле такого расположения молекул, которое соответствует пространственной сетке структуры льда. При этом сохраняется динамическое равновесие между ассоциированными и неассоциированными молекулами, способными попадать в ячейку и выходить из нее. Другими словами, в основе модели О.Я. Самойлова лежит представление о том, что часть пустот в ажурном каркасе льда заполнена мономерными (неассоциированными) молекулами воды. Тогда ближняя упорядоченность молекул воды в жидком состоянии может быть представлена как структура, размытая тепловым движением молекул.

Вопрос о существовании в жидкой воде ассоциатов молекул (роев, кластеров, агрегатов и др.) до сих пор является дискуссионным. Например, в работе [46] высказывается мнение, что жидкую воду действительно можно представить состоящей из больших агрегатов молекул, которые под воздействием теплового движения непрерывно разрушаются и возникают вновь. Это представление основывается на том безусловном факте, что свободная электронная пара одной молекулы воды в состоянии притягивать водород, который удерживается парой электронов другой молекулы так, что обе молекулы оказываются связанными вместе.

Предлагая описание механизма перемещения молекул воды, О.Я. Самойлов частично использовал уже известный механизм теплового движения атомов жидкости при плавлении тела. Это движение, как известно, состоит из колебания атомов около временных положений равновесия и скачкообразных перемещений из одного положения равновесия в соседнее. Второй вид движения

(скачкообразные перемещения) соответствует самодиффузии частиц жидкости и назван О.Я. Самойловым трансляционным движением.

Именно с трансляционным движением связано изменение координационного числа: молекула время от времени резко смещается относительно молекул, составляющих ее ближайшее окружение; т.е. в жидкости существуют такие места ячейки («дырки») или локальные разрежения, откуда молекула уже ушла, а другая молекула еще не пришла. Для того чтобы молекула вышла из некоторого положения равновесия, она должна обладать энергией, достаточной для преодоления потенциального барьера, т.е. энергией активации скачка. Но описание движения частиц жидкости как колебаний в ячейках и скачков из ячейки в ячейку не является полным: за время колебаний частицы около одного положения равновесия в одной ячейке последняя сама перемещается как целое под действием толчков со стороны окружающих частиц (броуновское движение). А так как для воды характерна достаточно сильная упорядоченность в расположении частиц жидкости (четверная координация молекул), то и перемещение ячейки как целого состоит главным образом из активированных скачков.

Таким образом, по О.Я. Самойлову, механизм самодиффузии у воды характеризуется следующим особенностями:

1) активированные скачки отдельных молекул из ячейки в ячейку;

2) движение самих ячеек.

При этом оба вида движения молекул – это активированные скачки.

Напомним, что ячейка – это тетраэдр с четырьмя молекулами воды по вершинам и одной молекулой внутри тетраэдра. Наличие вблизи каждой молекулы воды пустот (в связи с ажурностью воды) обуславливает тот факт, что процесс самодиффузии в воде осуществляется смещением отдельных молекул и ячеек по этим пустотам.

Изучение спектров комбинационного рассеяния света и явления самодиффузии позволили уточнить среднее время τ, в течение которого молекулы колеблются около положения равновесия в воде:

$$\tau = \frac{1}{2}\tau_0 e^{E/RT}, \qquad \text{(II.10)}$$

где E – энергия активации самодиффузии; τ_0 – период одного колебания молекулы воды около положения равновесия; $1/2$ – множитель, выражающий тот факт, что за время полного колебания молекула подходит к потенциальному барьеру два раза.

Таким образом, трансляционное движение молекул воды (самодиффузия) в случае льда приводит к увеличению среднего координационного числа и уплотнению структуры, а в случае воды – к разрыву части водородных связей между молекулами. При повышении температуры (плавлении льда) молекулы воды оставляют свои места в узлах трехмерного каркаса и сравнительно равномерно размещаются по полостям льдоподобной структуры, не образуя участков, обладающих существенно различной плотностью, т.е. устраняется различие между каркасными и пустотными молекулами.

Принятие такой модели структуры воды позволяет объяснить некоторые физические свойства, которые отличают ее от других жидкостей. Для некоторых свойств воды существенно то, что молекулы, попавшие в пустоты, оказываются в какой-то мере свободными от связей с ближайшими молекулами. Так, теплоемкость при плавлении льда увеличивается больше, чем вдвое, в то время как теплоемкость абсолютного большинства твердых тел при плавлении изменя-

ется незначительно. Возрастание теплоемкости при плавлении льда может быть связана именно с заполнением пустот, признание существования которых является одной из главных особенностей трансляционного движения молекул воды.

Плотность, возрастая при плавлении льда, проходит через максимум при +4 °С и только выше этой температуры начинает убывать. Существование у воды максимума плотности при этой температуре можно объяснить тем, что при увеличении температуры усиливаются колебания молекул около положения равновесия и, следовательно, растет эффективный радиус молекул, усиливается трансляционное движение, и все больше молекул заполняют пустоты. Но если усиление колебаний приводит к увеличению объема, то усиление трансляционного движения ведет к уплотнению структуры. Сочетание этих противоположных тенденций обусловливает существование максимума плотности при определенном пределе температур (+4 °С), после чего начинается интенсивное нарушение порядка в расположении молекул воды. Большая величина теплоемкости воды также связана с заполнением молекулами пустот структуры. Достаточно высокая теплота испарения воды подтверждает прочность водородных связей: требуется значительная энергия для разрыва последних.

Коэффициент термического расширения воды в температурном интервале от 0 до 45 °С возрастает с ростом давления, тогда как обычно рост давления приводит к уменьшению термического коэффициента. Аномальность этого свойства воды также объясняется заполнением пустот структуры. При более высоких давлениях, когда пустоты в структуре воды уже практически близки к заполнению, дальнейшее их заполнение, обусловленное ростом температуры, замедляется. Другими словами, по мере увеличения давления заполнение пустот, обусловленное ростом температуры, уменьшается, и следовательно, уменьшается сжатие, в то время как расширение, вызванное увеличением эффективного радиуса молекул, становится превалирующим – растет коэффициент термического расширения. При более высоких температурах коэффициент термического расширения воды с ростом давления, как и для других жидкостей, убывает. Вязкость воды в интервале от 0 до 30 °С с ростом давления убывает.

Известно, что в случае достаточно плотных структур увеличение давления приводит к увеличению упорядоченности и, следовательно, к уменьшению подвижности частиц. В воде же, вследствие ажурности ее структуры, рост давления вызывает разупорядоченность, связи между молекулами нарушаются, молекулы становятся более подвижными, вязкость снижается.

Таким образом, перечисленные выше аномальные свойства оказалось возможным достаточно обоснованно объяснить, используя модель структуры воды, предложенную О.Я. Самойловым. Более того, представления о ближней упорядоченности в расположении молекул воды, выраженной у нее сильнее, чем у других жидкостей, а также об особенностях механизма самодиффузии молекул оказались основополагающими при изучении гидратации ионов в водных растворах электролитов.

§ 4. ВЛИЯНИЕ РАСТВОРЕННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ НА СТРУКТУРУ ВОДЫ

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРЕННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА СТРУКТУРУ ВОДЫ

При введении в воду заряженных частиц (ионов) изменяется ориентация ее дипольных молекул и, следовательно, искажается первоначальная льдопо-

добная структура воды. В отличие от нейтральных молекул ионы всегда вызывают хотя бы частичное разрушение сетки водородных связей, присущих жидкой воде, навязывают близлежащим молекулам воды иную структуру, зависящую от поляризующей силы иона, плотности его заряда, определяемого отношением заряда к его радиусу, а также от строения его внешних электронных оболочек. Ионы не только связывают определенное количество молекул воды из ближайшего окружения, но и ориентируют молекулы, не входящие в их первые координационные оболочки.

Исходя из тетраэдрического строения молекулы воды, в работах [34, 428] описывают механизм этого воздействия. Напомним, что основной элемент структуры воды – льдоподобный каркас или ячейка, у которой каждая молекула окружена четырьмя другими молекулами. При этом молекулы воды расположены так, что они соприкасаются разноименными полюсами: две молекулы ориентированы протонными углами по направлению к центральной молекуле, а две другие – углами неподеленной пары атома кислорода по направлению во вне тетраэдра.

Если в тетраэдрическую структуру воды внедряется ион, то результирующие электронные центры молекул воды в случае катиона и протонные углы молекул в случае аниона поворачиваются внутрь ячейки, в которой расположился ион. Вследствие этого происходит переориентация молекул воды, создается новая упорядоченность, отличная от упорядоченности молекул в чистой воде. Однако при этом большую роль играют геометрические размеры ионов, их соответствие или несоответствие размерам пустот в льдоподобном каркасе воды.

Если размер иона значительно больше размера этих пустот, то ион будет разрушать льдоподобный каркас, разрывая водородные связи. Однако, если ион имеет значительный геометрический размер, но малый заряд «+» (например, ион K^+), то освободившиеся водородные связи также слабы, тогда молекулы воды приобретают большую подвижность. Если ион невелик по размеру, но обладает значительным зарядом, то он укрепляет льдоподобный каркас и, следовательно, уменьшает подвижность молекул воды (например, катионы Li^+, Al^{3+} и др.).

На современном этапе изученности механизма взаимодействия воды с растворенными в ней веществами установлено, что вследствие своей дипольности молекулы воды способны вступать в связь как между собой, так и с ионами, образуя так называемые гидратационные оболочки.

Гидратация – результат взаимодействия ионов с молекулами воды и является частным случаем сольватации. Сольватация в растворах – это вся сумма изменений, вызываемых появлением ионов электролитов в растворе. Различают ближнюю и дальнюю сольватацию. Ближняя сольватация – прочное связывание ионом молекул растворителя; при электролизе такой ион, связанный с молекулами, движется как одно целое. Дальняя сольватация – это электростатическое взаимодействие ионов с молекулами растворителя, не входящими в ее ближайшее окружение.

Принято считать, что гидратация – это связывание ионами того или иного числа молекул воды. Именно поэтому при изучении структуры водных растворов электролитов многими исследователями с помощью различных методов делались попытки количественно определить числа гидратации m. В результате получены различные значения величины m. Так, например, для Na $m = 2 \div 7$. Ионы Mg^{2+} и Ca^{2+} в концентрированных растворах окружены октаэдром молекул воды. Этот характер окружения сохраняется у иона Mg^{2+} и для разбавлен-

ных растворов, а ион Ca^{2+} при разбавлении приобретает уже тетраэдрическое окружение молекулами воды.

В работе [428] указывается, что Френк и Эванс на основании термодинамических расчетов, произведенных с учетом потенциальных возможностей водородных связей, пришли к выводу, что характер взаимодействия ионов и молекул воды можно описать только в том случае, если принять, что гидратная оболочка состоит из трех слоев:

1) слой молекул воды, жестко связанных с ионом или слой более высокой упорядоченности по сравнению с чистой водой;

2) слой чистой воды;

3) слой, находящийся между ними и обладающий большей разупорядоченностью, чем в обоих вышеупомянутых слоях.

Если толщина первого слоя не превышает толщину одного слоя молекул воды, то ион будет способствовать разупорядочению молекул. Если же толщина первого слоя больше толщины слоя молекул воды, то в молекулах воды, располагающихся снаружи этого «толстого» слоя, происходит разделение заряда, что способствует увеличению упорядоченности молекул воды в растворе.

Двухслойная модель гидратной оболочки иона применена Френком для объяснения процессов гидратации в разбавленных водных растворах электролитов. При повышении концентрации раствора электролита средние расстояния между гидратированными ионами уменьшаются, а их гидратные оболочки начинают сближаться. Сближение происходит за счет уменьшения объема структурно ненарушенной (чистой) воды. При критическом значении концентрации ионов, равном 1,5–2 моль/л, происходит перекрытие гидратных оболочек второго слоя. При достаточно высоких концентрациях структура ионного водного раствора качественно отличается от разбавленного раствора и становится похожей на структуру расплавленной соли.

Оказалось, однако, что ионы не только связывают определенное количество молекул воды из ближайшего окружения, но и ориентируют определенным образом молекулы воды, не входящие в их первую координационную оболочку. С целью разграничения характера взаимодействия иона как с ближайшими молекулами воды, так и с более удаленными, О.Я. Самойловым введены понятия: первичная и вторичная гидратация, ближняя и дальняя гидратация, гидрофильная и поляризационная гидратация. Было замечено, что первый и два-три последующих слоя воды располагаются в одном и том же участке разупорядоченной структуры. Следовательно, внедрение ионов не приводит к какому-то заметному нарушению льдоподобного каркаса воды: молекулы воды в слое первичной гидратации перемещаются относительно свободно.

Основной сутью механизма взаимодействия ионов с молекулами воды является молекулярно-кинетический характер гидратации, при которой происходит не связывание, а обмен ближайших к ионам молекул воды, т.е. воздействие ионов на трансляционное движение (активированные скачки) ближайших к иону молекул. Чтобы выйти из ближайшего окружения иона и избавиться от его влияния молекула воды должна преодолеть потенциальный барьер, величина которого растет по мере усиления взаимодействия иона с ближайшими молекулами воды (положительный вклад) и уменьшения этого взаимодействия при разрушающем воздействии иона на структуру воды (отрицательное воздействие) [619].

Частота обмена определяется главным образом величиной потенциального барьера, разделяющего ближайшее к иону положение равновесия молекул воды от соседнего, не являющегося ближайшим к иону. Обмен зависит не от полных

значений энергии взаимодействия, а только от изменений энергии на очень малых расстояниях вблизи иона. В таком случае во взаимодействии ближайших частиц раствора большую роль играют силы отталкивания и экранирование зарядов, что приводит к уменьшению соответствующих потенциальных барьеров.

Условия взаимодействия ионов с молекулами воды описываются известным соотношением:

$$\frac{\tau_i}{\tau} = e^{\Delta E_i / RT}, \qquad (II.11)$$

где τ – среднее время, в течение которого молекула воды находится в окружении других молекул воды; τ_i – время нахождения молекулы воды в первой координационной оболочке иона; ΔE_i – изменение энергии активации самодиффузии молекул воды под влиянием электростатического поля иона.

Анализ уравнения (II.11) показывает, что возможно существование двух случаев: 1) $\Delta E_i > 0$ и $\tau_i/\tau > 1$; 2) $\Delta E_i < 0$ и $\tau_i/\tau < 1$.

Первый случай соответствует эффективному связыванию ионами ближайших молекул (положительный вклад). В этом случае обмен между двумя молекулами воды из первой координационной оболочки иона и окружающими ион молекулами воды происходит реже, чем в чистой воде. По О.Я. Самойлову – это случай положительной гидратации, которая присуща ионам с большой плотностью зарядов (Li^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} и др.).

Второй случай соответствует более интенсивному обмену молекул воды из первичной координационной оболочки ионов с окружением по сравнению с чистой водой. Это – отрицательная гидратация, и возникает она в растворах с большими однозарядными ионами (K^+, J^- и др). Существование отрицательной гидратации было подтверждено в работе [261] при изучении изменения термодинамических характеристик, и, в частности, изменения энтропии, связанного со структурными изменениями воды при гидратации ионов.

По мнению этого автора, появление ионов в воде приводит к двум взаимно противоположным изменениям структуры воды: нарушению упорядоченности, характерной для чистой воды, и упорядоченному размещению молекул воды вокруг иона. Если первый разупорядочивающий эффект приводит к увеличению энтропии, то второй – к ее уменьшению. В зависимости от преобладающего влияния одного из указанных эффектов будет определяться общий знак энтропии. Например, отрицательная гидратация – это процесс, при котором преимущественным является разупорядочение системы; положительная гидратация – наоборот, здесь преобладает действие в направлении упорядочения всей системы.

В отличие от О.Я. Самойлова, разделившего ионы на положительно и отрицательно гидратирующиеся путем сравнения подвижностей молекул воды в первой координационной оболочке с их подвижностью в чистой воде, разделение ионов также на две группы автор [261] производит на основе суммарного изменения подвижностей молекул воды при введении в нее иона. Следует отметить, что получены почти совпадающие результаты.

Таким образом, положительная гидратация соответствует увеличению прочности водородных связей в водном растворе электролита, а отрицательная – ее уменьшению. Упорядочивающий эффект иона возрастает по мере увеличения плотности его заряда, т.е. увеличения энергии взаимодействия ион–вода.

Факт различного характера гидратации достаточно четко устанавливается с помощью ядерного магнитного резонанса и инфракрасной спектроскопии. Было установлено, что ион калия разупорядочивает структуру воды: вблизи него молекулы воды становятся более подвижными, а ион натрия относится к числу положительно гидратирующих ионов [34]. С помощью инфракрасной спектроскопии показано, что все изученные ионы можно разделить на следующие группы:

1) катионы, упорядочивающие структуру воды, увеличивая прочности связи ближайших к иону молекул воды с молекулами второго гидратного слоя: $Al^{3+} > Mg^{2+} > Li^{+} > Na^{+}$;

2) катионы, снижающие прочность связи ближайших к иону молекул с молекулами второго гидратного слоя, т.е. разрыхляющие структуру воды вблизи иона (K^{+}).

Но наличие ионов в воде вызывает значительные изменения и в состоянии дальних молекул воды. Выделение большого количества энергии, сопровождающее процесс ближней гидратации, в основном связано с процессом дальней гидратации. Суть этого процесса представляется следующим образом. При появлении в воде иона (заряженной частицы), привносящего в систему дополнительный заряд, начинается процесс нейтрализации (или уравновешивания) заряда и перераспределение его по окружающим молекулам воды. По мнению [34], «нейтрализация осуществляется за счет экранирования заряда иона частью электронной плотности, которая оттягивается от атомов кислорода ближайших молекул воды. Но смещение части электронной плотности ближайших молекул воды создает дефицит плотности на этих молекулах, который частично покрывается смещением другой части электронной плотности от следующих молекул и т.д.». Таким представляется механизм поляризации дальних молекул воды и нарушение их структурных соотношений. Однако упорядочивающий (или разупорядочивающий) эффект ионов, как было упомянуто выше, связан с упорядочиванием водородных связей между молекулами воды в зависимости от наличия на них дефицита или избытка электронной плотности и искажения вследствие этого структуры воды теми молекулами, которые обладают избыточной энергией за счет перераспределения заряда.

Отмечено различие в механизме взаимодействия катионов и анионов с молекулами воды. При анализе инфракрасных спектров поглощения обнаружено, что у катионов более отчетливо выражена способность к отрицательной гидратации, т.е. к разупорядочению структуры воды, чем у анионов. Этот факт объясняется тем, что различия в характере взаимодействия между катионом и молекулой воды, с одной стороны, и молекулами воды, с другой, оказываются значительно большими, чем в случае взаимодействия с анионом. К катиону молекула воды приближается своей электроотрицательной частью (кислородом), и возникающая при этом связь существенно отличается от водородной связи, присущей молекулам в чистой воде. К аниону молекулы воды подходят своими протонами, а эта связь по своему характеру похожа на водородную связь в чистой воде.

Таким образом, более общий подход к изучению гидратации ионов в водных растворах состоит в рассмотрении действия ионов на трансляционное движение ближайших к иону молекул воды или их обмен. Если частота обмена увеличивается, то гидратация (ближняя) ослабляется. Изменение структуры воды под действием растворенных ионов является причиной изменения физических свойств растворов. При изучении ближней гидратации особое значение приобретают такие кинетические свойства, связанные с явлением переноса, как

диффузия и самодиффузия, вязкость, теплопроводность, электропроводность и т.д.

Движение иона в растворе и, следовательно, кинетические свойства последнего определяются главным образом взаимодействием иона с ближайшими к нему молекулами воды и практически не зависят от взаимодействия с удаленными молекулами. Действие ионов на трансляционное движение ближайших молекул воды непосредственно связано с действием ионов на вязкость воды. Это действие заключается в изменении ионами энергии активации ближайших молекул воды и выражается в изменении величин соответствующих потенциальных барьеров.

Оказывается, ионы по разному действуют на вязкость растворов: многозарядные и небольшие однозарядные ионы увеличивают, а большие однозарядные уменьшают вязкость. Последнее явление называют отрицательной вязкостью. Отсюда можно сделать вывод, что ионы по-разному действуют и на трансляционное движение ближайших молекул воды: многозарядные и небольшие однозарядные ионы (магний, кальций, литий) ослабляют это движение. И, наоборот, ионы, которым свойственна отрицательная вязкость (калий, йод), усиливают трансляционное движение: вблизи ионов молекулы воды становятся более подвижными по сравнению с чистой водой. Выше указывалось, что это явление названо отрицательной гидратацией, оно связано с нарушением ионами собственной структуры воды и соответствует увеличению потенциальной энергии ближайших к ионам молекул воды и, следовательно, уменьшению глубины потенциальных ям, в которых они колеблются. Таким образом, фиксируемое уменьшение объема воды при появлении в ней ионов, изменение вязкости и других физических свойств зависят от плотности заряда иона.

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРЕННЫХ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ НА СТРУКТУРУ ВОДЫ

При растворении в воде неэлектролита структура воды изменяется в зависимости от полярности и размеров его молекул, концентрации, температуры и других факторов [428]. При низкой концентрации молекул небольших размеров полярных и неполярных неэлектролитов подвижность молекул воды уменьшается, увеличивается вязкость, что объясняется попаданием этих сторонних молекул в пустоты льдоподобного каркаса, по которым в основном осуществляется самодиффузия молекул воды.

Попадание малых молекул неэлектролитов в полости водной структуры может происходить двумя путями: внедрением и замещением. Механизм внедрения характерен для инертных и атмосферных газов, молекулы которых неспособны к специфическим взаимодействиям с молекулами воды. Механизм замещения характерен для таких полярных веществ, как метанол и др. При этом полярные группы их молекул замещают молекулы воды в льдоподобном каркасе, а неполярные находятся в его полостях. Механизм внедрения молекул неэлектролитов в пустоты каркаса назван гидрофобным, а механизм замещения – гидрофильным [261].

Экспериментальный факт стабилизации структуры разбавленных водных растворов неэлектролитов, обладающих размерами молекул, соизмеримых с размерами полостей (≈0,3 нм), убедительно объясняется принятием льдоподобной модели структуры воды, предложенной О.Я. Самойловым; явление стабилизации водных растворов под влиянием низких концентраций неэлектролитов стали называть гидрофобной гидратацией [129]. Этот термин подчеркивает от-

сутствие сильного взаимодействия молекул воды с растворенным веществом и указывает, что изменения свойств раствора, обусловленные уменьшением подвижности молекул воды, свидетельствуют об усилении их водородных связей под влиянием этих сторонних молекул.

Таким образом, растворение в воде малых количеств неэлектролитов приводит к определенным изменениям структуры воды, при которых в результате их коллективного взаимодействия происходит выигрыш энергии стабилизации.

При повышении содержания неэлектролита до средних концентраций он сначала заполняет пустоты, а затем начинает разрывать водородные связи между молекулами воды до тех пор, пока этот процесс еще энергетически выгоден. Более выгодным оказывается процесс не дальнейшего разрушения структуры чистой воды (ее пространственной сетки), а раздробление водной структуры на достаточно протяженные структурированные области («айсберги»), в которых еще возможна коллективная стабилизация. Иначе говоря, неэлектролиту энергетически более выгодно размещаться в промежутках между этими структурированными водными областями.

При средних концентрациях неэлектролита в воде происходит своеобразное расслоение «фаз»: с одной стороны – структурированная вода, в которой находится небольшое количество стабилизирующего её неэлектролита, а с другой – разупорядоченная «фаза», состоящая из молекул неэлектролита и ассоциирующих с ними отдельных молекул воды. Ассоциацию неполярных молекул в водных растворах называют гидрофобным взаимодействием.

§ 5. КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О СОСТАВЕ И СТРУКТУРЕ НЕФТИ

Нефть – третья взаимодействующая компонента в системе порода–вода–нефть – состоит из огромного числа соединений, обладающих самыми различными физико-химическими свойствами. В работе [317] приведены результаты изучения изменения состава и структуры разных нефтей при фильтрации их через различные литотипы пород. Был исследован характер физико-химического и молекулярного взаимодействия с породой различных типов нефтей, различающихся между собой плотностью, вязкостью и химическим составом (табл. II.1).

При фильтрации нефти через сравнительно чистые глинистые породы были сделаны следующие выводы: вязкие нефти через глинистые породы не фильтруются, в фильтрат проходят только более легкие и маловязкие нефти, хотя компонентный состав вязких нефтей, проникающих на небольшую глубину образца породы, и состав прошедшей в фильтрат легкой нефти оказались одинаковыми. Это свидетельствует о том, что при фильтрации нефти сквозь глинистую породу неизбежно происходит адсорбционно-хроматографическое фракционирование. При этом углеводороды, как неполярная часть нефти, адсорбируются в меньшей степени, чем смолистые компоненты. Относительно легко проходят в фильтрат парафино-нафтеновые УВ по сравнению с ароматическими, а в адсорбированной породой части нефти преобладают смолистые компоненты и фракции ароматических УВ.

Опыты по фильтрации нефтей сквозь песчаные породы, различающиеся гранулометрией, минералогическим составом кластического материала и цемента, а, следовательно, пористостью и проницаемостью, также показали изменения в составе нефтей, что объяснялось строением углеводородных молекул и соотношением размеров последних с размером порового пространства: адсорбция

Таблица II.1

Пример физико-химической характеристики двух нефтей, используемых в опытах при фильтрации [317]

Параметр	Нефть	
	Ромашкино, пласт $Д_{11}$	Сураханы, скв. 906
Плотность, г/см^3	0,8736	0,8221
Вязкость, сП	29,87	4,48
Выход бензиновой фракции (н.к. 200 °С), %	25	38,6
Состав, %:		
бензиновой фракции (до 200 °С):	Нет данных	Нет данных
парафиновые УВ	–	5,4
нафтеновые УВ	–	93,5
ароматические УВ	–	11,1
отбензиненной части нефти (выше 200 °С):		
асфальтены	3,6	0,1
парафино-нафтеновые УВ	45,5	80,8
ароматические УВ	13,6	12,7
бензольные смолы	30,0	4,0
спиртобензольные смолы	7,3	2,4
Структурная характеристика УВ:		
парафино-нафтеновых:		
среднее число колец в молекуле $K_п$	1,0	0,9
массовая доля атомов С в кольцах на молекулу, %, $C_п$	25,0	1,9
число атомов С в парафиновых цепях $C_п$	C_{18}	C_{22}
ароматических:		
среднее число колец в молекуле $K_а$	2,0	1,7
массовая доля атомов С в кольцах на молекулу, %, $C_а$	42,0	38
число атомов С в парафиновых цепях $C_и$	C_{16}–C_{12}	C_{19}–C_{15}

приобретала значение только в песчаниках с глинистым цементом. Так, кварцевые песчаники не изменяют состав нефтей, в то время как глинистые песчаники значительно его изменяют. Сделан вывод, что в процессе миграции нефтей сквозь песчаные породы изменяются групповой состав и структура углеводородных фракций в основном в направлении увеличения содержания парафино-нафтеновых углеводородов и уменьшения смолистости. Отмечено, что углеводороды в профильтрованных нефтях характеризуются менее циклическими структурами.

Исследованиями установлено, что «при перемещении нефтей по породам в основном уменьшается число нафтеновых циклов, снижается степень циклизации усредненных молекул, увеличивается число атомов углерода в парафиновых цепях и т.д., т.е. выявленные изменения имеют ту же направленность, что и при миграции УВ битуминозного вещества нефтематеринских пород в породы, коллектирующие нефть» [317].

Исследования влияния глинистых минералов на характер взаимодействия с нефтью показали, что монтмориллонит и гидрослюда проявили наибольшую адсорбционную активность по отношению к неуглеводородным компонентам нефти и органическим УВ. Каолинит оказался менее активным. Кроме того, было отмечено, что указанные глинистые минералы изменяют структурную характеристику УВ: заметно снижается число нафтеновых и ароматических колец в усредненных молекулах и увеличивается число атомов углерода в парафиновых цепях.

Таким образом, подтверждено влияние глинистых минералов на перераспределение углеводородных групп нефтей при фильтрации: происходит снижение циклизации усредненных молекул и увеличение длины парафиновых цепочек в углеводородах профильтрованных нефтей.

Экспериментально установлено, что адсорбционно-хроматографическое воздействие породы на состав нефти снижается в последовательности: глины, алевролиты – глинистые песчаники, полимиктовые песчаники – доломиты, органогенно-обломочные известняки, органогенные известняки, кристаллические известняки – ангидриты – каменная соль.

При фильтрации нефтей через терригенные породы углеводороды, как неполярные компоненты, адсорбируются слабее, чем смолистые; парафиновые УВ – слабее, чем нафтеновые, а последние – слабее, чем ароматические. Замечено, что в профильтрованной части нефти концентрируются в основном парафино-нафтеновые УВ, а в адсорбированных породой компонентах – ароматические УВ и смолистые составляющие.

Сделан вывод, что в процессе миграции нефти в ней не происходит значительных деструктивных превращений.

Авторами [317] специально поставленными опытами был также получен ответ на вопрос о степени влияния хлороформенного битума в виде рассеянного органического вещества в породе на состав мигрировавших нефтей: существенного влияния не было обнаружено.

Особенно большой интерес представляют исследования изменения изотопного состава углерода (ИСУ) нефтей при фильтрации последних, что связано с проблемой происхождения нефти и формирования ее залежей. Многими исследователями было отмечено изменение изотопного состава углерода. К наиболее «чистому» эксперименту по этой проблеме можно отнести опыты Э.М. Галимова [80], изучавшего фракционирование метана в процессе его фильтрации. Было установлено изменение ИСУ метана, закачиваемого в газохранилище по водонасыщенному пласту-коллектору: по мере удаления от центра закачки до хранилища (12 км) наблюдалось повышение $\delta^{13}C$ метана до 1,05 %, что объяснялось преимущественным растворением более изотопно легкого ($\delta^{12}C$) метана в воде, вследствие чего изотопно более тяжелый метан оказался более подвижным. Эти данные свидетельствуют о фракционировании изотопов углерода при миграции газовой фазы УВ. Однако, несмотря на полученные экспериментальные данные, подтверждающие существующие представления об определенной роли миграции ретроградного газового раствора в формировании залежей нефти, продолжают преобладать представления, что основным видом первичной миграции УВ является перемещение последних в состоянии тонких эмульсий и диффузии в виде пленок.

Экспериментальные исследования изменения ИСУ при миграции нефтей и конденсатов [50] показали, что «по направлению региональной миграции в нефтях закономерно, но незначительно изменяется ИСУ», что объяснялось не влиянием процесса миграции, а генетическими причинами, в том числе неодинаковыми условиями генерации нефтяных УВ различными материнскими породами.

Опытами авторов [317] также установлены хотя и незначительные, но четко фиксируемые изменения $\delta^{13}C$ при фильтрации нефтей (в пределах 0,1–1,5 %), что дало основание рекомендовать этот показатель в качестве нового миграционного критерия.

Изучению характера взаимодействия нефти и породы не только в процессе миграции, но и в период длительного взаимного контакта в залежи, посвящено очень большое количество исследований. В частности, особое внимание было уделено влиянию каталитических реакций на протекающие в земной коре процессы.

Было установлено, что содержащиеся в породах УВ образовались в ре-

зультате низкотемпературной деструкции ОВ под влиянием глинистых минералов и что каталитическое воздействие гилинистых минералов на органическое вещество и его битуминозное вещество обусловливается составом поглощенных катионов.

Состав нефтей при взаимодействии с контактирующими с ними глинами изменяется, при этом степень изменений снижается в направлении монтмориллонит – гидрослюда – каолинит. В нефтях, контактирующих с указанными глинами, повышается количество смолистых компонентов и снижается процент ароматических УВ. Для последних характерна дециклизация усредненных молекул, особенно с монтмориллонитом при 80 °С.

Контакт с карбонатными породами также изменяет состав нефтей: изменяются не только относительное содержание отдельных компонентов, но и структурные параметры УВ [317]. Значительно повышается количество асфальтенов (от 0,7 до 1,9 %), смол (в 2 раза) и ароматических УВ; снижается степень циклизации нафтеновых структур: число колец в усредненной молекуле парафина нафтеновых УВ нефти, не контактирующей с карбонатными породами, составляло 1,3, а после контакта – оно стало 0,6.

Таким образом, глинистые и карбонатные породы существенно воздействуют на количественное перераспределение отдельных компонентов нефтей, на структуру углеводородных фракций, на изотопы углерода отдельных компонентов и другие изменения.

По степени влияния на изменение состава нефтей исследуемые породы располагаются в следующей последовательности: монтмориллонитовая глина – гидрослюдистая глина – каолинитовая глина – доломит – известняк.

К сожалению, роль минерализованной воды в изменении состава нефти, с которой в процессе миграции последняя также контактирует длительное время, в упомянутых выше экспериментальных исследованиях не обсуждалась. Другими словами, изучение комплексного взаимодействия компонентов системы порода – нефть – вода с позиций количественного и качественного их изменения, не проводилось.

Глава 2

ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ НЕОДНОРОДНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

Неоднородность горной породы. Осадочный чехол земной коры сложен горной породой, неодинаковой как по генезису, составу, структуре, термобарическим условиям, так и по распределению этой неоднородности по разрезу и площади.

Неоднородность – общее и важнейшее свойство геологических тел, которое изучают или путем выделения меньших объемов (отдельных фрагментов – образцов горной породы), или путем разделения информации по различным уровням: от более высоких до более низких. Другими словами, изучают горную породу как по макронеоднородности, так и по микронеоднородности. Сведения о горной породе на самом «низком» уровне относятся к категории сведений о микронеоднородности (изучение вещественного состава по шлифам, химическо-

го состава породы, воды и газа химическими методами и т.д.), т.е. изучают свойства породы в малом фрагменте или даже поэлементно, что осуществимо с помощью применения приборов с высокой разрешающей способностью (ПЭМ, РЭМ и др.). Полученные сведения **о микронеоднородности** способствуют познанию **макронеоднородности** горной породы по разрезу и простиранию (выделение продуктивных пластов и их покрышек, очерчивание границ распространения определенных фаций, мощностей и т.д.).

Выделяются следующие типы макронеоднородности горных пород:

– по фазовому составу: твердая, жидкая и газообразная;

– по компонентному составу: твердая фаза содержит большое количество различных минералов; жидкая фаза представлена нефтью и водой; газообразная – также многокомпонентна;

– по структурно-текстурному строению: чередование различных литологических разностей, осложненных глинистым материалом и карбонатностью;

– по коллекторским свойствам, в том числе емкостным и фильтрационным свойствам, зависящим от структурных особенностей пустотного пространства;

– по физическим и физико-химическим свойствам и т.д.

Неоднородность фазового состава нефтеводогазосодержащей породы порождает существование границ раздела между объемами, которые занимают эти фазы: между фазами возникает активное молекулярное взаимодействие и происходит оно в узкой приповерхностной зоне, которую обычно называют граничным слоем. Изучение микронеоднородных свойств горной породы осуществляется именно в приповерхностной зоне путем исследования энергетической и физико-химической неоднородности твердой поверхности.

§ 1. ФИЗИЧЕСКАЯ СУЩНОСТЬ ПРОЦЕССА АДСОРБЦИИ

Физико-химическая неоднородность поверхности горных пород является следствием прежде всего ее энергетической неоднородности. Многочисленными исследованиями в области гетерогенного катализа и адсорбции теоретически обосновано и экспериментально доказано существование энергетической неоднородности и повышенной активности отдельных участков любых твердых тел.

Показателем энергетической неоднородности поверхности является различие в характере межмолекулярных взаимодействий в системе адсорбат–адсорбент, зависящих от физико-химических и кристаллохимических особенностей поверхности, с одной стороны, и от природы адсорбируемых на ней молекул, с другой. Природа межмолекулярных взаимодействий для любой адсорбционной системы едина, так как определяется электронной структурой молекул. Однако с целью более детального изучения механизма взаимодействия различных адсорбционных систем все адсорбенты разделены на два основных типа.

1. **Неспецифические** адсорбенты содержат кристаллические грани одного индекса, не несут на своей поверхности ни ионов, ни каких-либо центров с локально сосредоточенными зарядами и не обладают любыми другими активными участками. К таким поверхностям относятся графитированные сажи (термически обработанные при температуре $t \approx 3000$ °С), поверхность которых состоит в основном из базисных граней графита, а также пористые углеводородные полимеры.

2. На поверхности одних **специфических** адсорбентов сосредоточены отрицательные заряды. Такие адсорбенты получают синтезом пористых полимеров.

На поверхности других специфических адсорбентов сосредоточены такие положительные заряды, как гидроксильные группы с протонизированным в различной степени водородом, или катионы. Примером таких адсорбентов могут служить водные алюмосиликаты, в том числе глинистые минералы, структура которых – каркас тетраэдров $[(Si, Al)O_n]$, а отрицательные заряды сбалансированы главным образом катионами Ca^{2+}, Na^+, K^+. Механизм взаимодействия газов и неполярных жидкостей с сорбентами первого и второго типов изучен вполне достаточно. Краткое рассмотрение теории адсорбции газов и паров на однородных поверхностях необходимо в связи с тем, что трудности при изучении реальных энергетически неоднородных поверхностей, какими являются естественные нефтесодержащие горные породы, были бы почти непреодолимыми, если бы не были известны основы механизма взаимодействия простейших систем адсорбат–адсорбент.

Адсорбция – концентрирование вещества из объема фаз на поверхности твердого тела или жидкости. Различают физическую и химическую адсорбцию. При физической адсорбции молекулы адсорбата сохраняют свою индивидуальность; физическая адсорбция обратима. Химическая адсорбция обычно необратима.

Первопричиной процесса адсорбции является существование ненасыщенных связей на поверхности твердого тела, вне зависимости от того, ковалентная эта связь или ионная. Даже на идеально чистой поверхности кристаллического твердого тела происходит внезапный обрыв регулярного расположения атомов. Иначе говоря, координация атомов на поверхности твердого тела должна быть иной, чем координация их в объеме. Эти ненасыщенные связи способны реагировать с другими элементами или соединениями. Однако прочность образования связей (поверхностных групп) и их разнотипность могут изменяться в широких пределах и оказывать очень сильное влияние на свойства поверхности.

Поверхностям реальных твердых тел свойственны несовершенства различного типа, которые делают ее энергетически неоднородной. К таким несовершенствам относятся: ступени скола, дислокации и точечные дефекты, кристаллохимические и физико-химические особенности, которые и обуславливают энергетическую неоднородность поверхности, т.е. потенциальная энергия E распределяется на такой поверхности нерегулярно.

Вид функции распределения $f(E)$ можно в принципе определить экспериментально путем измерения, например, теплот адсорбции при различных ее величинах. Место адсорбции молекулы на поверхности твердого тела должно соответствовать минимуму на функции распределения $f(E)$. Однако практически этот процесс осложняется тем, что молекулы внутри адсорбционного слоя могут взаимодействовать друг с другом с силой, зависящей от среднего расстояния между ними.

Величина адсорбции a в состоянии равновесия зависит от температуры T, давления газа P (или концентрации раствора C), природы и структуры адсорбата и адсорбента и увеличивается с ростом поверхности адсорбента.

Общее уравнение адсорбции для удобства разделяют на уравнения изотермы $f_m(a, P) = 0$, изостеры $f_a(P, T) = 0$ и изобары $f_P(a, T) = 0$. Чаще всего процесс адсорбции изучают в изотермических условиях. Величину адсорбции a обычно определяют как полное содержание данного вещества в поверхностном слое по сравнению с его содержанием в таком же объеме соприкасающихся фаз. Например, для газа

$$a = V_a \cdot C + X, \qquad \text{(II.12)}$$

где V_a – объем поверхностного слоя; C – концентрация вещества на поверхности адсорбента; $V_a \cdot C$ – содержание вещества в таком же объеме внутри газа; X – избыток вещества, создаваемый адсорбционными силами в поверхностном слое.

Измеряемая экспериментально величина a относится к единице веса адсорбента (моль/г).

В различных условиях на поверхности адсорбента образуются адсорбционные слои различной толщины. При адсорбции газов и слабо адсорбирующихся паров на поверхности твердого тела образуется один слой молекул адсорбата. В изотермических условиях простейшим является уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра, не учитывающее взаимодействие адсорбента с молекулами адсорбата:

$$\theta = \frac{KP}{1 + KP} \quad \text{или} \quad P = \frac{\theta}{K(1 - \theta)}, \qquad \text{(II.13)}$$

где $\theta = a/a_m$ – степень заполнения поверхности; a_m – предельная величина адсорбции в плотном монослое; K – константа равновесия, приближенно учитывающая взаимодействие адсорбат–адсорбент.

При низких давлениях $K \cdot P << 1$ и $\theta \rightarrow K \cdot P$ – адсорбция пропорциональна давлению, что соответствует области Генри.

При высоких давлениях $K \cdot P >> 1$ и $\theta \rightarrow 1$, т.е. достигается насыщение поверхности до a_m. Графически изотерма адсорбции изображается выпуклой кривой $\theta = f(P/P_н)$, асимптотически приближающейся к пределу $\theta \rightarrow 1$; $P_н$ – давление насыщенного газа.

При адсорбции паров жидкости (например, воды) на поверхности пористой среды в условиях термодинамического и молекулярного равновесий температура жидкости и пористой среды равна температуре окружающего воздуха, а давление пара жидкости P равно парциальному давлению пара в воздухе $P_п$. Влагосодержание пористого тела равно равновесному влагосодержанию, которое зависит от температуры и влажности воздуха.

В состоянии равновесия влажность воздуха равна отношению давления P пара жидкости (или парциального давления $P_п$ пара в воздухе) к давлению $P_ж$ пара свободной жидкости (или давлению насыщенного пара $P_н$ этой жидкости):

$$\varphi = \frac{P_п}{P_н} = \frac{P}{P_ж}, \qquad \text{(II.14)}$$

где φ – влажность воздуха. Изменяя влажность воздуха φ при постоянной температуре, можно получить функциональную зависимость, которая и называется изотермой адсорбции при увеличении φ, или изотермой десорбции – при уменьшении φ.

В почвоведении пользуются понятием «максимальной гигроскопичности» – способности почв, глин, грунтов адсорбировать пары воды. Многочисленными исследованиями было отмечено, что и в этом случае изотерма адсорбции также имеет S-образную форму, но изотермы адсорбции не совпадают с изотермой десорбции, наблюдается явление гистерезиса.

Из изотерм адсорбции и десорбции следует, что если влагосодержание U грунта больше максимальной гигроскопичности $U_{гм}$, то давление пара жидкости в пористой среде равно давлению насыщенного пара свободной жидкости при

температуре грунта и не зависит от его влагосодержания. Если же влагосодержание грунта $U < U_{гм}$, то давление пара жидкости в грунте меньше давления насыщенного пара свободной жидкости и является функцией влагосодержания и температуры: $P = f(U, T)$. В связи с этим различают области влажного состояния грунта ($U > U_{гм}$) и область гигроскопического состояния ($U < U_{гм}$). Причиной гистерезиса является капиллярная конденсация: появление в пористой среде жидкой воды.

В основе классической теории механизма адсорбции газов и паров на поверхности твердого тела лежит допущение о том, что все центры адсорбции одинаковы и что каждый центр адсорбции способен принять только одну молекулу. Это теория локализованной адсорбции Леверетта. Брунауэр, Эммет и Теллер (БЭТ) распространили эту простейшую модель механизма взаимодействия адсорбата с адсорбентом на второй и последующие слои [515]. Предполагалось, что в каждом слое имеет место динамическое равновесие, т.е. происходит как конденсация, так и испарение молекул. На основании этих представлений выведено уравнение БЭТ, которое широко применяется в виде

$$\frac{P}{a(P_н - P)} = \frac{1}{a_m \cdot C} + \frac{C-1}{a_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_н}, \qquad (II.15)$$

где a – весь объем адсорбированного вещества; a_m – объем адсорбированного вещества в мономолекулярном слое или емкость монослоя; $P_н$ – давление насыщенного пара; $P/P_н$ – относительная упругость пара или относительная влажность; C – отношение времени жизни молекул в первом и последующих слоях:

$$C = \frac{a_1 \cdot \nu_2 \cdot e^{\frac{E_1 - L}{RT}}}{a_2 \cdot \nu_2}. \qquad (II.16)$$

Здесь a_1, a_2 – коэффициенты конденсации молекул в первом и последующих слоях, учитывающие, что только часть молекул конденсируется на незанятых центрах; ν_1, ν_2 – частоты колебаний адсорбированных молекул в направлении, перпендикулярном поверхности; E_1 – энергия активации десорбции; L – скрытая теплота конденсации, равная теплоте адсорбции во всех слоях выше первого слоя [102].

Видно, что чем выше значение параметра C, тем больше различие средних величин жизни молекул в первом и последующих слоях соответственно. В связи с тем, что практически невозможно оценить значения ν_1 и ν_2, предполагают, что $\nu_1 = \nu_2$ и $a_1 = a_2$. Тогда

$$C = e^{\frac{E_1 - L}{RT}} \quad \text{или} \quad E_1 - L = R \cdot T \cdot \ln C. \qquad (II.17)$$

Это уравнение иногда используют для расчета чистой теплоты адсорбции ($E_1 - L$).

В модели адсорбции БЭТ имеется ряд недостатков: количественно не учтена энергетическая неоднородность реальной поверхности, не учитываются взаимодействия молекул внутри адсорбционного слоя, связанные с их горизонтальными перемещениями, и др. В общем случае величину E_1 в уравнении (II.17) отождествляют с дифференциальной теплотой адсорбции Q_a в первом слое, которую обычно измеряют опытным путем с помощью калориметров. Величина дифференциальной теплоты адсорбции характеризует количество теп-

лоты адсорбции характеризует количество тепла, выделяющегося на отдельных стадиях процесса адсорбции. Согласно модели БЭТ, в тот момент, когда монослой только что заполнился, дифференциальная теплота адсорбции Q_a должна начать резко и монотонно убывать от значения E_1 до значения L. Однако многочисленные измерения теплот адсорбции на реальных поверхностях показали, что почти во всех случаях получаются ступенчатые или волнистые кривые зависимости $Q_a = f(\theta)$, где θ – степень заполнения поверхности. Это объясняется тем, что неоднородность поверхности вызывает постепенное уменьшение Q_a еще до заполнения монослоя, а взаимодействия между молекулами адсорбата увеличивают значения Q_a.

Таким образом, сложная кривая зависимости $Q_a = f(a)$, где a – количество адсорбированного вещества, полностью описывает механизм взаимодействия адсорбата с реальным адсорбентом. По мнению [234], такими зависимостями описывается дискретная неоднородность поверхности, т.е. набор небольшого количества типов однородных центров. Достаточно представлены экспериментальные работы, посвященные исследованию теплот адсорбции и дифференциальных теплот адсорбции паров воды на таких сложных дисперсных системах, как слоистые силикаты и глинистые минералы [369, 371].

Главный вывод, который сделан в этих работах, заключается в том, что величина Q_a воды на реальных поверхностях в начальной области их заполнения убывает, что характерно для всех случаев адсорбции полярных веществ на энергетически неоднородной поверхности. В качестве примера на рис. II.10 приведена зависимость $Q_a = f(a)$ для L_i – каолинита по данным [426].

Одним из наиболее точных методов исследования различных процессов, связанных с изменением энергии в системе, является калориметрия. Этот метод применяется при изучении теплот адсорбции и дифференциальных теплот адсорбции (ДТА), а также при исследовании фазовых переходов в дисперсных системах. В работе [13] при описании фазового перехода лед – вода в в гидрофильных дисперсных системах исследовалось изменение дифференциальной теплоты плавления льда:

$$\frac{d\lambda}{dm} = \frac{\lim(\Delta Q / \Delta T)}{\Delta m / \Delta T}, \qquad \text{(II.18)}$$

где ΔQ – вклад в теплоемкость образца, обусловленный фазовым переходом; ΔT – величина калориметрической ступеньки; Δm – количество расплавившегося льда при изменении температуры на ΔT; $d\lambda/dm$ – дифференциальная теплота плавления льда в дисперсной системе.

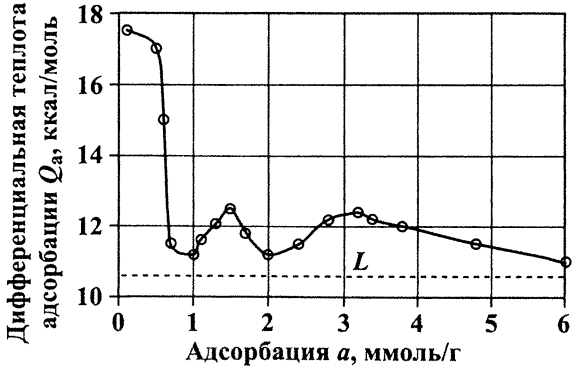


Рис. II.10. Зависимость дифференциальной теплоты Q_a от адсорбции воды a на Li-каолините.
L – теплота конденсации

В качестве гидрофильной дисперсной системы применялись кварцевые шарики (аэросил). В процессе опыта измерялась теплоемкость системы. В результате опытов установлено, что фазовый переход заметно влияет на теплоемкость образца и зависит от концентрации воды на 1 кг аэросила.

Была исследована также зависимость дифференциальной мольной теплоты фазового перехода связанной воды от температуры перехода в интервале 80÷380 К и толщины слоя воды. Толщина слоя воды в незамерзшем состоянии рассчитывалась из данных ядерного магнитного резонанса [225] с учетом сферической формы частиц. Плотность незамерзшей воды за пределами монослоя принята равной 1 г/см^3. Диаметр молекулы воды и соответственно толщина монослоя приняты равными 2,7 Å.

Экспериментальные исследования показали, что дифференциальная мольная теплота фазового перехода в системе лед – связанная вода значительно меньше теплоты плавления чистого льда. При температуре перехода 271 К величина $\Delta\lambda/\Delta m$ почти в 3 раза меньше теплоты объемной воды. При температуре t = 268 К значение теплоты перехода стабилизируется и далее с понижением температуры возрастает (рис. II.11). Полученные данные было рекомендовано учитывать при расчетах теплового взаимодействия скважин, трубопроводов и других сооружений с мерзлыми глинистыми горными породами.

Однако из-за сложности аппаратуры калориметрический метод изучения процессов, связанных с энергетическими изменениями в системе, а также с механизмом взаимодействия адсорбата с такими сложными поверхностями, как естественная нефтесодержащая порода, пока что не нашел себе широкого применения в научно-производственных организациях.

Наиболее простым и достаточно информативным оказался давно известный метод адсорбции, состоящий в построении кривой изменения количества адсорбируемого на твердой поверхности вещества от относительной упругости его пара при постоянной температуре. Форма изотерм адсорбции может быть самой разнообразной. Так, полимолекулярная адсорбция пара на неоднородной поверхности имеет S-образную форму, а на однородной (графитированной саже, обработанной до 2700 °С) – волнообразную [3].

Поверхность любого твердого тела является энергетически неоднородной, потому что отдельные участки ее обладают различной энергией, которая проявляется прежде всего при связывании ими уже первых молекул адсорбата.

Поэтому механизм адсорбционного акта взаимодействия адсорбата с поверхностью зависит как от энергетического спектра центров адсорбции, так от природы самого адсорбата.

Адсорбционные силы, действующие между поверхностью твердого тела и паром, преимущественно обязаны неполярным ван-дер-ваальсовым силам, а

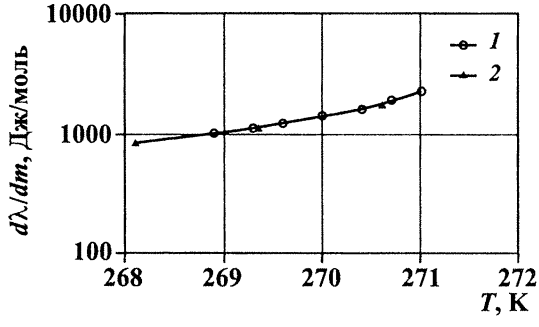


Рис. II.11. Зависимость дифференциальной мольной теплоты фазового перехода воды от температуры и толщины ее слоя на поверхности кварца.
Концентрация: *1* – 31,63 кг H_2O/кг аэросила; *2* – 4,78 кг H_2O/кг аэросила

также взаимодействию между электростатическим полем поверхности и постоянными диполями в адсорбате [468].

Выше указывалось, что глинистые минералы относятся к специфическим адсорбентам, на поверхности которых сосредоточены положительные заряды: как гидроксильные группы с протонизированным в различной степени водородом, так и катионы, которые балансируют отрицательные заряды каркаса тетраэдров. Однако механизм взаимодействия поверхности глинистых минералов с полярными жидкостями (например, с водой) все еще не вполне ясен. Положение осложняется тем, что в процессе взаимодействия поверхности глинистых минералов с растворами электролитов происходят обменные реакции, которые не только отличаются по своей физико-химической сущности от процесса адсорбции, но и могут накладываться на него, в результате чего опытным путем их трудно разделить. Поэтому целесообразно раздельно рассмотреть физическую сущность указанных процессов, возникающих при взаимодействии воды с поверхностью глинистых минералов.

§ 2. ОБМЕННАЯ ЕМКОСТЬ ГЛИНИСТЫХ ПОРОД

Горные породы, содержащие глинистую компоненту, можно отнести к классу ионитов: «твердых веществ, способных поглощать из раствора электролита положительные или отрицательные ионы в обмен на эквивалентные количества других ионов, имеющих заряд того же знака» [83]. По знаку заряда обменивающихся ионов различают катиониты и аниониты. Типичные реакции ионного обмена имеют вид:

$2\,Na\,X + CaCl_2 \rightleftarrows CaX_2 + 2NaCl$ – реакция катионного обмена;

$2\,XCl + N_2SO_4 \rightleftarrows X_2SO_4 + 2NaCl$ – реакция анионного обмена.

Здесь NaX, CaX_2 и XCl – твердые фазы.

Рассматривая сущность механизма ионного обмена, следует прежде всего отметить существование некоторого сходства между ионным обменом и ионной адсорбцией: как в первом, так и во втором процессах твердое вещество поглощает растворенное вещество. На этом основании многие исследователи склонны рассматривать ионный обмен как одну из форм проявления адсорбционного процесса [348]. Однако между этими процессами имеются существенные различия, о которых очень кратко можно сказать следующее:

1. Ионный обмен представляет собой стехиометрическое замещение: в обмен на каждый эквивалент одного иона, поглощенного из раствора, ионит отдает в раствор один эквивалент другого иона с зарядом того же знака, т.е. обмен ионов является обратимым процессом и происходит в эквивалентных количествах.

При адсорбции адсорбент поглощает растворенное вещество (электролит или неэлектролит), ничего не отдавая в раствор.

2. Обменные ионы входят в состав структуры ионита, и их нельзя отделить, не нарушая структуру каркаса, не изменив его кристаллическую решетку.

При адсорбции адсорбент можно отделить от адсорбата любым способом (десорбцией, промыванием большим количеством растворителя и т.д.).

3. В основе процесса ионного обмена лежит способность ионитов (в частности, глинистых минералов) к поверхностной электрохимической диссоциации. Ионная же адсорбция – это только адсорбция ионов из раствора. При этом, если происходит адсорбция катионов, то поверхность адсорбента, будучи до этого нейтральной, приобретает положительный знак, а анионы раствора,

взаимодействуя с этими катионами, образуют внешнюю обкладку двойного электрического слоя (ДЭС). Между обкладками ДЭС (адсорбированные катионы – внутренняя обкладка) действует валентная химическая связь, которая не имеет отношения к механизму взаимодействия адсорбированных катионов с поверхностью адсорбента.

4. Снижение концентрации ионов в контактирующем растворе приводит к уменьшению количества адсорбированных катионов и, следовательно, к снижению заряда поверхности адсорбента, т.е. заряд поверхности стремится к нулю при бесконечном разбавлении.

Обменные же катионы при снижении концентрации ионов в растворе остаются на своих местах внутри структуры кристаллической решетки глинистых минералов, т.е. не десорбируются, а поверхность остается нейтральной.

Существуют и другие, более глубокие различия, относящиеся к химической физике, и которые здесь не рассматриваются. Несмотря на то что эти различия кажутся достаточно очевидными, при экспериментальных исследованиях обоих процессов их очень трудно разделить. Объясняется это тем, что ионный обмен почти всегда сопровождается адсорбцией, а при изучении некоторых адсорбентов (например, окись алюминия, активированный уголь и др.) последние ведут себя как иониты.

Учитывая вышесказанное, при изучении ионного обмена наиболее целесообразным является понимание этого процесса как частного случая обменных химических реакций для высокомолекулярных электролитов, при которых адсорбционные процессы можно не учитывать [421]. Но такой подход требует более четкого представления о положении, которое занимают обменные катионы в структуре кристаллической решетки глинистых минералов.

В наиболее обобщенном виде каждый ионит можно представить в виде каркаса, связанного валентными силами. Каркас обладает положительным или отрицательным зарядом, который компенсируется зарядом противоположного знака (зарядом противоионов,) которые подвижны внутри каркаса и могут быть замещены другими ионами с зарядом того же знака. Величина обменной емкости Q каркаса определяется содержанием в нем способных к обмену противоионов и плотностью заряда каркаса.

По своей физической сущности емкость обмена должна быть постоянной величиной, не зависящей от природы противоиона, так как стехиометричность процесса и независимость обменной емкости от природы противоиона обусловливается требованием электронейтральности системы.

Здесь уместно обратить внимание на следующее. Если ионит поместить в электролит, то из раствора вместе с противоионами в него проникает эквивалентное количество подвижных ионов того же знака, что и заряд каркаса. В отличие от противоионов их называют коионы – это ионы системы, имеющие тот же знак, что и каркас. В таком случае содержание противоионов в ионите определяется уже не только плотностью заряда каркаса, но и содержанием сторонних коионов, которые своим присутствием искажают истинную величину емкости обмена ионита. Иначе говоря, определяемая экспериментально емкость обмена должна относиться к иониту, свободному от коионов. Ионный обмен считается преимущественно диффузным процессом, скорость которого зависит от подвижности противоионов. Но нельзя исключать определенную роль химических сил.

Несмотря на то что по своей физической сущности емкость обмена Q должна быть постоянной величиной для данного объекта исследований, в действительности она для каждого из глинистых минералов не является строго

определенной величиной, изменяясь в некоторых пределах [32, 360]. К основным факторам, влияющим на величину Q, относятся: изоморфные замещения, нарушения в структуре кристаллической решетки, различная степень разрушения частиц глинистого материала в зависимости от условий его образования. Величина емкости обмена оказалась также зависящей от дисперсности вещества, присутствия органических соединений и т.д. Замечено, что более высокая степень диспергирования исследуемого глинистого материала вызывает возрастание емкости обмена вследствие разрушения водопрочных микроагрегатов, в которых часть обменных катионов оказывалась до разрушения блокированной. С увеличением дисперсности величина Q растет значительно больше у глинистых минералов с устойчивой глинистой решеткой (каолинит, гидрослюда), у которых обменная емкость связана в основном с нарушением связей на краях скола силикатных пакетов, резко увеличивающихся при измельчении.

В то же время величина Q у монтмориллонитов, характеризующихся более подвижной решеткой, на 80 % определяется замещениями на базальных поверхностях, вследствие чего диспергирование не оказывает сильного влияния на эту величину [105]. Оказалось, что органические соединения, присутствующие в глинах, также способны поглощать катионы, при этом их емкость поглощения может быть значительно выше емкости поглощения собственно глинистого материала: величина Q может изменяться в диапазоне 150–500 мг/экв на 100 г породы.

Отмечено также, что переход атомов Al и Fe из свободных окислов или из структуры в обменное положение уменьшает количество катионов, которые могут быть поглощены глиной из окружающей среды и, следовательно, уменьшают емкость обмена.

В работе [54] довольно убедительно обсуждены причины, лежащие в основе процесса катионного обмена глинистых минералов. Одна из них связана с предположением о наличии на поверхности глинистых частиц ионов, способных к диссоциации. Это гипотеза о существовании так называемой «разорванной связи». Предполагается, что существующие на поверхности кристаллов глинистых минералов ненасыщенные связи захватывают ионы H^+ или OH^- для насыщения валентности, и если при этом ионы H^+ способны к диссоциации, то может начаться процесс катионного обмена.

Другая причина связывается с ионными замещениями внутри кристаллической решетки, в результате чего возникает недостаток в положительных зарядах, восполняемых дополнительными катионами для сохранения электронейтральности всей системы. Хотя это положение является непреложным принципом кристаллохимии и не может вызывать сомнений, тем не менее остается неясным вопрос, почему уравновешенные и достаточно прочно связанные ионы кристаллической решетки глинистых минералов могут замещаться другими ионами. Фактически поискам ответа на этот вопрос посвящены работы многих исследователей.

Дж. Бриндли также пытался решить этот вопрос, исходя из предположения о том, что оба указанных выше механизма имеют право на существование. Речь идет о роли, которую они играют в процессе катионного обмена. С помощью электронного микроскопа были получены следующие сведения о формах и размерах частиц основных глинистых минералов, входящих в состав горных пород (табл. II.2) [54].

Дж. Бриндли пришел к выводу, что главную роль в ионном обмене играют изоморфные замещения катионов в структуре минералов. Каждое замещение Si^{4+} на Al^{3+} и на Fe^{3+} означает недостаток одной единицы положительного заря-

Таблица II.2

Форма и размеры частиц основных глинистых минералов (по данным [54])

Минерал	Форма частиц	Размер частиц, мкм
Каолинит	Гексагональные пластинки, часто хорошо оформленные; толщина различная, иногда удлиненные	Обычно ~1–10 Пластинки 0,1 – 3
Монтмориллонит	Обычно очень нечетко оформленные, иногда гексагональные, тенденция к агрегации	Пластинки значительно < 1
Гидрослюда	Нечеткая форма, тонкие гексагональные хлопья	Длина >> 1 Ширина < 1

да в пределах структуры слоя. Такой недостаток возмещается либо заполнением положения двухвалентного иона трехвалентным (например, Mg^{2+} на Al^{3+}), либо увеличением числа катионов, занимающих октаэдрические положения. Любой дефицит уравновешивается затем наиболее свободными катионами.

Таким образом, несмотря на схожесть элементов структуры различных типов глинистых минералов, они отличаются между собой природой и энергией связи между пакетами, способом их сочленения, характером заселения тетраэдрической и октаэдрической сеток, а также величиной емкости катионного обмена, которая оказалась важнейшей коллоидно-химической характеристикой.

Применение рентгенографического метода исследования позволило обнаружить существенное различие между кристаллическим межслойным набуханием монтмориллонитов и дисперсией их частиц в водной среде: межслойное набухание делает все межслойные катионы доступными обмену, в то время как у нерастворяющихся минералов в процессе обмена участвуют, как правило, только внешние ионы, адсорбированные поверхностью*.

Природа взаимодействия глинистых минералов с водой в работе [430] объясняется проявлением водородной связи между гидроксильной или кислородной поверхностью дисперсных минералов и молекулами воды. На характер такого взаимодействия оказывают различное влияние обменные катионы в зависимости от кристаллохимической природы минерала.

По мнению этих авторов, существует три группы причин, обусловливающих величину емкости катионного обмена глинистых минералов. Две из них фактически уточняют предположение, высказанное в работе [54]:

- нарушение или разрыв химических связей («разорванные связи») в тетраэдрических и октаэдрических сетках кристаллов глинистых минералов вызывает увеличение числа нескомпенсированных зарядов, которые уравновешиваются катионами из дисперсионной среды. Отмечено, что нарушение связей происходит не на спайных поверхностях, а на вертикальных плоскостях, параллельных оси «*c*» у слоистых глинистых минералов;
- в качестве нескомпенсированных зарядов, появившихся на боковых гранях кристаллов, могут оказаться гидроксильные группы, водород которых (особенно водород наружного гидроксила) может вступать в реакцию обмена;
- замещение внутри структуры четырехвалентного кремния трехвалентным алюминием в тетраэдрических сетках, и трехвалентного алюминия катионами

*Строение атомных решеток (Si – O, Al – O, O–H), спроектированных на плоскость, приведено в указанной работе Дж. Бриндли [54].

низшей валентности (обычно магнием) в октаэдрических сетках влечет за собой появление отрицательного нескомпенсированного заряда структурной ячейки. В одних случаях он может уравновешиваться положительным зарядом, возникающим за счет замены части структурных кислородов гидроксильными группами или занятием катионами некоторых валентных октаэдрических позиций [430].

Но, как правило, возникающий отрицательный заряд решетки кристалла компенсируется обменными катионами, которые располагаются в основном в межпакетных пространствах. Энергия взаимодействия таких обменных катионов с поверхностью зависит от их валентности, размера и от места локализации заряда в решетке кристалла. Отсюда можно сделать вывод, что катионы, нейтрализующие отрицательней заряд октаэдрической сетки, будут связаны с поверхностью более слабыми связями по сравнению с катионами, нейтрализующими заряд тетраэдрических сеток.

Другими словами, если плотность заряда тетраэдрических сеток минералов высока (например, 1,5 единицы и выше на элементарную ячейку), а компенсатором являются однозарядные катионы (например, межпакетные катионы K^+ в слюдах), то они оказываются необменными, за исключением, конечно, катионов, расположенных на внешних базальных гранях кристаллов.

Однако наиболее правильным является предположение о том, что обменные свойства глинистых минералов не могут быть обусловлены только одной из рассмотренных выше причин в чистом виде. Наиболее вероятным является предположение о совместном действии указанных причин во всех типах минералов с бóльшим или меньшим преобладанием одной из них.

Так, минералы каолинитовой группы проявляют обменную способность в основном за счет нарушенных связей, а также вследствие замещения водорода в группах ОН. Им почти не свойственны изоморфные замещения.

Монтмориллонитам, наоборот, свойственны изоморфные замещения, и только около 20 % суммарной емкости обмена приходится на долю разорванных связей на внешней поверхности кристаллов [339]. Из изложенного видно, что причинами ионного обмена являются особенности строения и степень совершенства кристаллической решетки глинистых минералов. У тех минералов, у которых ионный обмен в основном определяется нарушенными связями, обмениваемые катионы удерживаются вокруг краев чешуек и удлиненных частиц.

Если же обмен осуществляется катионами, принадлежащими самой структуре кристалла, то они размещаются главным образом на поверхности базальных плоскостей. В монтмориллоните около 80 % обменных катионов размещено на базальных плоскостях, а остальная значительно меньшая часть – на краях и углах кристалла. Поэтому величина Q монтмориллонита во много раз выше по сравнению с каолинитом, так как ионный обмен в монтмориллоните происходит между слоями кристаллической решетки и обусловлен изоморфными замещениями в октаэдрических и тетраэдрических слоях:

– для монтмориллонита Q = 80–100 мг-экв/100 г;
– для гидрослюды Q = 30–40 мг-экв/100 г;
– для каолинита Q = 5–15 мг-экв/100 г.

Низкая величина емкости обмена у каолинитовой группы глинистых минералов обусловливается специфичностью их кристаллической структуры, степенью окристаллизованности частиц, так как обменные катионы располагаются на нарушенных краях поверхностных слоев решетки с повышенной нескомпенсированностью зарядов.

Таким образом, *прочность связи различных катионов с глинистой частицей зависит от расположения катионов поверхности, структуры минеральных частиц, природы обмениваемых ионов, диссоциации* и т.д.

Катионы, размещенные на базальной плоскости (у монтмориллонитов), удерживаются прочнее, чем катионы, находящиеся по краям частиц (у каолинитов); NH_4 – ион более прочно связывается каолинитом, чем монтмориллонитом; магний очень прочно связан с монтмориллонитом вследствие внедрения его в кристаллическую решетку [339].

По способности к обмену щелочных и щелочно-земельных катионов установлен следующий приблизительный порядок ионов:

$$K^+ > Na^+ > Li^+ > Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}.$$

При этом отмечено, что двухвалентные ионы удерживаются сильнее, чем одновалентные, и прочность связи в ряду возрастает по мере увеличения атомного веса катиона. Тем не менее, опытные данные [339] показали, что не существует единого универсального ряда катионов по их способности к обмену. Так, например, катион H^+ занимает особое место в обменных реакциях. По Гедройцу он обладает большой энергией поглощения: в 17 раз большей, чем у натрия, и в 4 раза больше, чем у кальция.

С другой стороны, активное вытеснение обменных ионов водородом можно объяснить существованием химической реакции между кислотой и глинистыми частицами, в результате которой в растворе появляются ионы Al^{3+} и Fe^{3+}, которые могут активно поглощать и вытеснять обменные катионы. Уменьшение концентрации водорода благоприятствует обменному процессу щелочных и других ионов. Этим объясняется тот факт, что с повышением pH раствора сильно увеличивается обменная способность различных катионов. В связи с этим многие исследователи, занимающиеся проблемами почвоведения, придавали большое значение величине pH суспензий минералов, используя его как диагностический признак, отражающий химический состав минерала.

Исследования показали, что «истинная причина различных значений pH суспензий глинистых минералов заключается не в количестве окислов, входящих в состав кристаллической решетки того или иного минерала, а в природе поглощенного иона и наличии в суспензии растворимых солей» [339], т.е. тип обменных катионов существенно влияет на величину pH. Подтверждением этого являются экспериментальные данные, приведенные в этой работе: естественный аскангель, который в обменном комплексе, равном 80 мг/экв на 100 г породы, содержит до 50 % катиона Na^+, имеет наибольшее значение pH = 8,65, в то время как значение pH другого бентонита, хотя и имеет 102 мг/экв на 100 г породы и почти не содержит щелочных металлов, равен всего лишь pH = 6,60.

Сделан вывод, что, поскольку бентониты обладают большой емкостью обмена и содержат преимущественно щелочно-земельные катионы (Ca^{2+}, Mg^{2+}) и реже щелочные (K^+, Na^+), то и pH их водных вытяжек будет иметь щелочную реакцию. Глины, характеризующиеся небольшой емкостью обмена, имеют pH = 7,0.

Наличие поверхностных гидроксильных групп также играет определенную роль в катионно-обменной способности. Их роль возрастает при переходе от монтмориллонита к гидрослюде. Это происходит потому, что у гидрослюды из всех катионов-компенсаторов избыточного отрицательного заряда решетки, как указывалось выше, обменными могут быть только те, которые расположены на внешней поверхности кристалла. Но они, как известно, составляют лишь не-

бóльшую часть общего числа компенсирующих катионов. В то же время количество способных к катионному обмену гидроксильных групп в расчете на 1 г ионообменника будет выше по сравнению с монтмориллонитом из-за своей бóльшей дисперсности. В качестве примера может служить черкасская гидрослюда.

Скорость обменных реакций зависит от природы обменивающихся катионов и их расположения в структуре минерала. Быстрее всего обменные реакции протекают в каолините, так как все обменные катионы расположены на внешних поверхностях частиц. У других минералов (монтмориллонит, гидрослюда и др.) бóльшая или меньшая часть катионов должна проникнуть в пространство между силикатными слоями, в связи с чем для полного завершения реакции требуется более длительное время. При этом существенную роль играют дисперсность и степень кристалличности вещества, так как они определяют протяженность межслоевых пространств и длину пути, который должны пройти катионы до полного заселения всех обменных положений.

Обменные реакции быстрее протекают в водных растворах, поскольку в них катионы находятся в свободном состоянии. В некоторых зарубежных работах подвергается сомнению правильность классических представлений о том, что глинистые минералы должны иметь фиксированную обменную емкость, которая заполнена обменными катионами, а обменные равновесия между катионами записываются в виде XNa/XK. Если же рассматривать гетеровалентные замещения, то описание этого процесса представляется уже в виде: 2XNa/X2Ca.

Считается, что наиболее правильные представления об ионном обмене связаны с теорией твердых ионных растворов. Согласно этой теории в кристаллической решетке глинистого минерала каждый ион может занимать лишь одну позицию. Поэтому, например, при замещении Na на Ca в решетке образуется вакансия X, тогда схема обмена будет иметь другой вид:

$$2XNa/\{XCa+X\}.$$

Отсюда сделан вывод: *чтобы правильно описать ионный обмен, необходимо знать количество вакансий, участвующих в обменных равновесиях.* В теории твердых ионных растворов такая проблема решается легко, так как количество вакансий определяется из уравнения электронейтральности и данных о структуре кристаллической решетки.

При ионном обмене на поверхности глинистых минералов количество вакансий определяется индивидуальными особенностями структуры поверхности данного минерала. В частности, кроме ионного обмена на поверхности глинистого минерала может происходить химическая сорбция, связанная с тем, что на поверхности минерала может присутствовать группа AlOH. Существование такой ситуации вполне возможно, так как к глинистым минералам обычно относят все минеральные вещества, состоящие из частиц $d < 2$ мкм в диаметре, среди которых основная часть представлена слоистыми силикатами. Здесь основную роль приобретает значение удельной поверхности $S_{уд}$ глинистой фракции, которое оценивается в ~70 $м^2/г$ и характеризует сорбционную способность большинства глинистых минералов.

Выше указывалось, что кристаллическая решетка слоистых силикатов состоит из пакетов, причем структуры поверхности каолинита и монтмориллонита различаются между собой. Пакет каолинита включает один слой алюмокислородных октаэдров, который бронируется с одной стороны слоем кремнекислородных тетраэдров. В решетке каолинита отсутствуют межпакетные пустоты,

поэтому наличие обменных катионов для каолинита не характерно. Но у каолинита проявляется некоторая тенденция к замещению в кремнекислородных тетраэдрах. В результате на поверхности каолинита всегда имеется некоторое количество обменных катионов.

В отличие от каолинита структура поверхности монтмориллонита имеет «лунки» или адсорбционные центры, в которых расположены ионы K^+. В межпакетном пространстве все лунки оказываются занятыми, но при отделении пакетов друг от друга, вследствие слабой связи между пакетами (благодаря чему монтмориллонит легко набухает в водных растворах), ионы калия поровну распределяются между поверхностью «верхнего» и «нижнего» пакетов. Поэтому на поверхности монтмориллонита половина лунок занята ионами калия, а половина свободна.

Другими словами, в отличие от каолинита, все межпакетные катионы монтмориллонита доступны для ионного обмена, и поэтому его обменная емкость не зависит от удельной поверхности. А у каолинита ионный обмен происходит только на поверхности монокристаллов, поэтому его обменная емкость зависит от удельной поверхности.

В природных условиях минералы каолинит и монтмориллонит редко встречаются в чистом виде. Чаще всего они образуют смешанослоистые сростания в виде тончайшего переслаивания разбухающих и неразбухающих слоев, и обменная емкость зависит от содержания того или иного минерала в этой смеси.

Следует помнить, что в обменной емкости, определенной экспериментально, всегда присутствуют примеси других обменных катионов, в частности H^+.

В качестве заключения следует отметить следующее. Изучение емкости катионного обмена глинистых минералов горных пород с целью физико-химического обеспечения качества интерпретации материалов ГИС находится пока что в состоянии поиска. Имеющийся опыт изучения этого параметра заимствован в основном из грунтоведения, где, естественно, не затрагивался вопрос о взаимном влиянии на механизм обмена характера распределения неорганических и органических катионов.

Если же исходить из основных положений органической теории происхождения нефти и роли глинистых отложений в ее образовании, то можно предположить наличие в глинистых нефтесодержащих породах кроме неорганических также и органических катионов. В связи с этим здесь уместно привести сведения о результатах некоторых исследований, посвященных изучению характера «сосуществования» органических и неорганических катионов в силикатных ионообменниках.

Вопросам теории и практики ионного обмена различных типов ионообменников посвящено значительное число работ. Из них большое значение имеют работы, в которых изучалась зависимость коэффициента избирательности $K_и$ от степени заполнения обменника предпочтительно поглощаемым ионом X. Оказалось, что характер зависимости $K_и = f(X)$ очень разнообразен даже для похожих по свойствам ионов, что пока не нашло своего объяснения при использовании существующих теоретических представлений [106, 556].

Дальнейшая разработка теории, связанной с сущностью этой зависимости, оказалась необходимой для освоения направленного синтеза органических и неорганических ионообменников, обладающих очень важным для практики свойством повышения избирательности по мере заполнения системы тем или

иным ионом. Это явление часто наблюдается в системах, в которых неорганические катионы обмениваются на органические. Предполагается, что причина этого явления заключается в характере распределения обменивающихся ионов в твердой фазе.

С целью изучения закономерностей заселения обменных позиций ионообменников в качестве модельных объектов обычно используют природные ионообменники типа слоистых силикатов с нежестким скелетом. Раздвигающаяся кристаллическая решетка (у монтмориллонита) позволяет межслоевым промежуткам приспособиться к изменяющимся размерам или расположению внедряющихся органических ионов.

При изучении характера распределения обменивающихся ионов в кристаллическом слое минерала наиболее эффективным оказался рентгеновский метод, позволяющий четко фиксировать минимальные значения показателя d_{001} (параметра C). О характере распределения обменивающихся неорганических ионов в монтмориллоните впервые упоминается в работе [551], в которой высказана гипотеза об обособлении катиона Na^+ и Ca^{2+} в структуре минерала. Было определено критическое содержание кальция, при котором эта сегрегация проявляется. Для образцов с содержанием Ca^{2+} ниже критического наблюдались межплоскостные расстояния d_{001} и гидратационные свойства, характерные для Na-монтмориллонита. По расщеплению базального рефлекса на рентгенограммах при большой относительной влажности был отмечен эффект расселения катионов натрия и кальция в монтмориллоните [168], аналогичные результаты получены авторами работы [585].

Обобщение результатов экспериментальных исследований, проведенных различными авторами по вопросу характера распределения неорганических и органических обменных катионов в структуре слоистых силикатов, приведено в работе [48]. Ранее в работе [189] приведены результаты собственных экспериментальных исследований удельной поверхности по воде и гексану на тетраметиламмониевом монтмориллоните, содержащем 15 % катионов кальция в обменном комплексе. Получена существенная разница в значениях удельной поверхности, что интерпретировалось как прямое свидетельство обособления органических и неорганических катионов в образцах подобного типа.

Приведенные сведения о способности глинистых минералов обменивать не только неорганические, но и органические катионы свидетельствуют о том, что при изучении обменной способности глинистых горных пород необходимо учитывать состав как органических, так и неорганических катионов и их совместное влияние на электрохимические параметры. Можно утверждать, что указанная область исследований является чрезвычайно плодотворной, особенно при изучении проблемы образования нефти.

Изучение состава обменного комплекса глинистых горных пород имеет большое значение и для палеогидрохимических исследований нефтегазоносных регионов. В работе [101] убедительно доказано, что для реконструкции условий осадкообразования терригенных осадочных пород, состоящих из разнородных минеральных комплексов, необходимы сведения о составе карбонатов, в частности, о величине отношения MgO/CaO, так как содержание Mg^{2+} в них в основном зависит от концентрации магния в водах материнского бассейна. Прямые же сведения о составе древних вод водоемов могут быть получены только путем изучения состава обменного комплекса осадочных пород, являющегося более надежным критерием для восстановления состава вод древних водоемов.

§ 3. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЕМКОСТИ КАТИОННОГО ОБМЕНА

Не располагая общепринятым методом определения емкости катионного обмена, многие исследователи пользовались или классической методикой Гедройца [82], или видоизменяли ее применительно к изучаемым почвам и глинам в зависимости от требований точности (или приблизительности) оценки этой величины. Краткий обзор некоторых методов приведен в работах [18, 32]. Общим недостатком рассматриваемых ниже методов является то, что, как правило, не делалось различия между физической сущностью процессов ионного обмена и ионной адсорбции, чем вносилась неточность в понимание механизма воздействия того или иного реактива на способные к обмену катионы.

МЕТОД «ДЕСОРБЦИИ ОБМЕННЫХ КАТИОНОВ» С ПОМОЩЬЮ 1,0 н РАСТВОРА $BaCL_2$

Навеска породы обрабатывалась небольшим количеством 1,0 н раствора $BaCl_2$, затем порода подвергалась воздействию 0,05 н раствором серной кислоты, что приводило к насыщению породы Н-ионами и связыванию Ba в виде осадка $BaSO_4$. Избыток кислоты отфильтровывали щелочью.

«УНИВЕРСАЛЬНЫЙ МЕТОД ЗАХАРЧУКА» – В СВОЕ ВРЕМЯ БЫЛ ДОСТАТОЧНО РАСПРОСТРАНЕН [293]

Навеска породы обрабатывалась 0,05 н раствором HCl до полного вытеснения из нее поглощенных оснований. Затем насыщенная водородом порода обрабатывалась 1,0 н раствором уксуснокислого кальция $(CH_3COO)_2Ca$ для вытеснения Н-ионов. Образовавшаяся при этом уксусная кислота оттитровывалась 0,1 н раствором NaOH, по количеству которой определялась емкость поглощения породы. Параллельно проводилось определение свободной HCl (непоглощенного водорода), задержанной породой. Для этого такая же навеска породы обрабатывается тем же раствором кислоты, затем взбалтывается с точно определенным количеством дистиллированной воды, и в водной вытяжке определяется HCl путем титрования раствором щелочи. При вычислении емкости поглощения учитывается количество ионов водорода, найденное в водной вытяжке.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБМЕННЫХ КАТИОНОВ Ca^{2+} И Mg^{2+} 1,0 н РАСТВОРОМ NaCL (ПО ТЮРИНУ) [32]

Навеска глины (10 г) просеивается через сито с размером ячеек 1 мм, обрабатывается 1,0 н раствором NaCl при тщательном перемешивании. Затем раствор фильтруется, фильтрат делится на две части. В одной из них (50 мл) производится определение растворившихся карбонатов путем титрования 0,01 н HCl в присутствии метилоранжа. В другой части устанавливается содержание ионов Ca^{2+} и Mg^{2+}. По разности между общим содержанием Ca^{2+} и Mg^{2+} и содержанием карбонатов определяется общее количество обменных катионов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБМЕННЫХ КАТИОНОВ Ca^{2+} И Mg^{2+} СПИРТОВО-КАЛИЕВЫМ МЕТОДОМ (ПО КОЗИНУ)

Метод основан на нерастворимости карбонатов в спиртовом растворе KCl. Измельченная порода (5 г) обрабатывается на фильтре 60%-ным раствором спирта до удаления легкорастворимых хлоридов и сульфатов. После этого навеска вместе с фильтром переносится в небольшую коническую колбу и заливается 25 мл 60%-ного спирта, содержащего 3 г KCl в 100 мл раствора. Содержимое перемешивается 5 мин и отстаивается 10 мин. После этого спиртово-калиевый фильтрат сливается в одну колбу, спирт отгоняется, а в водном растворе определяется Ca^{2+} и Mg^{2+}.

Этот метод страдает теми же недостатками, что и описанные выше: отсутствует контроль полноты извлечения способных к обмену кальция и магния под воздействием KCl, а также не расшифровывается способ расчета этих обменных ионов.

СПОСОБ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ (ИЛИ СПОСОБ СОВМЕСТНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЩЕЙ ЕМКОСТИ КАТИОННОГО ОБМЕНА И ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОРОД) [424]

В 1970-е годы Л.К. Танкаевой была разработана методика совместного определения емкости катионного обмена и гранулометрического состава горных пород. Необходимость разработки такой методики обосновывалась тем, что:

– при подготовке образцов горной породы к гранулометрическому анализу существует опасность разрушения зерен минералов как при механическом растирании породы, так и при обработке последней достаточно концентрированной кислотой;

– определение емкости катионного обмена, являющейся физико-химической характеристикой глинистой компоненты, как правило, выполняется на соседнем образце породы, вследствие чего результаты анализов могут оказаться несопоставимыми.

Предложенная методика позволяет не только сохранить неповрежденным минеральный состав породы, но и попутно определить емкость катионного обмена при подготовке проб к гранулометрическому анализу.

Методика проведения анализа

Необходимые реактивы и аппаратура:

1) спирто-бензольно-хлороформенная смесь (1:1:1);
2) этиловый спирт, 50%-ный раствор;
3) соляная кислота, 1 н раствор;
4) гидрат окиси натрия, 0,1 н раствор;
5 центрифуга с набором больших стаканов;
6) прибор pH-метр;
7) мешалка электрическая.

Образец породы, отколотый из срединной части керна, измельчают щипцами до кусочков размером не больше 1–3 мм и, завернув в пакетики из фильтровальной бумаги, экстрагируют сначала спирто-бензольно-хлороформенной смесью (1:1:1), а затем 50%-ным спиртовым раствором для удаления органических веществ и водорастворимых солей. Проба высушивается при температуре не выше 105 °C, и берется навеска 2–3 г для глинистых пород и

10–15 г для песчано-алевритовых разностей и карбонатных пород. Взятую навеску помещают в фарфоровую чашку, обрабатывают небольшими порциями 1,0 н раствора соляной кислоты (25–30 мл), растирают резиновым пестиком, сливая отмученный раствор в стакан центрифуги вместимостью не менее 0,5 л. В случае сильно карбонатной породы навеска заливается новыми порциями кислоты до прекращения реакции.

Полученную суспензию центрифугируют в течение 20–25 мин при 5–5,5 тыс. об/мин. Прозрачную часть раствора в стакане центрифуги осторожно сливают в стеклянную посуду достаточной емкости. В стакан центрифуги заливают новую порцию кислоты, перемешивают мешалкой 3–5 мин и снова центрифугируют, как описано выше. Кислотную обработку проводят до исчезновения иона Ca^{2+}, а, следовательно, и всех остальных обменных катионов в промывочной жидкости, т.е. в прозрачной части вытяжки.

Контроль отсутствия кальция проводится следующим образом.

1 способ. 10 мл прозрачной части вытяжки нагревают до кипения, прибавляют 3–5 мл 5%-ного раствора хромово-кислого натрия или калия, отфильтровывают выпавший осадок, доводят фильтрат до кипения и прибавляют по каплям раствор оксалата натрия. Отсутствие мути указывает на отсутствие Ca^{2+} в растворе.

2 способ. 10 мл прозрачной части вытяжки помещают в стакан вместимостью 50 мл, прибавляют 10 мл аммиачно-буферной смеси до pH = 10–12, индикатор – кислотный хром темно-синий. При отсутствии ионов кальция раствор окрашивается в ярко-синий цвет.

Осадок в центрифужных стаканах несколько раз промывают свежепрокипяченной дистиллированной водой до исчезновения ионов хлора в промывной жидкости. Контроль отсутствия проводится следующим образом: 5 мл прозрачной части вытяжки помещают в стакан вместимостью 50 мл, добавляют 2 мл раствора азотной кислоты 1: 3 и 1 мл 0,1 н раствора серебра азотнокислого. Отсутствие мути указывает на отсутствие хлора в промывной жидкости.

Собранную солянокислотную вытяжку передают на химический анализ для определения ионов: Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}, S_4^{2-}. По полученным данным вычисляют содержание $CaSO_4$, $CaCO_3$, $MgCO_3$ в исследуемой пробе, а также количество Fe_2O_3 и Al_2O_3, перешедшее в раствор при обработке пробы.

Полученную стойкую дисперсию пробы (не оседает при 35-минутном центрифугировании) переводят в стакан вместимостью 250–300 мл и немедленно титруют потенциометрически 0,1 н раствором NaOH (или KOH); одновременно строят график зависимости $V = f(\text{pH})$, где V – объем щелочи, пошедшей на нейтрализацию пробы, мл; pH – соответствующее значение pH по pH-метру.

Емкость катионного обмена Q рассчитывается по формуле

$$Q = \frac{V \cdot N}{a} \cdot 100, \qquad \text{(II.19)}$$

где V – объем титранта (щелочи), мл; N – нормальность раствора щелочи; a – масса навески, г.

На кривой титрования определяют точку эквивалентности по правилам, принятым в электрохимии: ордината этой точки отвечает середине последнего скачка значений pH. Абсцисса точки эквивалентности соответствует искомому значению объема щелочи V, пошедшему на нейтрализацию пробы.

Можно строить график зависимости, откладывая на оси абсцисс значения $Q_{\text{щел}}$, которые рассчитывают по формуле

$$Q_{\text{щел}} = \frac{V_{\text{щел}} \cdot N}{a} \cdot 100, \qquad \text{(II.20)}$$

где $V_{\text{щел}}$ – объем прибавленного раствора, мл.

Точку нейтрализации Н-глины находят также, как описано выше. Абсцисса точки нейтрализации в этом случае представляет искомое значение емкости катионного обмена Q.

Суспензию без потерь переносят в цилиндр емкостью 1 л, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Затем выполняют гранулометрический анализ глинистой фракции пипеточным способом по соответствующей методике. Расчет производится по формуле

$$C_{\text{гл}} = \frac{(P_1 - P) \cdot 1000 \cdot 100}{25 \cdot a}, \qquad \text{(II.21)}$$

где $C_{\text{гл}}$ – концентрация глинистой фракции определенного диаметра частиц, %; P_1 – масса фарфоровой чашки с глиной, г; P – масса фарфоровой чашки, г; 1000 – объем цилиндра, мл; 25 – объем отобранной пробы на определенной глубине, мл; a – масса навески, г.

Далее глина отмучивается и осторожно сливается, осадок переносится в фарфоровую чашку, высушивается, взвешивается и рассеивается на ситах по методике ситового анализа.

Основным достоинством метода считается определение по одной и той же пробе породы гранулометрического состава и емкости катионного обмена, что повышает тесноту взаимосвязи этих параметров.

Метод прельщает химической чистотой и культурой эксперимента. Однако, как указывается в работе [96], при таком определении значения емкости обмена получаются завышенными, так как способ основан на постоянном увеличении pH суспензии, что в свою очередь ведет к непрерывному возрастанию емкости поглощения.

Кроме того, предложенной методике совместного определения емкости катионного обмена и гранулометрического анализа породы, имеющей ряд преимуществ за счет более высокого аналитического уровня выполнения гранулометрического анализа, присущ один значительный недостаток – невозможность раздельного определения состава обменного комплекса. В связи с этим ниже предлагается методика, позволяющая исключить этот недостаток.

ТРИЛОНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД (ПО Н.Н. РУМЯНЦЕВОЙ) [390]

Определения Q, выполненные Н.Н. Румянцевой на тех же, что и в работе [424], но неразрушенных образцах породы трилонометрическим методом, показали значительные расхождения с потенциометрическим методом. Целью исследований было изучение степени влияния глинистого вещества на основные геофизические параметры. В частности, необходимо было располагать данными не только о количестве глинистого материала в породе, емкости его поглощения, но и объеме порового пространства, в котором распределяется этот глинистый материал.

Была предложена формула, позволяющая учитывать перечисленный комплекс факторов:

$$q = \frac{Q \cdot (1 - K_п) \cdot \delta_п \cdot C_{гл}}{K_п \cdot 100}, \qquad \text{(II.22)}$$

где q – комплексный фактор, названный приведенной емкостью поглощения.

Физическая сущность параметра q становится очевиднее, если представить его в виде

$$q = Q / V_{пор}. \qquad \text{(II.23)}$$

Методика исследования заключалась в следующем.

Образец породы, отмытый от водорастворимых солей, высушивали до постоянной массы, затем помещали в стеклянную емкость 100 мл и насыщали рабочим раствором под вакуумом. В качестве рабочего раствора применяли водный раствор хлористого аммония NH_4Cl. Катион Ca^{2+} определяли трилонометрическим методом, затем образцы разрушались, производились те же определения. Сходимость результатов была хорошей, но с результатами потенциометрического титрования были отмечены значительные расхождения. Причину расхождения автор [390] объясняла различием активности ионов. По энергии поглощения водород стоит на первом месте, а NH_4Cl – на четвертом в группе ионов Ca, H, Mg, NH_4, K, Na. Высказано предположение, что указанная разница зависит от метода определения емкости обмена.

При потенциометрическом титровании порода подвергалась очень жесткой обработке сначала 1 н соляной кислотой, затем отмывалась дистиллированной водой, а затем раствор титровался 0,1н раствором NaOH. Величина pH рабочего раствора при потенциометрическом титровании в 2 раза выше величины pH хлористого аммония. И если придерживаться имеющихся сведений о прямой зависимости емкости поглощения от pH, то этим тоже можно объяснить несовпадение результатов исследований.

Следует отметить, что способ потенциометрического титрования тоже пока не нашел себе широкого применения.

МЕТОД ВЫТЕСНЕНИЯ ОБМЕННЫХ КАТИОНОВ АММОНИЙНЫМ ИОНОМ ХЛОРИСТОГО АММОНИЯ (МЕТОД ГЕДРОЙЦА)

Химическая формула реакции обмена представляется в виде:

$$(ПК)^{Ca,\ Mg,\ Na,\ K} + 6NH_4^+ \rightarrow (ПК)6NH_4^+ + Ca^{2+} + Mg^{2+} + Na^+ + K^+,$$

где ПК – поглощенный комплекс.

Образующиеся в результате реакции хлориды Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, K^+ легко растворимы, поэтому они переходят в раствор в процессе вытеснения. Метод считается наиболее пригодным для почв, насыщенных основаниями. Если почвы не насыщены основаниями, в раствор переходят полуторные окислы, которые осложняют определение обменных катионов.

Выполнение анализа. К навеске почвы приливается такое количество 1 н раствора NH_4Cl (pH = 7,0), чтобы раствор покрыл почву слоем 1 см. Почву перемешивают, затем дают осесть на дно стакана и декантируют осветленный раствор через беззольный фильтр с белой лентой. Фильтрат собирают в мерную колбу емкостью 500 мл. В процессе фильтрования рекомендуется воронку прикрывать стеклом во избежание высыхания фильтра. Анализ не прерывается.

Затем проводят испытание на полноту вытесненных катионов, для чего отбирают 1–2 мл фильтрата, добавляют хромаген черный в присутствии аммиач-

ного буферного раствора. Если в пробе отсутствуют ионы Ca^{2+}и Mg^{2+}, то обработку почвы раствором NH_4Cl прекращают, объем раствора в мерной колбе доводят до метки, перемешивают и в аликвотных частях определяют содержание обменного комплекса Ca^{2+}и Mg^{2+}. Для этого:

1) берут пипеткой 50–100 мл фильтрата в коническую колбу на 250–500 мл, прибавляют 1–2 капли 1%-ного раствора Na_2S (для осаждения примесей) и 1–2 мл 5%-ного раствора солянокислого гидроксиламина (или 1 г кристаллического). Разбавляют аликвотную часть дистиллированной водой до 100–200 мл и вносят с небольшим избытком на каждый миллилитр 0,5 мл 10%-ного раствора NaOH или KOH, чтобы обеспечить величину pH ≥ 12,5. Прибавляют мурексид и титруют 0,01–0,025 н трилоном Б до перехода окраски от розовой до фиолетовой. Титрование считается законченным, если фиолетовая окраска не изменит свою интенсивность от добавления лишних 1–2 капель трилона Б. Титрование проводят со «свидетелем» – перетитрованной пробой;

2) в том же растворе, где оттитрован Ca^{2+}, определяют обменный Mg^{2+}: бросают в раствор кусочек лакмусовой бумажки Конго-красного и прибавляют при перемешивании разбавленный раствор (1:1) HCl до изменения цвета бумажки в сине-фиолетовую (pH = 3). Подкисление в растворе проводят для разрушения мурексида, чему способствует легкое подогревание. После обесцвечивания раствора нейтрализуют избыток кислоты каплями 25%-ного NH_4OH из расчета 5 мл на 25 мл аликвотной части (до запаха), чтобы создать среду с pH = 10. Вносят индикатор хромоген черный или хром темно-синий и титруют трилоном Б.

Этот метод очень трудоемок и непригоден для карбонатных пород.

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЕМКОСТИ КАТИОННОГО ОБМЕНА (ПО К.Я. КОЖЕВНИКОВУ) [242]

Приготавливают раствор для вытеснения: 5,35 г NH_4Cl растворяют в 335 мл дистиллированной воды, добавляют 665 мл 96° этилового спирта, прибавляя по каплям аммиак для доведения pH до 7,0, что проверяется по универсальной индикаторной бумаге. Всего раствора для вытеснения должно быть 1000 мл.

В колбу емкостью 25 мл помещают 10 г измельченной породы и заливают приготовленным раствором для вытеснения, затем оставляют на ночь. На следующий день взвесь фильтруют через маленькие фильтры и каждый фильтр промывают не менее 5 раз по 15 мл раствором для вытеснения, т.е. фильтрат доводится до 100 мл. Затем 25 мл раствора для вытеснения нагревают в колбе до кипения, добавляют 5 мл формальдегида и титруют 0,1н NaOH в присутствии фенолфталеина. В конце титрования раствор снова подогревают и быстро дотитровывают до розового цвета. Обозначения: V_1 – количество 0,1н NaOH, пошедшего на титрование NH_4Cl в 25 мл исходного раствора для вытеснения.

Затем таким же образом оттитровывают 50 мл полученного фильтрата: V_2 – количество NaOH, пошедшее на титрование избытка NH_4Cl в 50 мл фильтрата.

Ниже приведены химические реакции, происходящие при протекании обменного процесса:

Порода (X) + $NH_4Cl \rightarrow$ (почва) NH_4+ Cl + NH_4Cl (избыток)

$4NH_4Cl$(избыток) + $6HCOH \rightarrow (CH_2)_6 N_4 + 4HCl + 6H_2O$

$4HCl + 4NOH \rightarrow 4 NaCl + 4H_2O$

Тогда:

$$Q^{100} = \frac{(4V_1 \cdot N - 2V_2 \cdot N) \cdot 100}{10} = 2N \cdot (2V_1 - V_2) \cdot 10 =$$

$$= 2 \cdot 0{,}1 \cdot 10 \cdot (2V_1 - V_2) = 2 \cdot (2V_1 - V_2), \qquad \text{(II.24)}$$

где N – нормальность раствора.

Таким образом, навеску породы насыщают раствором NH_4Cl в 60%-ном растворе этилового спирта, а затем определяют количество иона NH_4^+, поглощенного породой формальдегидным способом, но при нагревании раствора до кипения.

Учитывая определенные преимущества метода по сравнению с вышеописанными, он был опробован на практике. Опыт применения этого метода показал, что он не обеспечивает достаточно высокой точности определения обменного комплекса, так как не предусматривает отмывания породы и фильтрата от механически задержанного аммония. Применение спирта удорожает анализ и при нагревании раствора до кипения из формалина выделяются ядовитые пары формальдегида. Тем не менее, при некоторой доработке он может быть использован.

МЕТОД ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ

В работах [484, 620] рекомендуется применять органические красители в качестве «весьма эффективного средства как для анализа минерального состава глин с целью количественного определения содержания монтмориллонита, так и для выявления структурных и кристаллических разновидностей этого минерала» [484] с помощью определения полной обменной емкости (ОЕ) глин. При определении величины ОЕ используется реакция обмена исходных неорганических ионов на катионы основных органических красителей по типу [484]

$$Me^+\text{-глины} + R^+ + Cl^- \leftrightarrow R^+\text{-глина} + Me^+ + Cl^-.$$

Наиболее быстрый способ определения ОЕ – титрование заданной навески глины в суспензии раствором красителей известной концентрации. При этом должны выполняться следующие условия:

1) полный сдвиг реакции обмена вправо в соответствии с приведенным уравнением, т.е. отсутствие избытка красителя в эквивалентной точке;

2) четкая фиксация эквивалентной точки;

3) обеспечение достаточно быстрого обмена катионов (в течение нескольких минут).

Полный сдвиг реакции обмена вправо обусловлен тем, что сорбция органических катионов происходит под действием как ионных, так и молекулярных водородных связей. В результате гидратно-ионные слои, размещенные на базальных поверхностях силикатных слоев, замещаются полимерными мономолекулярными слоями органических катионов.

Было установлено, что наиболее оптимальным для реакции обмена является размер молекул красителя менее 70–80Å, т.е. неорганический катион должен содержать не более 12–13 атомов углерода. К таким красителям относятся хризоидин ($C_{12}H_{12}N_4HCl$) и бензидин ($C_{12}H_{12}N_2HCl$). Молекулы красителя метиленовый голубой имеют значительно больший размер, несоответствующий «посадочной» площадке одной элементарной ячейки силикатного слоя, что занижает истинные значения ОЕ.

С методом проведения анализа более подробно можно ознакомиться в работе [484].

К недостаткам метода относится механизм взаимодействия неорганических катионов с поверхностью силикатных слоев. Обмен неорганических ионов исследуемой глины на крупные органические катионы представляет собой не обменный, а скорее сорбционный процесс, приводящий к глубоким изменениям поверхностных свойств и структуры кристаллической решетки минералов и образованию кристаллических структур органомонтмориллонитовых комплексов. В результате гидратно-ионные слои, размещенные на базальных поверхностях силикатных слоев, замещаются полимерными мономолекулярными слоями органических катионов [52, 53].

К недостаткам этого метода относится также неточность определения ОЕ, если в исследуемой глине содержатся катионы Ca^{2+} и Mg^{2+}.

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА ОБМЕННОГО КОМПЛЕКСА

В работе [78] предложена методика определения состава обменного комплекса глинистых пород с выделением одновалентных (Na^+, K^+) и двухвалентных (Ca^{2+}, Mg^{2+}) катионов. Определение одновалентных катионов производилось с помощью пламенной фотометрии с использованием зарубежного (ГДР) фотометра.

Суть предложенного метода заключалась в следующем. Анализируемый раствор под давлением поступает в пламя газовой горелки (пропан – бутан – воздух), ионы Na^+ и K^+ возбуждаются в пламени горелки и дают характерное свечение. Измерение концентрации Na^+ и K^+ производилось способом ограничивающих растворов. Стандартные растворы готовились на 1н NH_4Cl с pH = = 6,6–6,8.

В связи с тем, что в хлористо-аммониевую вытяжку переходит часть катионов, входящих в состав труднорастворимых карбонатов и сульфатов Ca^{2+} и Mg^{2+}, это необходимо учитывать при расчете состава обменного комплекса:

Ca^{2+} (поглощенный) = Ca^{2+} (общий) – ($SO_4^{2-} + HCO_3^-$).

Воспроизводимость результатов определения элементов пламенно-фотометрическим (Na, K), весовым (по сумме щелочей) и объемным (осаждение с винной кислотой) с последующим титрованием 0,02н NaOH была проверена на стандартных образцах. Получена хорошая сходимость.

Проведение анализа. Навеска растертой породы 25 г предварительно обрабатывается 60%-ным раствором этилового спирта для удаления легкорастворимых солей. Затем порода помещается в колбу и заливается 1н раствором NH_4Cl, доведенным до pH = 6,1–6,8 аммиаком. Колбы плотно закрывают и встряхивают на вибраторе в течение 15 мин и оставляют в покое на сутки. За это время происходит реакция обмена: катионы Na^+, K^+, Ca^{2+} и Mg^{2+} обмениваются на анионы HCO_3^-, SO_4^{2-}, которые попадают в вытяжку, получаемую фильтрованием под вакуумом, и затем определяется их содержание. Карбонаты определяются титрованием 0,02н HCl с метилоранжем. Сульфаты определяют весовым методом, Ca^{2+} и Mg^{2+} – трилоном Б с мурексидом, Na^+ и K^+ – пламенно-фотометрически.

Стандартные растворы для определения Na^+ и K^+ готовятся на 1н растворе NH_4Cl; 1 мл стандартного раствора приготовленной шкалы должен содержать 50; 60; 70; 80; 90; 100; 150; 200; 300; 400 мкг окисей Na^+ и K^+, содержание которых рассчитывается по формуле

$$A = \frac{C \cdot V \cdot K \cdot B}{1000 \cdot Э}, \qquad \text{(II.25)}$$

где A – содержание Na/K, мг/экв на 100 г породы; C – содержание окиси Na в мккг/мл, рассчитывается методом ограничивающих растворов; V – объем анализируемой химической смеси, мл; K – коэффициент пересчета на Na; B – коэффициент пересчета на 100 г породы; $Э$ – эквивалентный вес Na.

Достоинство метода – определение состава обменного комплекса, что фактически не было присуще вышеописанным методикам. Однако, к сожалению, необходимо отметить, что воспроизвести этот метод оказалось практически очень сложно. И не потому, что не все петрофизические лаборатории имеют в наличии пламенный фотометр. Основной недостаток – наличие многих неясных методических тонкостей анализа, что неизбежно вызывает ситуацию, при которой надо «догадываться».

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА ОБМЕННОГО КОМПЛЕКСА (ПО Е.М. МОЧАЛОВОЙ) [323]

Метод разработан применительно к глинистым породам, осложненным карбонатами. С целью разделения состава обменного комплекса (Ca^{2+} и Mg^{2+}) от общей карбонатности пород введено понятие коэффициента щелочности – как отношение щелочных катионов поглощенного комплекса к щелочноземельным:

$$K_{щ} = \frac{Na + K}{Ca + Mg}. \qquad \text{(II.26)}$$

Емкость обмена определялась как сумма поглощенных катионов Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+} и K^{+}.

Указывается, что в связи с тем, что надежных методов прямого определения малых количеств Na^{+} и K^{+} нет, то сумма всех поглощенных катионов принимается эквивалентной количеству Ca^{2+}, определяемого трилонометрически.

Методика определения состава поглощенного комплекса заключалась в следующем.

Навеска породы (10 г частичек диаметром <0,25 мм) заливается 100 мл дистиллированной воды, взбалтывается в течение 5 мин, а затем фильтруется для удаления водорастворимых солей. Порода на фильтре и в колбе сушится на воздухе 1–2 сут. Затем порода вместе с фильтром помещается в ту же колбу и заливается 100 мл 1н раствора NaCl. Суспензию взбалтывают в течение рабочего дня, а на следующие сутки отфильтровывают через плотный фильтр.

1. Определение общей щелочности (количества Ca и Mg, поступивших в результате растворения карбонатов).

В коническую колбу (250 мл) отобрать 10 мл фильтрата и отфильтровать 0,1н раствором HCl в присутствии 0,1 % метилоранжа до перехода желтой окраски в слабо розовую. Расчет общей щелочности на 100 г породы выполняется по формуле

$$V_{HCl} \cdot N_{HCl} \cdot 100 \text{ мг/экв} \cdot 100/a \cdot V_{ф},$$

где V_{HCl} – объем титранта; N_{HCl} – нормальность титранта; $V_{ф}$ = 10 мл – объем фильтрата.

2. Определение общего количества Ca^{2+} и Mg^{2+} (поглощенных и карбонатных).

В коническую колбу (250 мл) отобрать 10 мл фильтрата, 5 мл аммиачного буферного раствора, разбавить дистиллированной водой до 100 мл и в присутствии индикатора хромогена черного (ЕТ-00) оттитровать 0,1 н раствором трилона Б до перехода окраски от винно-красной до серо-синей. Расчет суммы Са и Mg:

$$Q^{Ca+Mg} = \frac{V_{тр\ Б} \cdot N_{тр\ Б} \cdot 100\ мг/экв \cdot 100}{a \cdot V_{ф}}. \qquad (II.27)$$

3. Количество поглощенных Ca^{2+} и Mg^{2+} определяется по разности

$\sum Q^{Ca+Mg}$ – карбонатные (Ca + Mg).

4. Определение обменных Ca^{2+} и Mg^{2+}.

В 10 мл фильтрата добавить 5 мл 20%-ного раствора NaOH, разбавить дистиллированной водой до 100 мл и оттитровать 0,1 н трилоном Б до перехода окраски от малиновой до сине-фиолетовой. Расчет:

$$Q^{Ca} = \frac{V_{тр\ Б} \cdot N_{тр\ Б} \cdot 100\ мг/экв \cdot 100}{a \cdot V_{ф}} \text{ – емкость обмена,} \qquad (II.28)$$

$$Q^{Mg} = Q^{Ca+Mg} - Q^{Ca}.$$

Количество обменных (Na +K) определяют из расчета

$$Q_{обм} - Q^{Ca+Mg} = Q^{Na+K}. \qquad (II.29)$$

Следует отметить, что методика Е.М. Мочаловой полнее других методов определила наиболее рациональный подход при решении проблемы определения состава обменного комплекса применительно и к карбонатным породам, но в ней, к сожалению, не учтена роль раствора вытеснителя.

Проанализировав достоинства существующих методов определения состава обменного комплекса глинистых пород и учтя их недостатки, мы разработали «синтезированную» методику определения количества одновалентных и двухвалентных обменных катионов в карбонатных породах, которая может стать прототипом стандартной.

§ 4. МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА ОБМЕННОГО КОМПЛЕКСА ГЛИНИСТО-КАРБОНАТНЫХ ПОРОД

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Сущность метода. В основе метода определения состава обменного комплекса лежит химическая реакция вида

(порода)X + NH_4Cl → (порода)NH_4+ XCl,

где X – обменный комплекс (Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^{+}, Na^{+}) породы.

Применяется хлораммониевая вытяжка. Применение аммонийного раствора в качестве раствора вытеснителя целесообразно потому, что:

– реакция раствора NH_4Cl близка к нейтральной;

– соли иона аммония обладают большей энергией замещения по сравнению с другими солями;

– в этой среде в раствор переходят только обменные катионы, а структурные – не затрагиваются;

– ионы аммония легко замещают обменные катионы, в то же время сам аммоний в глинистых породах практически не содержится.

Количество NH_4Cl, пошедшее на вытеснение, принимается эквивалентным сумме всех поглощенных катионов ($Q_{обм}$). Обменные катионы Ca^{2+} и Mg^{2+}, перешедшие в вытяжку, определяются трилонометрически из аликвотной части. В случае исследования карбонатных коллекторов, содержащих глинистый материал, когда в вытяжку могут перейти карбонаты и гидрокарбонаты Ca^{2+} и Mg^{2+}, их необходимо оттитровать и вычесть из общей суммы.

Сведения о составе обменного комплекса дают информацию не только о преобладающем глинистом минерале в исследуемой породе, что важно для решения вопросов выбора агента для вскрытия, заводнения и других воздействий на пласт, но и об условиях осадконапления: континентальных или морских.

Объектом испытания является образец породы, приготовленный из керна, отобранного из продуктивных отложений. Желательно, чтобы определение выполнял химик.

АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ, ПОСУДА, МАТЕРИАЛЫ

Реактивы:

- 0,5 н NH_4Cl – раствор для вытеснения;
- 0,1 н раствор HCl – из фиксанала;
- 0,1 н трилон Б – из фиксанала;
- эриохром черный (индикатор) – 1:100 с NaCl;
- аммиачный буфер – 54 г NH_4Cl, 250 г NH_4OH, до 1000 мл H_2O;
- 0,1 н раствор NaOH – из фиксанала;
- формалин (35 %), аптечный;
- 0,1%-ный водный раствор метилоранж;
- 0,1%-ный фенолфталеин – 60%-ный спиртовой раствор;
- 10%-ный триэтанол;
- 5%-ный Na_2S;
- дистиллированная вода.

Посуда:

– колбы 1000 мл, 500 мл, 250 мл;

– цилиндры мерные по 100 мл;

– пипетки мерные на 10 мл, 25 мл;

– бюретки на 25 мл;

– воронка диаметром 5 см;

– фильтры плотные.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАБОЧИХ РАСТВОРОВ

1) Аммиачный буфер: взять NH_4Cl, добавить 250 мл концентрированной NH_4OH, разбавить водой до 1000 мл; pH = 10;

2) трилон Б 0,1 н – из фиксанала: 0,1 г/экв количественно перенести в мерную колбу емкостью 1000 мл и разбавить дистиллированной водой до метки;

3) 20%-ный раствор NaOH: 200 г NaOH растворить в 1 л дистиллированной воды;

4) 1 н раствор NaCl – 58,5 г (г/экв NaCl) химически чистой NaCl растворить в 1 л H_2O;

5) 1 н раствор $CaCl_2$: 70,4 г $CaCl_2$ растворить в 1 л H_2O;

6) 1 н раствор HCl – из фиксанала;

7) 0,1 н раствор $MgCl_2$: 10,2 г $MgCl_2$ растворить в 1 л H_2O;

8) индикатор ЕТ – ОО: 0,1 г индикатора + 10 г NaCl;

9) мурексид: 0,1 г индикатора (мурексида) + 50 г NaCl;

10) 0,5 н раствор NH_4Cl: 27 г NH_4Cl растворить в 1 л дистиллированной воды – раствор для вытеснения.

ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ ГЛИНИСТОЙ ПОРОДЫ

Берется неэкстрагированный и не нефтенасыщенный образец породы. Замечено, что при экстракции растворителем, содержащим спирт, может быть утеряно значительное количество обменных катионов.

Образец породы измельчить в фарфоровой ступке до частиц диаметром 0,1–0,5 мм, просеять от пыли, взять точную навеску 10 г.

ПРОВЕДЕНИЕ ИСПЫТАНИЯ

Подготовленную навеску поместить в коническую колбу на 250 мл, залить из бюретки 50 мл 0,5 н раствора NH_4Cl (раствор для замещения обменных катионов), взбалтывать в течение 15–20 мин и оставить на 24 часа.

Суспензию профильтровать через плотный фильтр с диаметром воронки 5 см в мерную колбу на 500 мл, фильтр с породой тщательно промыть дистиллированной водой до отрицательной реакции на ионы Cl^- и Ca^{2+}. При этом в фильтрат переходят:

– вытесненные (замещенные) ионы Ca, Mg, Na, K;

– избыток не вступившего в реакцию NH_4Cl;

– некоторое количество труднорастворимых сульфатов и карбонатов щелочноземельных металлов.

После промывки фильтра объем фильтрата довести дистиллированной водой до метки (500 мл).

Параллельно ставится контрольный опыт с 50 мл 0,5 н раствора NH_4Cl (без породы).

Определить избыток раствора NH_4Cl, не вступившего в реакцию. Для этого в коническую колбу на 250 мл внести 50 мл 0,5 н раствора NH_4Cl (из контрольного опыта), добавить 1 мл формальдегида (35%-ного, аптечного) и титровать 0,1 н NaOH в присутствии фенолфталеина до устойчивого розового цвета. Получим V_1 – количество 0,1 н NaOH, израсходованное на титрование NH_4Cl в 50 мл раствора для вытеснения. Количество NH_4Cl, пошедшее на вытеснение, принимается эквивалентным сумме всех поглощенных катионов ($Q_{общ}$).

Аналогичным образом определить количество NH_4Cl в 50 мл фильтрата после обработки породы (V_0).

Внести поправку на общую щелочность (или на общую карбонатность), создаваемую в фильтрате частично перешедшими в хлораммониевую вытяжку

карбонатами. Для этого после обработки породы взять 50 мл фильтрата и в присутствии 0,1 % метилоранжа титровать 0,1 н раствором HCl, до перехода желтой окраски в слабо розовую. Формула расчета общей щелочности A:

$$A = \frac{V_{HCl} \cdot N_{HCl} \cdot V}{V_ф} \cdot \frac{100}{a} = \frac{V_{HCl} \cdot 0{,}1N_{HCl} \cdot 50}{10} \cdot \frac{100}{a} = 5V_{HCl}, \qquad (II.30)$$

где a = 10 г – навеска породы; V_{HCl} – объем 0,1 н раствора HCl, израсходованного на титрование; V = 50 мл – объем исходного раствора 0,5 н раствора NH_4Cl для вытеснения; $V_ф$ = 10 мл – объем фильтрата, отобранного для титрования.

Получим V_{HCl} – количество 0,1 н HCl, израсходованное на титрование перешедших в хлораммониевую вытяжку карбонатов. Количество щелочи, эквивалентное избытку NH_4Cl, равно

$V_2 = V_0 + V_{HCl}$.

Таким образом, количество иона NH_4^+, израсходованного на замещение обменных оснований и равное $(V_1 - V_2)$, соответствует общей емкости катионного обмена $Q_{общ}$:

$Q_{общ} = (V_1 - V_2)$, [мг-экв на 100 г породы].

Определение состава обменного комплекса

Определить общее количество (Ca+Mg) (поглощенных и карбонатных), $\sum$Ca+Mg.

В коническую колбу на 250 мл поместить 50 мл фильтрата, добавить 10 мл аммиачного буферного раствора и в присутствии индикатора эриохрома черного (ЕТ – 00) оттитровать 0,1 н раствором трилона Б до перехода окраски от винно-красного в серо-синий. Формула расчета общего количества (Ca+Mg):

$$Q_{\sum Ca+Mg} = \frac{V_{тр\ Б} \cdot N_{тр\ Б} \cdot V}{V_ф} \cdot \frac{100}{a} = \frac{V_{тр\ Б} \cdot 0{,}1 \cdot 50}{50} \cdot \frac{100}{a} = 1 \cdot V_{тр\ Б}. \qquad (II.31)$$

Примечания.

1. В случае, если точка эквивалентности устанавливается трудно (вследствие достаточно высокой концентрации NH_4Cl, взятое количество фильтрата (50 мл) развести дистиллированной водой вдвое (до 100 мл), а для создания необходимого pH = 10,0 добавить аммиачный буферный раствор из расчета 1 мл на 10 мл раствора для титрования.
2. Для связывания примесей Fe, Al, Mn, Cu, также мешающих установлению точки эквивалентности, добавить 2 мл 10%-ного раствора триэталамина и 3–5 капель 5%-ного раствора Na_2S. Титрование вести медленно, со «свидетелем» – перетитрованной пробой.

В полученный ранее результат ($\sum$Ca+Mg) внести поправку на частично перешедшие в раствор карбонаты (V_{HCl}) и легкорастворимые соли щелочноземельных металлов, для чего параллельно взять 5 г породы, залить 100 мл дистиллированной воды, взболтать 5 мин, отфильтровать и в водной вытяжке определить трилонометрически сумму водорастворимых Ca+Mg. Рассчитать количество обменных (Ca+Mg), т.е. (Q^{2+}), по формуле

$$Q^{2+} = \sum(Ca + Mg) - \sum(Ca + Mg(водораств.)) - SO_4^{2-} - HCO_3^-.$$

При наличии в фильтрате после обработки породы иона SO_4^{2-} (качественная проба с $BaCl_2$), последний определяют весовым способом.

Рассчитать количество обменных одновалентных катионов (Na+K) по формуле

$Q^{1+} = Q_{общ} - Q^{2+}$.

Таким образом, сведения о составе обменных катионов, определенном трилонометрическим методом, позволяют решать многие вопросы физико-химического взаимодействия флюидов с поверхностью горных пород.

§ 5. ИОННАЯ АДСОРБЦИЯ

Глинистая горная порода, приведенная в соприкосновение с раствором электролита, может поглощать (или концентрировать на своей поверхности не только растворитель, но и растворенное вещество в виде ионов. Поглощение растворенного вещества обычно называют адсорбцией, хотя в данном случае этот процесс более соответствует процессу распределения растворенного вещества между поверхностью рассматриваемого пористого тела, жидкостью в его порах и внешним раствором. Однако, ориентируясь на главный признак – поглощение поверхностью твердого тела ионов из раствора (без отдачи каких-либо веществ в раствор), – этот процесс правильнее называть ионной адсорбцией.

Адсорбция растворенного вещества является, как правило, обратимым процессом, т.е. растворенное вещество можно удалить с поверхности твердого тела, промывая его чистым растворителем. Имеется, однако, немало примеров необратимости процесса адсорбции в тех случаях, когда при этом происходят необратимые изменения поверхности твердого тела.

Количество растворенных веществ, поглощенных адсорбентом, зависит от свойств распределяющихся веществ, концентрации раствора и температуры. Изотермой адсорбции в этом случае называется кривая, на которой концентрация растворенного вещества в ионите представлена как функция его концентрации в растворе, с которым ионит находится в равновесии.

Другим методом описания адсорбции является применение коэффициента распределения. Эти коэффициенты определяются отношениями концентрации растворенного вещества в обеих фазах:

$$\lambda = \overline{m}_i / m_i, \qquad \text{(II.32)}$$

где $\overline{m}_i$ – моляльность, отнесенная к массе растворителя в ионите; m_i – моляльность, отнесенная к единице массы растворителя в растворе; или

$$\lambda' = \overline{C}_i / C_i, \qquad \text{(II.33)}$$

где $\overline{C}_i$ – концентрация растворенного вещества i, отнесенная к единице объема раствора ионита; C_i – концентрация растворенного вещества, отнесенная к единице объема раствора.

Существует резкое различие между адсорбцией слабых электролитов и неэлектролитов, с одной стороны, и сильных электролитов, с другой.

(Примечание: слабый электролит – это раствор, содержащий ионы, несущие слабый (малый) заряд; сильный электролит – раствор, содержащий ионы, несущие сильный (большой) заряд).

По отношению к неэлектролитам и слабым электролитам ионит мало отличается от обычного поглотителя. В случае сильных электролитов существенную роль играет действие электрического заряда фиксированных ионов в структуре ионита и влияние противоионов.

АДСОРБЦИЯ ИОНОВ СЛАБЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

При контакте ионита с разбавленным раствором слабого электролита ионный обмен практически отсутствует, так как в системе имеются противоионы только одного сорта, и их высокая концентрация в ионите настолько подавляет диссоциацию слабого электролита, что ею можно пренебречь. Иными словами, адсорбция недиссоциированных молекул слабого электролита (практически молекулярная адсорбция) может беспрепятственно достигать значительных величин и зависит только от величины pH раствора [83]. Слабые электролиты поглощаются ионитами как обычные незаряженные вещества.

АДСОРБЦИЯ ИОНОВ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

В отличие от адсорбции слабых электролитов при адсорбции сильных электролитов оказывается, что ионы последних почти не проникают в структуру ионита. Ионит, содержащий противоионы (например, анионы А) может поглощать из раствора сильного электролита дополнительное количество таких же анионов. Но, согласно требованиям электронейтральности, поглощение этих дополнительных противоионов должно сопровождаться эквивалентным поглощением катионов К. Отсюда видно, что при адсорбции ионов сильных электролитов основную роль играют электростатические силы, т.е. этот процесс подчиняется уже другим закономерностям.

Механизм процесса адсорбции ионов целесообразно рассмотреть более детально. Возьмем катионит, содержащий в качестве подвижных ионов только катионы К. Поместим этот катионит в разбавленный раствор сильного электролита, содержащего и катионы типа К и анионы типа А. При этом очевидно, что концентрация катионов в ионите больше, чем в растворе (так как раствор разбавленный), а концентрация анионов, наоборот, больше в растворе, чем в ионите.

Если бы ионы не несли электрических зарядов, то концентрации выравнялись бы под действием диффузионного процесса: катионы К диффундировали бы в раствор, а анионы – в ионит. В таком случае нарушилась бы электронейтральность как ионита, так и раствора: переход катиона в раствор и аниона в ионит привел бы к появлению положительного пространственного заряда в растворе и отрицательного в ионите. Но так как нарушений электронейтральности системы не должно произойти, то возникает электрическое поле, которое как бы «тянет» катионы обратно в ионит, а анионы – в раствор, противодействуя таким образом стремлению ионов выравнять концентрации путем диффузии. Устанавливается равновесие, при котором стремление ионов каждого вида к диффузии компенсируется действием возникшего электрического поля. При этом, электрический потенциал ионита по отношению к раствору отрицателен, следовательно, активность катионов в ионите больше, чем в растворе, а активность анионов в растворе больше, чем в ионите. Для анионита справедливы обратные соотношения.

Таким образом, активность противоиона в ионите всегда больше, чем в растворе, а коиона – меньше (коионы – это все ионы системы, имеющие тот же знак, что и каркас).

Разность электрических потенциалов, возникающих между раствором и ионитом, обладающим высокой обменной способностью и находящимся в равновесии с разбавленным раствором, может достигать значительной величины. Но это не означает, что в растворе или в ионите имеются заметные отклонения

от соответствующих концентраций ионов, требуемых для обеспечения электронейтральности системы. Перемещение даже небольшого числа ионов определенного знака привело бы к возникновению сильного электрического тока. Чтобы полностью исключить коионы из ионита, потребовалась бы бесконечно большая разность потенциалов между ионитом и раствором, которая практически недостижима. Поэтому ионит, находящийся в равновесии с раствором электролита, всегда содержит некоторое количество коионов, а также эквивалентное количество противоионов, которые компенсируют электрический заряд фиксированных ионов твердого каркаса ионита. Коионы и дополнительно поглощенные противоионы обычно называют «адсорбированным электролитом».

Таким образом, вследствие существования разности электрических потенциалов между ионитом и раствором концентрация коионов в ионите (т.е., концентрация адсорбированного электролита) не может оказаться выше равновесного значения, и которое, в свою очередь, меньше концентрации коионов в растворе.

Иначе говоря, эта разность потенциалов почти полностью исключает влияние электролита в ионите – эффект, который не проявляется при адсорбции неэлектролитов или слабых электролитов. Количество ионов электролита, которое, несмотря на электростатическое отталкивание, все же адсорбирует ионит, зависит главным образом от разности возникающих электрических потенциалов.

Описанное выше состояние адсорбционного равновесия имеет большее сходство с процессами, протекающими в системе, в которой два раствора КА и КА+R^-A разделены мембраной, проницаемой для всех сортов частиц, кроме фиксированных ионов R^-. Эту мембрану можно представить как границу фаз ионит/раствор, которая обладает свойством полупроницаемости.

Системы с полупроницаемыми мембранами были исследованы Доннаном, поэтому электрическая разность потенциалов между обоими растворами названа Доннановским потенциалом. Поскольку границу фаз ионит – раствор можно формально представить как доннановскую мембрану, то аналогичные соотношения применимы для описания адсорбционного равновесия между ионитом и раствором, а также для определения разности электрических потенциалов между обеими фазами.

Таким образом, доннановский потенциал порождает присутствующие в ионите, свободном от адсорбированного электролита, собственные подвижные ионы, которые и ограничивают адсорбцию ионов электролита. Доннановский потенциал, как разность электрических потенциалов, воздействует только на заряженные частицы в растворе (т.е. на ионы электролита) и, таким образом, определяет различие в отношении ионита к электролитам и неэлектролитам.

Подытоживая приведенные выше сведения о механизме адсорбции сильных электролитов на ионите, считаем необходимым еще раз вкратце повторить вышесказанное. При адсорбции неэлектролита выравнивание концентраций между ионитом и раствором происходит вследствие диффузии только для одного сорта частиц – молекул неэлектролита. При адсорбции электролита участвуют два сорта частиц: противоионы и коионы. Уже в самом начале этого процесса в ионите имеется высокая концентрация противоионов, которые могли бы диффундировать в раствор, т.е. в направлении, противоположном диффузии коионов. Но этот процесс нарушал бы электронейтральность системы вследствие возникновения противоположно направленной электрической силы, которая препятствует выравниванию концентраций.

Другими словами, доннановский потенциал не только удерживает противоионы в ионите, но и препятствует проникновению коионов в ионит. От величины электрических сил, действующих на коионы, зависит степень закрытости ионита для электролита (или коионов). Следовательно, величина доннановского потенциала, компенсирующего стремление противоионов к диффузии, должна быть тем больше, чем больше разница концентраций противоионов в ионите и в растворе. Именно в связи с этим доннановский потенциал растет по мере уменьшения концентрации раствора и увеличения концентрации фиксированных ионов в ионите. Величина доннановского потенциала пропорциональна логарифму отношения концентраций: чем больше величина доннановского потенциала, тем сильнее отталкивание коионов от ионита и, следовательно, тем интенсивнее неприятие электролита. При адсорбции как электролита, так и неэлектролита возможно проникновение вещества внутрь ионита. Но в случае, если коионы слишком велики и не проходят в ячейки матрицы ионита, происходит только адсорбция на внешней поверхности ионита.

В связи с тем, что доннановский потенциал не влияет на молекулы неэлектролита, как на незаряженные частицы, а адсорбция последних заметно не изменяет величины доннановского потенциала, то различие в механизмах процесса адсорбции сохраняется и тогда, когда ионит приведен в соприкосновение с раствором, содержащим одновременно сильный электролит и неэлектролит. Если раствор оказывается не сильно концентрированным, то ионит в состоянии равновесия избирательно (по сравнению с сильным электролитом) поглощает молекулы неэлектролита или слабого электролита. Это происходит в том случае, если противоионы не образуют ассоциатов с фиксированными ионами.

Избирательное поглощение неэлектролитов или слабых электролитов описывается изотермами Лэнгмюра или Фрейндлиха, которые могут быть использованы для отделения их от сильных электролитов, адсорбция которых подчиняется законам доннановского равновесия.

При адсорбции электролитов действуют электростатические силы. Стремление ионов выйти из ионита, обусловленное разностью концентрации между ионитом и раствором, приводит к возникновению доннановского потенциала, который почти полностью предотвращает проникновение коионов, следовательно, и электролита в ионит.

Поэтому в разбавленных растворах на ионите с высокой емкостью обмена адсорбция электролита значительно меньше адсорбции неэлектролита.

Выше указывалось, что при изучении обменной способности глинистых минералов во многих случаях трудно разделить чисто обменный процесс от процесса ионной адсорбции, так как обменная способность может изменяться в широких пределах в зависимости от концентрации адсорбируемого иона в растворе и от величины его pH. Это связано с тем, что в таком случае происходит конкуренция за места в адсорбционном слое между обменным катионом и ионом H^+, всегда присутствующим в воде.

Так, несмотря на малые количества H^+ ($\sim 10^{-7}$ г-экв/л) в нейтральном растворе, во многих случаях адсорбционная способность H^+ достаточно велика и участие его в обмене оказывается значительным. Это явление наблюдается практически для всех слабых катионитов (почвах, глинах, глинистых породах), где ион водорода образует прочную связь с поверхностью.

Учитывая этот факт, в работе [54] обращают внимание на то, что не всегда правильно считать поверхность глинистых минералов заряженной только отрицательным зарядом. Исследования показали, что при соответствующих условиях на поверхности глинистых частиц могут существовать положительные

(катионные) и отрицательные (анионные) участки адсорбции. Как правило, положительные участки связаны с краями (гранями) пластинчатых частиц.

Например, для каолинита при низких значениях pH < 6,0 предполагается, что ионы водорода, чтобы удовлетворить требования валентности атомов кислорода, соединенных с отдельными атомами кремния, адсорбируются всеми внешними атомами кислорода. Если же атомы кислорода соединяются с одним атомом кремния и одним атомом алюминия, то они приобретают избыточный заряд в +1/2 единицы. Точно также, радикал (OH), соединенный с Al, приобретает другой протон и, следовательно становится обладателем избыточного заряда в +1/2 единицы, т.е. при низком значении pH могут образовываться краевые положительные участки.

Высказано также предположение, что при pH ≈ 7 ион H^+ соединяется только с атомами кислорода, а не с радикалом (OH), так как результирующий граничный заряд в этих условиях невелик. При больших значениях pH (>8) краевые участки могут быть полностью отрицательными. Было также замечено, что поверхность отрицательно заряженных глинистых частиц имеет предпочтение адсорбировать двухвалентные ионы по сравнению с одновалентными. Установление причины такого выбора поверхностью связано, по-видимому, с трудностями учета энергии взаимодействия и поляризации ионов в процессе ионного распределения.

Адсорбционная способность различных ионов неодинакова: чем больше заряд иона и чем меньше его гидродинамический радиус, тем больше вероятность перехода из свободного раствора в адсорбционный слой и вытеснения им одноименно заряженного иона. По адсорбционной способности ионы образуют следующий ряд:

$$Al^{3+} > Ba^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^+ > Na^+ > Li^+.$$

Теория процесса ионной адсорбции непосредственно связана с теорией двойного электрического слоя.

§ 6. МОДЕЛЬ СТРУКТУРЫ ДВОЙНОГО ИОННОГО СЛОЯ

Важнейшим свойством глинистых частиц является способность адсорбировать ионы из окружающего их раствора. Выше достаточно детально был описан механизм адсорбции ионов на поверхности глинистой породы (ионита), приведенной в соприкосновение с сильным электролитом. В зависимости от преобладающего заряда подвижных ионов, находящихся в структуре минерального каркаса и способных переходить в раствор электролита, твердая поверхность может приобретать отрицательный или положительный знак.

В естественной горной породе, содержащей глинистый материал, поверхность чаще всего заряжена отрицательно. Одной из причин может быть само строение молекул породообразующих минералов. В качестве примера могут служить полимиктовые песчаники и алевролиты, в состав тонкозернистой фракции которых входят цеолиты: в кристаллической решетке цеолита часть ионов Si^{4+} заменена на Al^{3+}, т.е. остается один нескомпенсированный отрицательный заряд, который и определяет отрицательный заряд поверхности.

Гидролиз минералов горных пород – еще одна из причин приобретения поверхностью отрицательного или положительного заряда. Примером могут служить окислы алюминия, являющиеся составной частью алюмосиликатов.

Если гидролиз молекул Al_2O_3 происходит в щелочной среде, то поверхность приобретает отрицательный заряд [407]:

$$Al_2O_3 + 3H_2O = 2H_2AlO_3^- + 2H^+.$$

Если гидролиз происходит в кислой среде, то поверхность приобретает положительный заряд:

$$Al_2O_3 + 3H_2O = 2Al(OH)_2^+ + 2OH^-.$$

Отрицательно заряженная поверхность образуется также при гидролизе кремнезема:

$$SiO_2 + H_2O = HSiO_3^- + H^+.$$

Однако чаще всего, как указывалось выше, при контакте глинистой породы с электролитом происходит процесс обменной ионной адсорбции, представляющий собой эквивалентный обмен ионов одного знака на противоположный. Например, если ионит является катионитом (т.е. в качестве подвижных ионов содержит только катионы), то переход катионов в раствор, а анионов в ионит приводит к появлению положительного пространственного заряда в растворе и отрицательного в ионите. Равновесие в дисперсной системе устанавливается в результате уравновешивания сил электростатического притяжения: вокруг отрицательно заряженных частиц поверхности концентрируются катионы раствора, образуя таким образом двойной ионный слой, обычно называемый двойным электрическим слоем (ДЭС).

Примечание. В основе современных представлений о строении двойного ионного слоя лежат следующие теории.

Теория Гельмгольца-Перрена. Согласно этой теории строение ионного слоя аналогично строению плоского конденсатора, у которого одна обкладка – поверхность твердого тела, а другая – находится в жидкости на расстоянии диаметра гидратированного иона и заряжена противоположно. Потенциал такого ионного слоя уменьшается линейно.

Теория Гуи-Чепмена. Согласно этой теории ионный слой имеет диффузное (размытое) строение, поскольку ионы обладают кинетической энергией и стремятся равномерно распределиться по всему объему жидкости. Потенциал такого слоя уменьшается по экспоненте, а протяженность диффузного слоя зависит от теплового движения ионов.

Теория Штерна. Эта теория объединяет первые две, т.е. Штерн предположил, что слой противоионов состоит из 2-х частей: первая – слой Гельмгольца, вторая – слой Гуи. В диффузном слое находится плоскость скольжения, по которой происходит разрыв ДЭС при перемещении твердой фазы и жидкости относительно друг друга. Потенциал плоскости скольжения называется электрокинетическим или ζ-потенциалом.

Таким образом, ДЭС похож на плоский конденсатор, состоящий из внутренней и внешней обкладок.

Внутренней обкладкой является неподвижный адсорбционный слой ионов (чаще всего анионов), пришедших из раствора и заряжающих поверхность твердого тела отрицательно. Среди этих анионов может присутствовать и небольшое количество катионов. Этот слой называют также слоем Гельмгольца.

Внешнюю обкладку образует слой катионов, пришедших из раствора. Однако только часть катионов внешней обкладки входит в ее неподвижный слой. Другая часть под действием теплового движения распределяется в прилегающем объеме раствора, сохраняя свою подвижность и образуя так называемый диффузный слой (или слой Гуи).

Общий заряд ионов адсорбционного и диффузного слоев равен заряду внутренней обкладки, так как в целом ДЭС электронейтрален. Таким образом, ионы внешней обкладки (противоионы) не входят в состав твердой фазы, но связаны с ней электростатически. В то же время они находятся в динамическом равновесии с ионами раствора и могут обмениваться с ними в эквивалентных

количествах. Чаще всего в роли противоионов выступают катионы щелочных и щелочно-земельных металлов (Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} и др.), не связанные с определенным местом в решетке кристалла глинистого минерала и поэтому способные переходить в диффузный слой и обмениваться на другие катионы. В этом случае количество ионов внутренней обкладки постоянно и не зависит от состава электролита.

Подвижные катионы внешней обкладки в свою очередь разделяются на две части. Одна часть – это свободно перемещающиеся катионы, электрический заряд которых равен заряду подвижных анионов. Эти перемещающиеся катионы в основном сосредотачиваются в свободном растворе и в небольшом количестве в диффузном слое.

Другая часть – это катионы собственно диффузного слоя. Их заряд равен заряду той части ионов внутренней обкладки, которая не нейтрализована катионами неподвижного адсорбционного слоя. Именно эти катионы диффузного слоя создают избыточный заряд и обусловливают существование электрохимической активности пород.

Из изложенного видно, что современные представления о модели структуры двойного слоя ионов, находящихся в равновесии с внешним раствором электролита, основываются на том, что на твердой поверхности существуют электрические заряды, которые компенсируются противоионами из раствора. В результате уравновешивания сил электростатического притяжения между зарядами поверхности и зарядами противоионов, а также отталкивания одноименных по знаку ионов и воздействия теплового движения частиц происходит диффузное распространение противоионов. Здесь уместно напомнить, что между обкладками ДЭС действует валентная химическая связь, которая не имеет отношения к механизму взаимодействия катионов с поверхностью твердого тела.

Следует различать внешний свободный раствор (например, в скважине, вне породы) и внутренний свободный раствор в поровом пространстве породы. При условии диффузионного равновесия породы с внешним свободным раствором концентрации ионов во внутреннем и внешнем свободных растворах одинаковы. Толщина ДЭС зависит от концентрации и химического состава солей в растворе: величина поверхностного заряда возрастает по мере увеличения концентрации раствора. Если пористая среда тонкодисперсна и содержит электролит низкой минерализации, то диффузный слой может занимать весь объем порового пространства и внутренний свободный раствор в таком случае отсутствует. Разбавление раствора приводит к уменьшению количества адсорбирующихся катионов, т.е. к снижению заряда внутренней обкладки ДЭС, который образуется при адсорбции катионов. Другими словами, заряд поверхности глинистых частиц при бесконечном разбавлении стремится к нулю. Обменные же катионы при разбавлении внутреннего свободного раствора не десорбируются, а заряд глинистых частиц при этом не только не уменьшается, а может увеличиваться, так как увеличивается поверхностная диссоциация в случае снижения концентрации одноименного иона в растворе [119, 421].

В связи с тем, что во внутренней обкладке количество противоионов скачком падает до нуля, у поверхности твердой фазы создается потенциал φ, совпадающий по знаку с зарядом поверхности. Но под влиянием экранирующего действия ионов внешней обкладки средняя абсолютная величина φ постоянно снижается и по мере удаления от поверхности становится все менее и менее отрицательной пока не достигнет нулевого значения в точке, где взаимно компенсируется действие отрицательных анионов и положительных катионов. Ус-

редненную величину потенциала φ называют потенциалом Доннана или граничным потенциалом $E_{гр}$.

Особенно большое значение имеет наличие ДЭС в плотных глинах, у которых частицы расположены близко друг к другу и двойные электрические слои испытывают взаимное влияние. Но структура ДЭС и в этом случае не претерпевает существенных изменений. Здесь характер распределения ионов зависит от размера порового пространства. Если размер поры достаточно велик, то раствор в центральной части поры содержит одинаковое количество катионов и анионов и практически будет идентичен раствору вне поры. Если же размер поры соизмерим с толщиной ДЭС, то во всем объеме поры будут действовать электрические силы двойного слоя. В этом случае ионный состав в поре будет отличаться от его состава вне поры, так как в ней образуется более высокая концентрация подвижных катионов по сравнению с подвижными анионами, которые убывают вследствие их адсорбции поверхностью глинистых частиц.

Таким образом, если радиусы пор малы, а раствор электролита слабоминерализован, то диффузный слой может занять все поровое пространство. Для большей части глинистых минералов толщина адсорбционного слоя δ_a и геометрический размер гидратированных ионов значительно меньше радиуса капилляра r_a, в качестве которого можно принять межплоскостное расстояние: $\delta_a << r_a$.

Изучению теории ионного равновесия между капиллярной системой и внешним свободным раствором применительно к очень малым размерам пор и при отсутствии адсорбционного слоя посвящены известные работы Доннана, Гельфериха, О.Н. Григорова [103, 534] и др. Была решена задача о распределении ионов в капиллярах для случая очень разбавленного раствора одного электролита. Однако следует отметить, что теория ионного равновесия между такой сложной дисперсной системой, как реальная горная порода, характеризующаяся резким изменением в пространстве размеров и формы капилляров, и растворами электролитов более высокой концентрации до сих пор не разработана. Решение задачи о характере распределения ионов в двойном ионном слое для таких систем пока не существует. Д.А. Шапиро [476] дал приближенное решение этой задачи, исходя из двух основных допущений:

1) использована молекулярно-кинетическая модель процесса диффузии ионов и возникновения диффузионно-адсорбционного ЭДС в горных породах;

2) при описании формирования переменной внутренней обкладки и адсорбционного слоя внешней обкладки использовался закон Ленгмюра.

Принятая модель дала возможность получить приближенные зависимости, связывающие концентрации ионов в капиллярах горной породы и различных частях двойного слоя с составом равновесного раствора и ионной емкостью породы α, характеризующей адсорбционные свойства последней. По определению Д.А. Шапиро, ионная емкость горной породы — это предельное количество ионов одной из обкладок полностью сформированного двойного слоя, приходящееся на единицу объема раствора, заключенного в порах (г-экв/л). Для однородных пород

$$\alpha = \frac{A \cdot S' \cdot (1 - K_п)}{K_п \cdot K_в}, \qquad \text{(II.34)}$$

где S' — удельная поверхность, отнесенная к единице объема твердого вещества породы; A — плотность распределения ионов внутренней обкладки на поверхности зерен породы в г-экв/см^2 (при постоянной внутренней обкладке) и при

pH ≥ 9, когда можно пренебречь адсорбцией H^+ внутренней обкладкой); $K_п$ – пористость породы; $K_в$ – остаточная водонасыщенность.

При переменной внутренней обкладке величина A равна количеству «активных мест», т.е. валентностей атомов кристаллической решетки, способных к адсорбции ионов из раствора на единицу поверхности зерен породы. Иными словами, величина А равна предельной плотности распределения ионов внутренней обкладки, когда ее формирование полностью завершено.

Величина A изменяется в диапазоне $10^{-12} \div 10^{-10}$ г-экв/см^2. Исходя из допущения о том, что переход противоионов (катионов) в адсорбционный слой определяется законом Ленгмюра, О. Штерн (см. Д.А. Шапиро) получил для одновалентного полностью диссоциированного электролита следующее уравнение для плотности зарядов $\sigma_{па}$ во внутренней обкладке:

$$\sigma_{па} = \frac{Д}{4\pi \cdot \delta} \cdot (\varepsilon - \varepsilon_1), \qquad (II.35)$$

где $Д$ – диэлектрическая постоянная; δ – средняя толщина диффузного слоя адсорбента; ε – потенциал на границе внутренней обкладки; ε_1 – потенциал на границе диффузного и адсорбционного слоев.

Средняя толщина диффузного слоя оценивается уравнением Гуи:

$$\delta_0 = 3{,}05 \cdot 10^{-8} \cdot \sqrt{C_0}, \qquad (II.36)$$

где C_0 – равновесная концентрация во внешнем свободном растворе, находящемся в равновесии с породой.

Пространственное разграничение диффузного слоя и внутреннего свободного раствора является условным. Действительно, по определению: диффузный слой – это часть порового пространства, в котором диссоциированы избыточные противоионы внешней обкладки. Следовательно, вблизи одной и той же точки поверхности присутствуют анионы и эквивалентное им число катионов, которые условно относятся к свободному раствору. Но здесь же присутствуют и избыточные катионы, которые с той же степенью условности относятся к диффузному слою. В связи с тем, что две группы катионов в таком малом (поровом) объеме трудно отличить друг от друга по подвижности, за толщину δ диффузного слоя условились принимать среднее расстояние избыточных противоионов от границы адсорбционного слоя.

Следует отметить, что граница между адсорбционным и диффузным слоями является менее условной. Известно, что вблизи каждого иона внутренней обкладки создается «потенциальная яма». Если тепловая энергия катиона, находящегося в потенциальной яме, меньше энергии взаимодействия между ним и ближайшим ионом внутренней обкладки, то катион будет совершать колебания около положения равновесия, не покидая своего места в адсорбционном слое, т.е. находясь в состоянии «локализованной» адсорбции. При повышении температуры возрастает вероятность того, что катион приобретет достаточную энергию и покинет адсорбционный слой. Если принять подвижность всех противоионов, отнесенных к диффузному слою и к внутреннему свободному раствору, равной полной подвижности $V_к$ катионов свободного раствора, то можно более определенно провести границу между адсорбционным и диффузным слоем. Эта граница, хоть и размыта, но ее можно определить по средней тепловой энергии иона при данной температуре, так как энергия большей части ионов мало отличается от средней [95].

При наличии в породе градиента концентрации подвижных ионов возникает диффузный поток, в котором, как правило, преобладают подвижные катионы тем в большей степени, чем больше ионная емкость α. Преобладание диффузии катионов над диффузией анионов вызывает появление разности диффузионо-адсорбционных потенциалов dE и, следовательно, поля dE/dx, которое тормозит движение катионов и ускоряет движение анионов до тех пор, пока ионный поток не станет электронейтрален.

Таким образом, модельные представления о двойном электрическом слое в глинистой горной породе, находящемся в равновесии с внешним раствором электролита, основываются на наличии электрического заряда на поверхности твердых частиц, компенсируемого противоионом. Равновесие в системе достигается в результате уравновешивания сил электростатического притяжения зарядами поверхности противоионов и отталкивания одноименных по знаку ионов. Диффузному распространению противоионов способствует тепловое воздействие на движение частиц.

§ 7. ПОВЕРХНОСТНАЯ ПРОВОДИМОСТЬ

При изучении физико-химических свойств глинистых пород одним из важных электрохимических параметров является поверхностная проводимость, характеризующая весь двойной электрический слой и связывающая количественно электрокинетические и адсорбционные свойства капиллярных систем подобного рода [103].

Выше указывалось, что представления об ионах ДЭС, находящихся в равновесии с внешним раствором электролита, основаны на наличии электрического заряда на поверхности твердых частиц, который компенсируется противоионами. Равновесное состояние в системе устанавливается в результате уравновешивания сил электростатического притяжения зарядами поверхности противоионов и отталкивания одноименных по знаку ионов наряду с воздействием теплового движения частиц, обеспечивающего диффузное распределение противоионов.

Таким образом, теория ДЭС связывает значения плотности зарядов в слое, толщину этого слоя, концентрацию внешнего электролита, заряд ионов, электрокинетический потенциал, поверхностную проводимость.

Явление поверхностной проводимости особенно отчетливо фиксируется в дисперсных системах, пустотное пространство которых состоит из пор и капилляров различных размеров, и заключается в том, что раствор электролита, содержащегося в этих пустотах, обладает большей удельной электропроводностью по сравнению с окружающим равновесным свободным раствором. Эта добавочная электропроводность обусловливается проводимостью избыточных ионов двойного электрического слоя.

Иначе говоря, электропроводность растворов в порах дисперсной среды состоит из удельной электропроводности свободного раствора $\varkappa_V$ и «поверхностной» проводимости $\varkappa_S$:

$$\varkappa = \varkappa_V + \varkappa_S. \qquad \text{(II.37)}$$

Необходимо иметь в виду, что величина $\varkappa_S$ является не удельной электропроводностью поверхностного слоя твердой фазы, как это представляется на первый взгляд, а именно дополнительной электропроводностью к величине $\varkappa_V$,

так как обусловлена **избытком** подвижных ионов, распределенных равномерно по всему объему электролита в порах. В этом смысле термин «поверхностная проводимость» не совсем точно отображает физическую сущность этого явления. Однако заменять этот привычный и в какой-то мере удобный термин нецелесообразно.

Определение поверхностной проводимости оказывается чрезвычайно полезным при изучении пористости горных пород методом электропроводности, ионнообменной способности, а также при вычислении дзета-потенциала ξ Гельмгольца.

В связи с тем, что характер распределения ионов в двойном электрическом слое зависит как от кристаллической природы поверхности твердой фазы, так и от состава раствора, возникающий вследствие указанного распределения потенциал между неподвижной частью диффузного слоя и свободным раствором в порах породы называется ξ-потенциалом и рассчитывается по формуле Гельмгольца – Смолуховского:

$$\xi^0 = \frac{4\pi \cdot \eta \cdot E}{\varepsilon \cdot \Delta P} \cdot \varkappa_V, \qquad \text{(II.38)}$$

где η – вязкость электролита; E – потенциал Нернста, т.е. разность потенциалов между твердой частицей и свободным электролитом; ε – коэффициент диэлектрической проницаемости электролита; ΔP – перепад давления, при котором происходит фильтрация; $\varkappa_V$ – удельная электропроводность свободного раствора.

Из формулы (II.38) видно, что для получения правильных значений величины ξ в это уравнение необходимо добавить величину поверхностной проводимости $\varkappa_S$, т.е.:

$$\xi^0 = \frac{4\pi \cdot \eta \cdot E}{\varepsilon \cdot \Delta P} \cdot (\varkappa_V + \varkappa_S). \qquad \text{(II.39)}$$

Эта поправка может быть выражена с помощью множителя $\alpha = (\varkappa_V + \varkappa_S)/\varkappa_V$ или коэффициента эффективности пористой среды:

$$\xi = \alpha \cdot \xi^0. \qquad \text{(II.40)}$$

Некоторые исследователи в области грунтоведения придают большое значение изучению этой величины, связывая ее со способностью удерживать воду и, следовательно, с возможностью искусственного воздействия на свойства глинистых пород.

Экспериментальное определение ξ-потенциала в работе [339] показало, что глины, насыщенные различными катионами, имеют различающиеся значения этой величины. По силе воздействия на рост электрокинетического потенциала глин катионы располагаются в следующем порядке: $K^+ > Na^+ > H^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+}$. Эти опыты подтвердили точку зрения, согласно которой электростатическое притяжение катионов к поверхности глинистых частиц зависит от валентности ионов: с увеличением истинного радиуса адсорбированного иона и его поляризации величина ξ-потенциала уменьшается. Оказалось, что сильнее всех поглощается Ba, затем Ca, слабее Na, т.е. в соответствии с валентностью этих катионов и их способностью к гидратации.

Таким образом, влияние, оказываемое катионами разной валентности и гидратируемости на величину ξ-потенциала в системе глина – вода может быть

косвенным подтверждением того, что количество связанной глинами воды зависит от величины заряда обменного катиона: у натриевых глин (малозарядных) связанной воды всегда меньше, чем у магниевых или кальциевых глин. Другими словами, количество связанной воды у глин, полностью насыщенных однородными катионами, уменьшается в направлении $K^+ < Na^+ < H^+ < Mg^{+2} < Ca^{+2}$.

Величина поверхностной проводимости, отнесенная к 1 $см^2$ поверхности слоя, называется удельной поверхностной проводимостью K_S. В работе [103], рассмотрена поверхностная проводимость для случая цилиндрического капилляра радиусом r. Очевидно, что

$$K_S \cdot S = \varkappa_S \cdot Q, \tag{II.41}$$

где S – боковая поверхность капилляра; Q – объем капилляра (на 1 см длины). Тогда:

$$K_S \cdot 2\pi \cdot r = \varkappa_S \cdot \pi \cdot r^2, \tag{II.42}$$

отсюда

$$\varkappa_S = 2K_S / r.$$

Величина $\varkappa_S$ пропорциональна K_S и, следовательно, также почти не изменяется с изменением концентрации. Но, в отличие от величины K_S, поверхностная проводимость $\varkappa_S$ обратно пропорциональна радиусу капилляра r: чем меньше r, тем больше количество избыточных ионов двойного слоя содержится в единице объема электролита, пропитывающего капиллярную систему, т.е. тем выше значение $\varkappa_S$.

Коэффициент эффективности дисперсной системы α также может быть выражен через величину K_S:

$$\alpha = \frac{\varkappa_V + \varkappa_S}{\varkappa_V} = \frac{\varkappa_S}{\varkappa_V} + 1 = \frac{2K_S}{r \cdot \varkappa_V} + 1. \tag{II.43}$$

Видно, что коэффициент эффективности увеличивается при уменьшении радиуса капилляров и с уменьшением концентрации раствора, так как последняя пропорциональна электропроводности $\varkappa_V$. Как в первом, так и во втором случаях общее количество ионов в объеме капилляра уменьшается значительно быстрее, чем число ионов двойного слоя. Другими словами, относительная доля поверхностных ионов возрастает с уменьшением r и $\varkappa_V$. Отсюда видно, что величина α характеризует долю участия поверхности раздела (или ионов ДЭС) в общей электропроводности капиллярной системы.

При изучении электропроводности дисперсных систем имеет также значение учет другого параметра – коэффициента структурного сопротивления β, показывающего, во сколько раз уменьшается суммарное эффективное сечение пор, а, следовательно, и электропроводности капиллярной системы за счет наличия непроводящего скелета твердой фазы.

Величины α и β и их соотношение применяются при изучении явления капиллярной сверхпроводимости, возникающей при внесении в электролит мембраны, пропитанной тем же раствором, что и раствор электролита. В таком случае сопротивление раствора, как правило, не увеличивается, а уменьшается. Объясняется это тем, что при внесении мембраны в раствор производится замена эквивалентного слоя раствора мембраной, что приводит к увеличению сопротивления R_h этого слоя в β раз за счет непроводящей твердой фазы, с одной

стороны, и к уменьшению этого сопротивления в α раз за счет поверхностной проводимости в порах – с другой. В таком случае действительно соотношение

$$R_h / R_m = \alpha / \beta, \qquad (II.44)$$

где R_h – сопротивление эквивалентного слоя раствора, равного мембране по площади и толщине.

Тогда, если $\alpha > \beta$, то $R_h > R_m$.

Но так как величина β не зависит от концентрации, а величина α по мере разбавления раствора увеличивается, то условие $\alpha > \beta$ – условие капиллярной сверхпроводимости существует именно в разбавленных растворах.

В работе [198, 199], посвященной выяснению главной причины набухаемости глин, исследовалось взаимодействие катионозамещенных глин с раздвигающейся и жесткой кристаллической решеткой (монтмориллонит и каолинит) с растворами электролитов различной концентрации. Исходными контактирующими растворами служили дистиллированная вода и растворы солей NaCl и $CaCl_2$ 0,001; 0,01; 0,1; и 1 н концентраций. При этом обменные реакции исключались использованием растворов солей, одноименных по катиону с глиной. Ставилась задача определить роль осмотического, неосмотического и других факторов на достижение равновесия в системе. Измерялась величина поверхностной проводимости, которая рассчитывалась по формуле

$$\varkappa_S = \varkappa_d \cdot \beta - \varkappa_V, \qquad (II.45)$$

где $\varkappa_d \beta$ – полная удельная электропроводность внутрипорового раствора исследуемой дисперсной среды; β – коэффициент структурного сопротивления твердых непроводящих частиц глины при данной влажности образца.

Исследовались условия достижения равновесного состояния системы глина – раствор, основываясь на определенных теоретических представлениях с точки зрения теории двойного электрического слоя, неосмотической и осмотической теорий.

1. Согласно неосмотической теории равновесие в системе рассматривается как химическое равновесие, которое устанавливается между компонентами системы: между ионами раствора, способными участвовать в переходе из фазы в фазу, с одной стороны, и ионами поверхностного слоя, не способными к свободному перемещению в объем раствора, – с другой. При этом предполагается равенство давлений в сосуществующих равновесных фазах. Это теория мембранного равновесия по Доннану, а установившееся перераспределение ионов электролита между поверхностным слоем твердой фазы и раствором – распределение Доннана. Процесс поступления электролита в поверхностный слой (сорбция электролита) является необменным и увеличивается с ростом концентрации раствора. Выше уже упоминалось, что если в единице объема поверхностного слоя вещества отмечается недостаток ионов электролита по сравнению с внешним равновесным раствором, то такое явление называется «отрицательной адсорбцией» электролита, а установившееся равновесие, – равновесие по Доннану:

$$\left(a_k + a_A\right) \cdot a_A = a_V^2, \qquad (II.46)$$

где a_k – эффективная концентрация активных поверхностных ионов; a_A – эффективная концентрация раствора, необменно «сорбированного» электролита поверхностью сорбента; a_V – активная концентрация равновесного раствора.

Установлено, что чем больше абсолютная величина ($a_A - a_V$) при $a_A < a_V$, тем выше активная концентрация «диссоциированных» поверхностных ионов a_k.

В опытах [199] была отмечена:

– отрицательная сорбция электролита;

– набухаемость Na-монтмориллонитовой глины с момента начала сорбции электролита снижалась по мере увеличения количества сорбированного электролита.

2. Согласно теории двойного электрического слоя равновесие в дисперсной системе устанавливается в результате уравновешивания сил притяжения зарядами поверхности противоионов раствора, с одной стороны, и отталкивания одноименных по знаку ионов – с другой, при одновременном действии теплового движения диффундирующих противоионов.

Грамотная постановка эксперимента авторов [199] позволила отделить электропроводность контактирующего с глиной раствора от порового. Зная концентрацию «сорбированного» глиной электролита в порах образца C_A, а, следовательно, и долю его электропроводности в них $\varkappa_A$ и отняв ее от общей электропроводности порового раствора ($\varkappa_d \beta$) рассчитали величину $\varkappa'_S$ – активную концентрацию всех поверхностных ионов (т.е. обменных катионов) в двойном электрическом слое глины:

$$\varkappa'_S = \varkappa_d \cdot \beta - \varkappa_A, \qquad \text{(II.47)}$$

где $\varkappa'_S$ – проводимость ионов двойного слоя.

Оказалось, что величина $\varkappa'_S$ с достаточной точностью измеряется у образцов глин, взаимодействующих с мало концентрированными растворами (0,1 н). Выше этой концентрации величина $\varkappa'_S$ соизмерима с $\varkappa_V$. Отмечено также, что $\varkappa'_S$ при набухании глин сначала растут, а затем несколько уменьшаются, что объяснялось тиксотропным упрочнением структуры геля глин, уменьшающего подвижность поверхностных ионов.

3. В основе осмотической теории равновесия в ограниченно набухающей системе, к которым относятся и глины, лежит представление о том, что процесс набухания рассматривается аналогично осмотическому поглощению жидкости через полупроницаемую мембрану. При этом принимается, что в равновесии с растворителем давление в фазе ионита превышает давление во внешней среде на величину Π_0, названную Грегором [556] «давлением набухания». Причиной возникновения давления набухания Грегор считает силы упругой деформации, возникающие в кристаллической структуре матрицы ионита в результате поступления в него растворителя.

Опыты показали, что влага, участвующая в осмотическом набухании глин в растворах невысоких концентраций ($C_0 \leq 0{,}1$ н), обусловливается в значительной степени количеством активных поверхностных ионов глин, т.е. зависит от емкости обмена глин и степени их диссоциации в растворе.

Исследования показали, что в процессе набухания монтмориллонитовых глин основными являются осмотические процессы. Влажность свободно набухшего образца монтмориллонитовой глины определяется активной эффективной концентрацией поверхностных ионов, зависящей в свою очередь от степени активности обменных катионов.

При набухаемости каолинитовых глин отмечено, что как капиллярное впитывание воды в более крупных порах, так и осмотические явления, подобны этим явлениям в монтмориллонитах. Однако влажность и давление набухания в каолинитах зависит от их уплотненности: при малом уплотнении преобладает

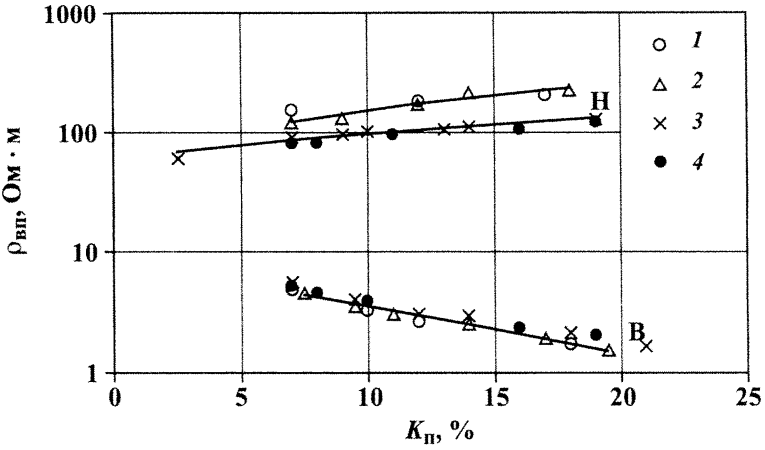


Рис. II.12. Зависимость удельного электрического сопротивления ($\rho_{вп}$) от пористости и зернистости пород при различной минерализации воды.
Минерализация: В – высокая (1 н), Н – низкая (0,001 н); *1* – гравелиты, *2* – крупнозернистые песчаники, *3* – мелкозернистые песчаники, *4* – алевролиты

капиллярное впитывание, а при большем уплотнении – преобладает уже осмотическое давление.

От количества активных поверхностных ионов в весовой единице глин зависит влажность их набухания при различных концентрациях внешнего электролита. Полученные результаты можно отнести и к естественным образцам глинистых пород, учитывая наличие у них структурных связей, уменьшающих развитие у них осмотических процессов.

К сожалению, изучению роли поверхностной проводимости в электропроводности глинистых горных пород уделяется пока мало внимания.

В работах [111, 114] изучалось влияние минерализации раствора на относительное сопротивление пород юрских отложений Прикумской нефтеносной области в зависимости от степени их дисперсности. Использовалась рекомендация [67], что величину параметра поверхностной проводимости П можно определить из соотношения

$$П = P_п / P_{пр}, \qquad (II.48)$$

где $P_п$ – относительное сопротивление породы, насыщенной водой определенной минерализации; $P_{пр}$ – относительное сопротивление породы, насыщенной водой высокой (предельной) минерализации.

В качестве раствора высокой минерализации применяли модель пластовой воды, которая принималась соответствующей концентрации 1 н; пластовая вода, разбавленная в 10 раз – 0,1 н; в 100 раз – 0,01 н; в 1000 раз – 0,001 н.

Влияние минерализации воды на величину $P_п$ обычно объясняется влиянием размеров частиц, составляющих породу, на удельное сопротивление последней. Действительно, как видно из рис. II.12, удельное сопротивление $\rho_{вп}$ грубозернистых пород, насыщенных опресненными водами (C = 0,001 н), больше, чем $\rho_{вп}$ мелкозернистых пород с той же пористостью и минерализацией вод. И наоборот, удельное сопротивление тонкозернистых пород при насыще-

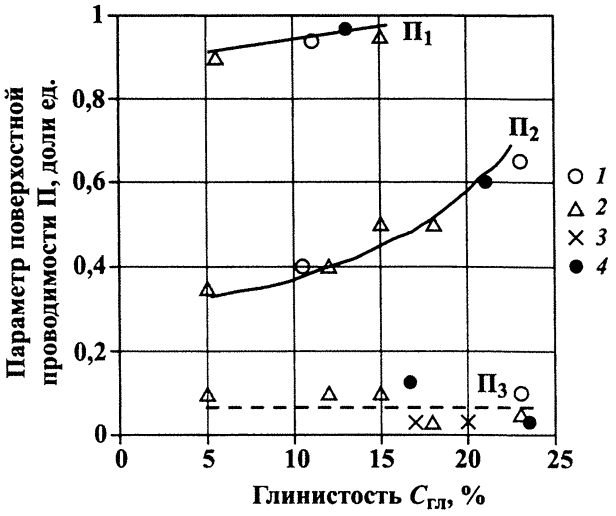


Рис. II.13. Связь параметра поверхностной проводимости (П) с глинистостью пород в зависимости от минерализации воды и с учетом зернистости пород:
$П_1$ – 1 н, $П_2$ – 0,01 н, $П_3$ – 0,001 н; *1* – гравелит; *2* – песчаник крупнозернистый; *3* – песчаник мелкозернистый; *4* – алевролит

нии их водой высокой минерализации (C = 1 н) намного выше по сравнению с грубозернистыми.

Из рис. II.12 видно, что для всех изученных литологических разностей, независимо от их зернистости и содержания глинистой компоненты, по мере повышения пористости $K_п$ удельное сопротивление $\rho_{вп}$ увеличивается при насыщении пород опресненными водами и уменьшается при насыщении пород высокоминерализованной водой.

Другими словами, при изменении $\rho_{вп}$ от 0,085 до 5,28 Ом·м происходит коренное изменение физической сущности связи $\rho_{вп} = f(K_п)$. В этом довольно значительном диапазоне изменения минерализации воды происходит инверсия зависимости электропроводности пород от пористости.

Было установлено, что между пористостью и весовым содержанием глинистой компоненты пород ($C_{гл}$) существует довольно тесная корреляционная связь: $K_п = 16{,}89 - 0{,}32C_{гл}$ с коэффициентом корреляции $r_{xy} = 0{,}70$, показывающая, что по мере увеличения пористости глинистость пород уменьшается.

Из этого следует, что при низкой минерализации воды по мере уменьшения глинистости исследованных пород удельное сопротивление увеличивается, а при высокой, наоборот, уменьшается.

Таким образом, электропроводность системы увеличивается как при низкой минерализации воды за счет дополнительной поверхностной проводимости, так и при высокой минерализации, по-видимому, за счет упрощения структуры порового пространства вследствие уменьшения содержания глинистой компоненты.

Известно, что чем выше глинистость породы, а также ее обменная способность и удельное сопротивление текущего раствора ($\rho_т$), тем больше значение параметра поверхностной проводимости (П) будет отличаться от 1 [67].

На рис. II.13 показана связь параметра П с глинистостью пород в зависимости от минерализации воды. При очень разбавленных растворах величина $П_3$

имеет низкие значения для всех литологических разностей и практически не реагирует на изменение глинистости пород в пределах точности измерения обеих величин. Это значит, что в данном случае электропроводность системы определяется в основном проводимостью глинистого материала.

При использовании высокоминерализованного раствора параметр $П_1$ практически не зависит от глинистости породы. Это означает, что величина поверхностной проводимости соизмерима с электропроводностью раствора. Однако при разбавлении исходной пластовой воды в 100 раз отмечается существенное возрастание параметра $П_2$ по мере увеличения общего содержания глинистой компоненты, что противоречит, на первый взгляд, общепринятым представлениям о сущности и направленности влияния поверхностной проводимости: параметр $П_2$ по мере увеличения глинистости должен уменьшаться при снижении минерализации раствора.

Полученные результаты можно, по-видимому, объяснить следующим образом.

Механизм взаимодействия глинистой породы и слабо минерализованного раствора может быть представлен так, как это описано в разделе II, гл. 2. Обменные катионы глинистого материала стремятся быть гидратированными за счет молекул воды, изъятых из раствора, в результате чего концентрация раствора увеличивается. Конечный эффект – увеличение электропроводности.

При использовании высокоминерализованного раствора количество свободных молекул воды незначительно, гидратированная оболочка ионов раствора – прочная, так как обменные катионы поверхности не в состоянии оторгнуть молекулы воды из раствора, т.е. электропроводность системы обусловливается в основном электропроводностью раствора.

Увеличение параметра $П_2$ по мере повышения минерализации означает уменьшение роли поверхностной проводимости в общей проводимости системы. Это явление, по-видимому, можно объяснить уменьшением относительного участия глинистого материала в электропроводности системы именно при данной минерализации воды. Чем больше глинистого материала в породе, тем больше количество воды, покинувшей раствор и ушедшей на связь с поверхностью и практически не участвующей в электропроводности системы. За счет этого концентрация электролита значительно увеличивается, а роль поверхностной проводимости снижается.

Таким образом, опыты показали, что степень минерализации воды оказывает существенное и сложное влияние на электропроводность глинистых пород. Подобные результаты получены в работе [92].

§ 8. ПРИРОДА АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ АДСОРБЦИИ МОЛЕКУЛ ВОДЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

Изучению кристаллохимических особенностей образования активных центров адсорбции на поверхности таких сложных адсорбентов, как глинистые минералы, посвящено значительное число работ [267, 268, 271, 306, 335, 339 и др.]. Основной вывод: поверхность глинистых минералов характеризуется самыми разнообразными по энергетическому уровню активными центрами адсорбции. Факт энергетической неоднородности поверхности указанной группы дисперсных систем подтвержден многочисленными экспериментальными исследованиями. Природа этой неоднородности уже несколько десятков лет обсуждается

в научной литературе, и до сих пор фактически отсутствует единая точка зрения по вопросу о том, какие центры адсорбции относятся к основным, а какие имеют второстепенное значение.

Возможно также, что природа энергетической неоднородности поверхности глинистых минералов зависит не только от кристаллохимических особенностей их строения и состава, но и от каталитических свойств или особенностей хемосорбции поверхности. Ниже приведен краткий обзор некоторых работ, посвященных исследованию этих вопросов.

В работах [201, 205, 271] основные свойства глинистых минералов связывают с ионообменной способностью, считая, что энергетическая неоднородность поверхности этих систем обусловливается в основном энергетической неоднородностью обменных катионов. Катионы, в свою очередь, неоднородны потому, что существуют разные причины приобретения ионообменной способности, среди которых главными являются:

1) нестехиометрические изоморфные замещения, что приводит к нескомпенсированности зарядов внутри структурной ячейки;

2) оборванные валентные связи по углам и сколам кристаллов;

3) наличие водорода в наружном слое гидроксилов, способного замещаться обменными катионами.

В работах Л.И. Кульчицкого и др. [268, 271] приведены результаты комплекса спектрофотометрических, термических и потенциометрических исследований, позволивших установить, что большую часть поверхности глинистых минералов составляют базальные грани кристаллов, а ребра, углы и поверхности сколов кристаллов составляют значительно меньшую часть. При этом базисы кристаллов глинистых минералов обладают более высокой адсорбционной способностью по отношению к катионам и молекулам воды в сравнении с активностью углов и ребер. Наиболее энергетически сильно связывается вода непосредственно с кислородными ионами базисов кристаллов, отделяя при этом обменные катионы от анионной поверхности кристалла. Дальнейшая сорбция воды сопровождается координацией молекул воды вокруг катионов с образованием поверхностных гидратов.

При постановке вышеуказанного комплекса экспериментальных исследований предполагалось, что в связи с существованием структурных кристаллохимических особенностей между основными глинистыми минералами, входящими в состав горной породы, будут обнаружены значительные различия в типах их адсорбционных центров. Однако исследования показали, что между адсорбционными центрами различных глинистых минералов нет принципиального различия и что действительно наиболее активными центрами базисов кристаллов являются обменные катионы.

Авторы [336] приводят сведения о количественном содержании различных типов адсорбционных центров на поверхности основных представителей глинистых минералов. На обширном экспериментальном материале показано, что роль различных активных центров в определении химии поверхности глинистых минералов не одинакова: у глинистых минералов с расширяющейся структурной ячейкой основными активными центрами являются обменные катионы. Был подтвержден развитый в более ранней работе [430] подход к процессу адсорбции полярных веществ как к образованию поверхностных координационных соединений адсорбированных молекул с обменными катионами.

Применив комплекс методов, в том числе ЯМР, автор работы [334] установил, что ионы кислорода, являясь первичными кислородными центрами поверхности глинистых минералов, находятся в гексагональной координации с

обменными катионами. Последние вызывают ионизацию анионного остова решетки минералов и локализацию нескомпенсированного отрицательного заряда у атомов кислорода заселенных гексагонов. Избыточная электроотрицательность таких ионов кислорода обуславливает преимущественную адсорбцию на них молекул воды по сравнению с ионами кислорода пустых гексагонов. При анализе явлений, происходящих при адсорбции воды и набухании глинистых минералов, предлагалось учитывать ионный характер связи между обменным катионом и окружающими его атомами кислорода.

Таким образом, в процитированных выше работах основное внимание уделялось изучению роли обменных ионов в адсорбционном акте взаимодействия молекул воды с поверхностью глин и глинистых минералов. Значительно меньше уделялось внимания изучению роли разорванных ненасыщенных связей и поверхностных гидроксильных групп в адсорбционных процессах на минералах с двухслойной (каолинит) и трехслойной (монтмориллонит) структурой. Именно этому направлению в изучении адсорбционных процессов посвящена работа О. Мдивнишвили [306], применившего следующий комплекс исследований: спектральный, химический, рентгеноструктурный и расчетный.

Спектральные исследования валентных колебаний показали, что существует три максимума поглощения: 2,65 мк; 2,77 мк; и 2,8–2,82 мк. Полученные экспериментальные данные объяснены следующим образом. Максимум поглощения при 2,65 мк может быть обусловлен существованием свободных OH-групп на поверхности глинистых минералов. Однако, если учесть, что в исследованных типах глинистых минералов одиночные гидроксильные группы могут находиться только в элементах структуры Al–O–Si–OH, т.е. в тетраэдре, связанном с октаэдром, то в случае отсутствия такой связи с атомами кремния оказываются связанными уже не один, а два гидроксила, которые возмущают друг друга. Вследствие их взаимного влияния полоса поглощения смещается в сторону более низких частот, характерных для связанных структурных OH-групп.

С другой стороны, известно, что водород одиночных OH-групп в элементе структуры Al–O–Si–OH протонизирован сильнее, чем в элементе структуры Si–O–Si–OH. Следовательно, такая OH-группа является кислотным центром, который может взаимодействовать с водой, гидроксилами металлов и другими соединениями, обладающими основными свойствами.

Полоса поглощения при 2,77 мк может быть вызвана гидроксильными группами октаэдрического слоя, возмущенных водородной связью с молекулами воды, адсорбированными кремнекислородным слоем (в случае монтмориллонита) или такими же гидроксильными группами, возмущенными водородной связью с соседними кислородными слоями (в случае каолинита).

Поглощение в области 2,8–2,82 мк связывается с природой адсорбированных катионов. Эта связь становится особенно заметной в случае, когда исследуемые глины модифицировались поливалентными катионами, и, следовательно, смещение полосы поглощения может быть отнесено за счет воды гидратации обменных катионов.

В основе изучения активных центров химическими методами лежит их различная реакционная способность, которая проявляется уже при декатионизации поверхности глин, осуществляемой при обычной кислотной обработке, т.е. после кислотной обработки в глинах различаются: общая обменная, гидролитическая и апротонная формы кислотности.

Реакционная способность гидроксильных групп, связанных атомами кремния, повышается с увеличением pH среды. Поэтому величина общей кислотно-

сти, определяемая обработкой щелочью, характеризует наименее реакционно способные гидроксильные группы, которыми, по-видимому, являются одиночные гидроксилы, связанные с атомами кремния на границе кремнекислородного слоя.

Наиболее вероятной гипотезой природы гидролитической кислотности является гипотеза Гедройца, который связывал эту кислотность со способностью глин сорбировать на своей поверхности основания, без вытеснения в раствор эквивалентного количества водорода или алюминия. Высокая термическая стабильность (до 700 °С) позволяет предполагать, что она связана с кислыми ОН-группами и ненасыщенными атомами на ребрах слоистых кристаллов. Автором [306] установлено, что величина обменной емкости при кислотной обработке обратимо снижается на 30–40 % у монтмориллонита и на 50–60 % у каолинита. Обратимое снижение обменной емкости связано со взаимными превращениям элементов структуры на границах октаэдрического слоя при переходе из щелочной среды в кислую:

$$[Al(OH_2)] \rightleftarrows [=Al(OH)H_2O] \rightleftarrows [=Al(H_2O)_2]^+.$$

Сохраняющаяся в кислой среде ионообменная способность глин обусловливает их обменную форму кислотности. Этим объясняется тот факт, что обменная кислотность глин всегда меньше их обменной способности.

Однако роль активного центра на границе октаэдрического слоя не ограничивается только вкладом в ионообменную способность глинистого минерала. При прокаливании глины, предварительно обработанной кислотой, такой центр теряет воду, в результате чего электронно-акцепторные свойства его усиливаются. Такой активный центр, являясь по существу сильным апротонным центром, должен играть значительную роль в процессах каталитического превращения углеводородов.

В то же время показано, что апротонными центрами в глинах могут служить не только электроненасыщенные атомы алюминия на границе структурного слоя, но и кислые гидроксильные группы с ограниченной протонизацией водорода, а также сорбированные катионы, заряд которых полностью нескомпенсирован отрицательно заряженной поверхностью глинистого минерала. Ф.Д. Овчаренко и Ю.И. Тарасевич подтвердили существование на поверхности глинистых минералов связанных с обменными катионами протонизированных молекул воды. Рентгеноструктурные исследования монтмориллонита показали, что решающую роль играют активные центры, обусловленные гидроксильными группами или ненасыщенными связями, а не изоморфные замещения в кристаллической решетке [336].

Таким образом, кроме активных центров, связанных с изоморфизмом поверхности глинистых минералов в работе [306] были выделены следующие типы активных центров.

1. Два вида одинарных гидроксилов, расположенных на границах кремнекислородного слоя. Один из них относительно инертен, другой проявляет более сильные кислотные свойства и поэтому обладает способностью адсорбировать основания и даже образовывать с ними поверхностные химические соединения. Предполагается, что повышенная реакционная способность этой активной части одинарных гидроксильных групп обусловлена той частью кремнекислородных тетраэдров на границе слоя, в которой имеется кислородный атом с неполностью насыщенной валентностью. Появление кислотных свойств в гидроксильной группе происходит, по-видимому, вследствие перераспределения электрон-

ной плотности в таком тетраэдре, что приводит к ослаблению связи между кислородом и водородом.

2. К активным центрам относятся парные гидроксилы, которые могут существовать только в тех кремнекислородных тетраэдрах на границе слоя, которые не связаны с октаэдрическим слоем. В таком случае такие гидроксилы должны играть существенную роль в адсорбции молекул воды глинистыми минералами. Замечено, что концентрация парных гидроксильных групп на поверхности глинистых минералов в 3 раза меньше общего числа одинарных гидроксильных групп.

3. Активными центрами являются расположенные на границе октаэдрического слоя ненасыщенные парные гидроксилы, связанные с атомами алюминия. Такой центр несет один отрицательный заряд и может сорбировать катион. Однако катионообменная способность такого центра может исчезнуть при переходе в кислую среду. Он становится инертным или приобретает анионообменную способность. В прокаленных образцах такой центр приобретает свойства апротонного центра. Количество этих центров в монтмориллоните составляет 30–40 %, а в каолините 50–60 % от общей ионообменной способности минерала.

В связи с тем, что мнения о роли обменных катионов в процессе адсорбции воды глинистыми минералами разноречивы, в работе [404] проведены прямые измерения параметра, который непосредственно определяется энергией связи адсорбционной молекулы с поверхностью, т.е. дифференциальной теплоты адсорбции (ДТА), и одновременные измерения изотерм паров воды на различных образцах природных каолинитов. Обменные катионы образцов замещались катионами Ca^{2+}, Fe^{3+}, K^{+}, Na^{+}. Выбор катионов определялся различием в теплотах гидратации их в растворах. Одновременно определялась теплота десорбции воды с поверхности каолинита. Опыты показали, что начальные значения ДТА, соответствующие первым пускам паров для Ca^{2+}, изменялись в пределах от 17,4 до 25,3 ккал/моль, а для Na^{+} – от 16,8 до 22,4 ккал/моль, т.е. значительных различий отмечено не было. В то же время величины ДТА при адсорбции и десорбции имеют различные значения, и эта разница свидетельствует о необратимости адсорбции. Максимальные значения теплот десорбции составляют 16÷18 ккал/моль. Отсюда сделан вывод, что тип обменных катионов не оказывает существенного влияния на процесс связывания воды поверхностью каолинита. Связь молекул воды с поверхностью каолинита может быть осуществлена через водородные связи с ОН-группами. Не исключается также адсорбция воды на гексагональной кислородной сетке базальной поверхности. Допускается также связывание воды координационно-ненасыщенными атомами алюминия и кремния. Таким образом, в работе [404] не сделан вывод о превалирующей роли того или иного активного центра адсорбции на поверхности каолинита.

Из изложенного видно, что каолинит имеет довольно сложную энергетически неоднородную адсорбционную поверхность, что и обусловливает повышенный к нему интерес исследователей. Так, в работе [342] применен оригинальный, чисто физический подход к изучению адсорбционных свойств этого минерала. По данным дифрактометрических исследований обнаружено изменение объема кристаллической решетки каолинита при совместной адсорбции воды и органических соединений: толуола и нитробензола. В процессе гидратации было зафиксировано изменение элементарной структурной ячейки каолинита. Полученный эффект объясняли, исходя из электронной теории катализа полупроводников. Согласно этой теории адсорбционные и каталитические свойства поверхности кристаллической решетки адсорбента определяются положением так

называемого уровня Ферми. Из электронной теории катализа на полупроводниках известно, что существует такая форма хемосорбции, при которой связанная частица удерживает на себе (или около себя) свободный электрон или свободную «дырку».

Другими словами, в приповерхностном слое возникает объемный заряд, по знаку противоположный заряду поверхности (т.е. его компенсирующий) и приводящий к искривлению энергетической зоны вблизи поверхности кристалла. Следовательно, положение уровня Ферми на поверхности кристалла по сравнению с его положением внутри оказывается сдвинутым на определенную величину. Молекулы адсорбированных толуола и нитробензола, рассматриваемые как некоторые структурные дефекты поверхности, оказывались центром локализации для свободного электрона решетки, выступая в роли акцептора. Если же такая хемосорбированная частица служит центром локализации для свободной дырки, то она выступает в роли донора.

Расчетным путем было получено, что при очень низких влажностях поверхности каолинита молекулы воды довольно жестко прикрепляются к поверхности, а молекулы толуола связываются с поверхностью через свободные гидроксильные группы. При более высокой влажности молекулы воды адсорбируются на вакантных ОН-группах, вытесняя молекулы толуола с поверхности кристалла и уменьшая таким образом вклад в деформацию кристаллической решетки.

Следует отметить, что вопрос о природе и характере распределения центров неоднородности на поверхности твердого тела оказался очень важным для понимания многих поверхностных явлений. Специфические взаимодействия, происходящие на энергетически неоднородных местах поверхности, играют большую роль в таких, казалось бы, разных процессах, как коррозия, катализ, образование зародышей при кристаллизации, смачиваемость, смазывающие свойства и т.д.

При изучении вышеупомянутых процессов очень важную роль играет правильный выбор адсорбата. Например, применение воды в качестве адсорбата при изучении гидрофильности такой весьма гидрофобной поверхности, как графит, позволило изучить его смазывающее действие, которое обусловлено главным образом адсорбцией воды на изолированных гидрофильных центрах этого материала.

В работе [434] высказано мнение о значительной роли химической неоднородности поверхности многих твердых тел. В результате хемосорбционного взаимодействия с компонентами окружающей среды поверхность твердого тела в определенных условиях становится ультрамикронеоднородной, и ее рекомендуется рассматривать как особый вид коллоидного состояния вещества, т.е. как двумерное коллоидное состояние. Продуктом химического взаимодействия являются двумерные зародыши новой фазы, которые сначала возникают на дефектах структуры твердого тела, затем начинают расти, достигая размеров коллоидных частиц, образуя «островки» поверхностной дисперсной фазы. В таких системах наибольшее значение имеют двумерные границы раздела между дисперсионной поверхностью и участками поверхностной дисперсной фазы. Эти границы характеризуются избыточной свободной энергией и обладают повышенной реакционной способностью, и именно они и являются не только отдельными центрами, но целыми активными участками поверхности, на которых протекают различные физические и химические процессы.

Таким образом, в настоящее время считается общепризнанным, что основными адсорбционными центрами в глинистых минералах являются межслоевые

и поверхностные обменоспособные катионы. Однако не исключено, что помимо катионов существуют и другие вторичные центры адсорбции, хотя их роль и не является определяющей. Очевидная роль таких вторичных центров была доказана при изучении набухаемости монтмориллонита [259].

Изучение роли тех или иных центров адсорбции и характера их распределения на поверхности глинистых минералов непосредственно связано с изучением механизма взаимодействия адсорбата с адсорбентом.

§ 9. МОДЕЛИ МЕХАНИЗМА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЛЕКУЛ ВОДЫ С ПОВЕРХНОСТЬЮ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

Из молекулярной физики известно, что межмолекулярные или ван-дер-ваальсовы силы, т.е. силы взаимодействия между разнородными молекулами, складываются из следующих энергетических эффектов: ориентационного (электростатического), индукционного и дисперсионного, учитывающих дипольные моменты молекул, их поляризуемость и собственные частоты соответственно. У веществ с полярными молекулами может преобладать энергия ориентационного эффекта, у веществ с гомеополярными молекулами – энергия дисперсионного эффекта. Энергия ван-дер-ваальсового взаимодействия относительно невелика, если сравнить ее с другими видами взаимодействия: энергия ван-дер-ваальсового взаимодействия изменяется в диапазоне 0,1÷1,0 ккал/моль; водородной связи 5÷7 ккал/моль; химического взаимодействия 10÷100 ккал/моль.

Если адсорбция происходит в пределах ван-дер-ваальсового взаимодействия, вызванного электростатической поляризацией, то она оказывается значительно сильнее на острых углах и ребрах, чем на плоской поверхности. Если же адсорбция оказывается более сильной в углублениях и на плоской поверхности и минимальной на выступающих углах и ребрах, то возникает дипольное взаимодействие: на плоской поверхности оно оказывается преобладающим над адсорбцией, вызванной электростатической поляризацией. При адсорбции молекул-диполей последние ориентируются и притягиваются электрическим полем поверхности, в результате чего возникает слой адсорбированных полярных молекул, занимающих вполне определенное положение по отношению к поверхности.

Таким образом, в основе механизма взаимодействия разнородных молекул лежат следующие две исходные позиции: какой энергетический эффект преобладает, с одной стороны, и каковы величины сил взаимодействия – с другой. Применительно к системе вода – тонкодисперсная горная порода А.А. Ананян [12] следующим образом классифицирует различные по характеру силы взаимодействия в зависимости от расстояния взаимодействующих объектов:

1) дальнодействующие силы между ионами, медленно ослабляющиеся с уменьшением расстояния (например, взаимодействие между ионами на активных центрах поверхности и ионами, растворенными в воде);

2) короткодействующие силы, резко спадающие с увеличением расстояния, т.е. взаимодействие между молекулами воды;

3) ион-дипольные силы, убывающие по мере уменьшения расстояния несколько быстрее дальнодействующих сил (например, взаимодействие между активными центрами и ближайшими молекулами воды, а также между ионами в растворе и молекулами воды).

Очевидно, что в системе глинистая порода – вода должны действовать как

короткодействующие силы между молекулами воды, так и дальнодействующие ион-дипольные силы, т.е. взаимодействие активных центров (ионов) с ближайшими молекулами воды.

Изучению механизма взаимодействия молекул воды с поверхностью глинистых минералов в последние 50 лет посвящено большое число работ. Большинство авторов пришли к выводу, что молекулы воды связываются прежде всего кислородными атомами поверхности кристалла или же проникают в глубину кристаллической решетки. По мнению А.В. Киселева [228–230], основную роль играют гидроксилы, расположенные на внешних углах и ребрах кремнекислородных тетраэдров, образующих скелет силикагеля. Гидроксилы, вступая в водородные связи с молекулами воды, связывают их, образуя монослой адсорбата.

Гендрикс и Джеферсон (см. [334]) также обосновывали точку зрения об особой роли водородной связи. По их мнению, адсорбированный слой воды состоит из молекул, соединенных между собой в виде гексагональных групп, образование которых обусловлено тетраэдрическим распределением зарядов вокруг молекул воды. При этом каждая сторона шестиугольника соответствует гидроксильной связи, а взаимное притяжение соседних молекул воды осуществляется водородными связями. Шестиугольная плоская решетка сочлененных молекул воды удерживается на поверхности глинистой частицы посредством водородной связи атомов водорода и кислорода, составляющих поверхностный слой элементарной ячейки минерала. Каждая вторая молекула воды лежит почти над кислородом решетки минерала и таким образом эти молекулы воды удерживаются на поверхности водородными связями, вертикально идущими к электроотрицательной плоскости глинистого минерала. После завершения первого слоя воды, как бы дополняющего структуру решетки, образуется второй, третий и т.д. слои до тех пор, пока на определенном расстоянии поверхность не прекратит свое влияние.

Предложенная модель механизма взаимодействия адсорбированных молекул воды с поверхностью глинистых минералов не учитывала участия и влияния на этот процесс обменноспособных катионов адсорбента. Следует отметить также определенную схематичность представлений, т.е. отсутствие более детального рассмотрения механизма взаимодействия. Тем не менее, обоснование главной роли водородной связи оказало благотворное влияние на постановку последующих работ и интерпретацию полученных результатов.

Логически приемлемыми и более конкретными оказались представления о механизме взаимодействия молекул воды с поверхностью глинистых минералов, которые предложил Г.Б. Бокий [42; 43], а затем поддержали А.М. Блох [34] и Б.А. Савельев [395]. В основе этой модели механизма также лежит водородная связь, которая возникает между молекулами воды и активными центрами глинистых частиц на их гидроксильной поверхности. Механизм взаимодействия описан следующим образом [43]:

«Все глинистые минералы имеют слоистые структуры. Основой слоя является кремнекислородный мотив состава $(Si_2O_5)^{2-}$. Все кремнекислородные тетраэдры обращены вершинами в одну сторону. Эти свободные вершины кремнекислородных тетраэдров одновременно являются вершинами октаэдрического слоя, в центрах которого располагаются катионы (Mg, Al, Fe и др.). Одну часть вершин октаэдров (2–4) занимают атомы кислорода из кремнекислородного мотива, вторая часть (4–2) занята гидроксильными группами. Октаэдрический слой может быть с одной стороны свободным, т.е. не прикрытым тетраэдрическим слоем, как в каолините; или он может быть прикрыт с обеих сторон тет-

раэдрическими кремнекислородными слоями, как в вермикулите или монтмориллоните.

Следовательно, в каолините половина поверхностей спайности будут представлять собой сетки, составленные из оснований тетраэдров кремнекислородного мотива, а в монтмориллоните (вермикулите) уже все поверхности спайности будут иметь эту структуру. Таким образом, адсорбция молекул воды на октаэдрических слоях может быть, а может и не быть, а на тетраэдрических слоях она будет обязательно».

Ниже приведено описание явлений, сопровождающих процесс адсорбции молекул воды на тетраэдрических слоях глинистых минералов. Известно, что основаниями кремнекислородных тетраэдров является слой атомов кислорода. Ниже этого слоя находятся атомы кремния в центрах тетраэдров, а еще ниже, под атомами кремния, атомы кислорода, расположенные в вершинах тетраэдров. Из взаимного расположения атомов кислорода видно, что кислородный слой имеет ячеистый характер. Ячейки создаются за счет свободного пространства, которое образуют шесть молекул кислорода из оснований тетраэдров, и имеют гексагональную форму.

В каждой ячейке есть гидроксильная группа, которая располагается на уровне атомов кислорода, находящихся в вершинах тетраэдра, и является дном этой ячейки. Размеры ячеек как раз таковы, что в каждую из них может поместиться одна молекула воды: диаметр гексагональной ячейки 3,3 Å, а высота 2,4 Å. «Эта гидроксильная группа является мостиковой для двух атомов алюминия или магния из октаэдрического слоя и, следовательно, положительный конец ее диполя (протон) скорее всего расположен вдоль оси гексагонального кольца из атомов кислорода. Если в такое гексагональное кольцо попадает молекула воды, то она может образовать связь с этой гидроксильной группой». Эту гексагональную полость Г.Б. Бокий назвал «ямкой», на «дне» которой находится гидроксильная группа. Молекулы воды, «провалившись» в эти ямки образуют водородные связи с находящимися на их дне гидроксильными группами из октаэдрического слоя минерала.

Здесь, однако, возникает вопрос о характере подвижности молекулы воды в такой «ямке». Естественно предположить, что сила водородной связи молекулы воды, находящейся в ямке, будет несколько меньше, чем у молекул в жидкой воде, так как она защищена от ударов тангенциально движущихся вдоль поверхности частиц боковыми стенками ямки — кремнекислородным каркасом. Но такое более устойчивое положение молекул воды является временным, так как она также совершает тепловые колебания и обязательно наступит момент, когда она выскочит из своей ямки и, следовательно, разорвет свою связь с гидроксильной группой, а отрицательный конец ее диполя окажется в контакте с шестью атомами кислорода гексагонального кольца кремнекислородного слоя.

Другими словами, эта «выпрыгнувшая» молекула воды попадает в ситуацию, когда она снова может «провалиться» в новую ямку, если размер последней будет не меньше диаметра молекулы. Этот процесс перескока молекул из одной ямки в другую похож на трансляционное движение молекул в жидкости.

В связи с тем, что расстояния между центрами гексагональных ямок в кремнекислородном слое глинистых минералов составляет около 5,5 Å, а ближайшее расстояние между молекулами воды в жидкой воде (как и во льду) составляет 2,76 Å, то совершенно очевидно, что адсорбированные в ямках молекулы воды не могут образовать друг с другом водородных связей и создать сплошной мономолекулярный слой: первые адсорбированные на активных центрах («ямках») молекулы воды оказываются изолированными друг от друга.

Следовательно, структура адсорбированной воды отличается от структуры воды в объеме, что и предопределяет совершенно иные свойства адсорбционно-связанной воды.

Механизм перемещения молекул воды из одной ямки в другую предполагает также существование взаимного обмена местами с молекулами, которые координируются обменными катионами. По мнению [298, 299], при адсорбции воды на поверхности слоистых силикатов отмечается наиболее общая закономерность механизма взаимодействия молекул воды, характерная для всех без исключения дисперсных тел. Эта общая закономерность состоит в следующем: «Первичными адсорбционными центрами являются ионы кислорода, находящиеся в гексагональной координации с обменными катионами. Последние приводят к поляризации анионного остова решетки минерала и локализации нескомпенсированного отрицательного заряда у атомов кислорода заселенных гексагонов. В результате избыточной электроотрицательности ионов кислорода происходит преимущественная адсорбция на них молекул по сравнению с ионами кислорода «пустых» гексагонов, которые являются «гидрофобными».

Дальнейший механизм взаимодействия воды с поверхностью глинистых минералов в работе [334] описывается следующим образом. В результате адсорбции первых молекул воды частично компенсируется неоднородное электрическое поле поверхности и, как следствие, возрастает равновесное расстояние между обменным катионом и поверхностью. При этом создаются благоприятные условия для образования гидратной сферы вокруг катионов. Особенности их гидратации определяются зарядом и размером иона, а также зарядом слоя. В отличие от механизма гидратации молекул воды в водных растворах электролитов, при которой вода как бы выталкивает из своей структуры ионы и между молекулами возрастает прочность водородных связей, поверхность гидратируется слабее.

Изучение гидратации синтетических ионообменников по адсорбции и теплоте смачивания позволило описать механизм перехода воды из свободного состояния в связанное и установить, что независимо от химического строения матрицы катионитов и природы обменных ионов фиксированные ионогенные группы (Si_3H^-, OH^-, $COOH^-$) связывают одну-две молекулы воды с энергией 3–4 ккал/моль, соответствующей энергии водородной связи. В начальной стадии гидратации молекулы воды адсорбируются не на всей поверхности глинистых минералов, а группируются «островками» около наиболее энергетически активных центров: ненасыщенных ионов на сколах боковых граней кристаллов (в случае каолинита) и обменных катионов (в случае монтмориллонита). Эти молекулы воды удерживаются наиболее прочно. На поверхности глинистых частиц не образуется монослой, водородные связи разорваны, структура воды сильно нарушена, энергетический барьер высокий, подвижность молекул воды незначительна.

По мере увеличения влажности молекулы воды связываются уже с помощью водородных связей с менее активными адсорбционными центрами базисной поверхности, т.е. с поверхностным кислородом и гидроксильной группой (каолинит) и кислородом поверхности и ОН-группой в гексагональных лунках (монтмориллонит). Происходит изменение энергетических характеристик. На силикатной поверхности и вокруг катионов за первым слоем адсорбированной воды начинают формироваться слои менее прочно связанные как с поверхностью, так и с катионами.

Проведенные исследования методом ЯМР [51] также показали, что адсорбированные молекулы воды и обменные ионы на поверхности находятся в по-

стоянном движении. Подвижность молекул воды в межслоевом пространстве минерала описывается моделью статистически упорядоченной двумерной жидкости, в которой молекулы в процессе движения принимают вполне определенную ориентацию в местах их локализации. Движение же обменных ионов приводит к нарушению упорядоченной структуры воды [334].

Роль обменных катионов в механизме взаимодействия молекул воды с поверхностью глинистых минералов некоторые авторы изучали в связи с явлением набухаемости монтмориллонита. Исследователи причин набухаемости монтмориллонита также согласны с ролью межслоевых и поверхностных обменоспособных катионов как первостепенных адсорбционных центров, координирующих вокруг себя молекулы воды [259].

Однако при объяснении характера взаимодействия этих катионов с соседними силикатными слоями основную роль они отводят не валентности, ограниченной только требованием электронейтральности всего кристалла в целом, а центральному положению катиона в межслоевых пространствах глинистого минерала, что определяет их неравное взаимодействие с двумя соседними слоями. В таком случае, если учесть, что в координационную сферу межслоевых катионов входят как атомы кислорода слоев, так и дипольные молекулы воды, то с увеличением координационного числа катиона связь его со слоем должна ослабляться, так как энергия связи распределяется на большее число участников.

Следовательно, межслоевые поверхностные катионы находятся в энергетически неравноценном положении – катион на внешней поверхности кристалла связан лишь с одним слоем, а межслоевой – с двумя. Очевидно, что при одинаковом числе молекул воды в координационной сфере межслоевой катион удерживает их менее прочно, чем катион на поверхности. Это явление лежит в основе набухания монтмориллонита. В таком случае нет принципиальной разницы между одновалентными и поливалентными ионами при их взаимодействии с силикатными слоями, как это утверждается в работе [427].

Исходя из электростатических представлений и симметричности расположения катионов между слоями. К. Норриш (см. [259]) рассчитал потенциальную энергию притяжения катионов к силикатному слою [в эрг/см^2] по формуле

$$E = \frac{\sigma \cdot \nu \cdot e}{2D \cdot \varepsilon}, \qquad \text{(II.49)}$$

где σ – плотность заряда на поверхности слоя; ν – валентность катиона; e – заряд электрона; ε – диэлектрическая проницаемость среды; D – расстояние от катиона до слоя (в Å):

$$D = \frac{d - 10}{2}, \qquad \text{(II.50)}$$

где d – межплоскостное расстояние.

Согласно формуле (II.49) энергия взаимодействия катионов со слоями растет по мере увеличения плотности заряда σ слоя.

К. Норриш показал, что в ряду слюда – монтмориллонит максимальное межплоскостное расстояние увеличивается как в случае одновалентных, так и двухвалентных катионов.

Увеличение плотности заряда на поверхности слоя требует и большего числа катионов для обеспечения компенсации этого заряда. Отсюда очевидно,

что плотность расположения катионов в межплоскостных пространствах слоистой структуры влияет на ее набухание. Иными словами, именно взаимодействие только с катионами укрепляет связь между слоями, а проникновение молекул воды (гидратация) ослабляет связи катиона со слоями силиката.

Следует, однако, отметить, что применение электростатических представлений для анализа явлений, происходящих при адсорбции воды и набухании глинистых минералов, возможно только при условии ионного характера связи между обменными катионами и окружающими его атомами кислорода.

Таким образом, не подлежало сомнению, что набухание монтмориллонита вызвано особенностями сорбции воды в межплоскостных пространствах этой слоистой структуры. Более раннее изучение механизма этого процесса В. Брегом (см. [334, 339]) показало, что при адсорбции воды происходит ступенчатое изменение межплоскостного расстояния d: набухание решетки монтмориллонита происходит ступенями. Скачкообразный рост межплоскостного расстояния на величину диаметра молекулы воды сменяется его постоянством при продолжающейся адсорбции. Затем происходит следующий скачок значения межплоскостного расстояния и т.д. Толщина водных слоев между силикатными слоями определяется целым числом молекул: d = 12,4; 15,4; 18,4; 21,4 Å – толщины водных слоев, состоящих из одного, двух, трех и четырех молекулярных слоев соответственно. Однако эти представления о послойном заполнении молекулами воды поверхности элементарных слоев монтмориллонита не согласуются с более поздними сведениями о величинах приращений межплоскостного расстояния (d = 3÷5 Å), которые, по мнению [224], слишком велики для монослоев.

Действительно, если исходить из того, что по мере роста числа молекул вокруг катиона в межслоевом комплексе происходит ослабление его связи с поверхностью слоя (т.е. удлинение связи в соответствии с законом Кулона), то это приводит к удалению катиона от средины межплоскостного расстояния и, следовательно, к увеличению последнего. Если же атом кислорода элементарного слоя монтмориллонита находится во внешней координационной сфере гидратированного катиона, то эффект увеличения межплоскостного расстояния становится еще большим.

На основании проведенных исследований сделан вывод, что изменение величины межплоскостного расстояния является следствием процесса координации молекул воды вокруг катиона. А так как способность катионов к гидратации различна, то и величина d при постоянной относительной влажности для разных катионов различается: для Na^+ d = 9,5 Å, а для Mg^{2+} d = 13,5 Å. Опыты показали, что при каждом значении относительной влажности степень раскрытий межслоевого пространства, являясь следствием увеличения количества адсорбированной воды, отражает степень ослабления связи катиона с поверхностью слоя.

Тем не менее, для полного понимания процесса расширения («набухания») глинистых минералов монтмориллонитового типа необходимо знать величину остаточной связи катиона с поверхностью слоя, что в настоящее время представляет определенные трудности. Но именно различиями в величинах остаточной связи можно объяснить наблюдающиеся особенности набухания глин различного катионного состава. Например, исследования изотерм сорбции и набухания решетки Ca, Na и K-монтмориллонита показали, что при $p/p_н$ = 0,8 наибольшее значение d имеет образец с катионом Ca, а для K и Na – наименьшее. Такое различие можно объяснить тем, что сила связи катиона Ca с по-

верхностью слоя при адсорбции воды понижается максимально, минимизируя величину остаточного взаимодействия, в то время как остаточное взаимодействие катионов К и Na обладает большим значением.

Другими словами, для К и Na-монтмориллонитов степень раскрытия межплоскостного пространства оказывается наименьшей.

В работе [209] дано теоретическое обоснование следующих представлений о механизме взаимодействия обменных катионов с поверхностью силикатов. Молекулы воды в первую очередь взаимодействуют именно с обменными катионами. В результате такого взаимодействия обменные катионы смещаются из равновесных положений в межслоевых промежутках в фазу адсорбата, гидратируются и в составе аквакомплексов начинают трансляционное движение вдоль поверхности. Расчеты показали, что вклад дипольного момента ОН-группы октаэдрического слоя силикатов, образующей «дно» гексагональной полости, в энергии катиона не превышает десятой доли от его взаимодействия с ионами кислорода. Поэтому обменные катионы должны находиться в плоскости ионов кислорода, так как наиболее устойчивыми положениями для них являются центры гексагональных кислородных колец. Но в связи с тем, что электрическое поле имеет максимальное значение в узлах кристаллической решетки минерала, где и находятся ионы кислорода, молекулы воды и будут взаимодействовать с ними в первую очередь.

С другой стороны, электрическое поле обменных катионов, воздействуя на диполи молекул воды, отклоняют их от нормали. Под действием же теплового движения происходит прецессия дипольных моментов молекул воды относительно нормали, что приводит к анизотропии их подвижности. Расчеты также показали, что обменные катионы, гидратируясь, смещаются из полости гексагональных колец в направлении нормали к плоскости поверхности. Величина смещения зависит от валентности катиона. По мере роста заряда катиона увеличивается потенциальная энергия молекул воды, ассоциированных с обменными катионами. Именно этот факт и является, по мнению этих авторов, основной причиной преимущественной сорбции молекул воды в местах расположения катионов.

Таким образом, каким бы способом не подходили разные исследователи к изучению вопроса о механизме первого контакта молекул воды с поверхностью глинистых минералов, фактически был сделан единственный вывод: адсорбция первых молекул воды имеет локализованный характер.

В работе [12] также сделан вывод, что адсорбированные молекулы воды в количестве, составляющем ~1,5 молекулярного слоя, еще находятся под значительным воздействием поверхности и не могут сгруппироваться в льдоподобную структуру.

Локализованный характер адсорбционных молекул воды доказан также авторами [371, 426].

Изучение процесса гидратации В.И. Осипов [348, 350, 453], в отличие от других исследователей, проводил не по данным о структуре и свойствах адсорбированной воды, а по структурным изменениям самих минералов, предложив иную модель взаимодействия молекул воды с поверхностью глинистых минералов. Он предположил, что по аналогии с кристаллическими телами при адсорбции воды на поверхности глинистых минералов возникает так называемый поверхностный псевдоморфизм, суть которого состоит в следующем. При тесном контакте кристаллических тел возникают напряжения, которые распространяются в глубь как первой, так и второй структуры и обусловливают образование тонкой межструктурной пленки, приспосабливающейся к структуре

подложки. Это явление имеет место в том случае, если параметры элементарных кристаллических ячеек контактирующих тел различаются между собой незначительно.

Основываясь на сходстве структуры воды, структуры кристаллического льда и структуры базальных поверхностей глинистых минералов, В.И. Осипов экспериментально доказал, что механизм адсорбции воды на поверхности глинистых минералов представляет собой механизм поверхностного псевдоморфизма. Именно в результате псевдоморфизма происходит деформация водородных связей и изменение структуры воды, что обуславливает появление у нее аномальных свойств (повышенная по сравнению с объемной фазой теплоемкость, температура замерзания и др.).

Однако по мере увеличения влажности до образования гидратной пленки влияние поверхности кристалла на структуру адсорбционно-связанной воды прекращается. Напряжения, возникающие на границе минерал – вода, вызывают объемные изменения не только структуры адсорбирующейся воды, но и самого минерала. С помощью рентгеновского метода было установлено, что гидратация глинистых минералов с нераздвигающейся решеткой (каолинит, гидрослюда) происходит только на внешних гранях кристаллов, в то время, как у монтмориллонита происходят существенные изменения параметров его кристаллической структуры, т.е. внутрикристаллическое набухание. Экспериментально было доказано, что в первый момент гидратации молекулы воды взаимодействуют с наиболее активными центрами адсорбции: координационно-ненасыщенными атомами боковых сколов и кислородными ячейками базальных поверхностей. В этот момент и происходят деформации структуры минералов.

Подтверждено также мнение Г.Б. Бокия о том, что молекулы воды на поверхности глинистых минералов не могут образовать между собой водородных связей и создать сплошной покров, так как параметры элементарной ячейки большинства глинистых минералов меньше размеров ячейки воды. Именно поэтому образование гидратной пленки вызывает появление в структуре минералов растягивающих напряжений.

По мере увеличения влажности и образования сплошного гидратного покрова усиливается процесс псевдоморфизма, который прекращается при влажности набухания. Установлено также, что чем существеннее несоответствие между структурами минерала и воды, тем на большее расстояние оказывает влияние поверхность минерала, и тем толще пленка адсорбирующейся воды. Точно также, степень изменения структуры кристаллической решетки минерала определяется величиной отклонения размера его ячейки от размера ячейки воды (9 Å). Отмечено, что толщина гидратной пленки зависит от химического состава слоистых силикатов. В частности, с увеличением количества магния и железа удельная гидрофильность минерала существенно снижается: наибольшая толщина пленки адсорбционно-связанной воды характерна для пирофиллита (~1050 Å), каолинита (450–1040 Å), гидрослюды (232 Å), а для монтмориллонита (108–210 Å).

Исследовав влияние обменных катионов как на размер элементарной ячейки минералов, так и на степень гидратации межслоевых промежутков кристаллов В.И. Осипов пришел к выводу, что:

1) с увеличением ионного радиуса катионов удельная гидрофильность минерала снижается;

2) влияние обменных катионов на гидрофильность у каолинита слабее, чем у монтмориллонита. Иными словами, влияние обменных катионов на гидрофильность глинистых минералов проявляется не столько через особенности

гидратации самих катионов, сколько через их влияние на внутрикристаллическое набухание и модификацию структуры минералов.

Таким образом, по мнению [348, 350], адсорбцию воды нельзя рассматривать только в рамках концепции физической адсорбции. Исследования инфракрасных спектров показали, что адсорбция воды изменяет координационную сферу поверхностных атомов, т.е. приводит к существенному возмущению твердого тела.

В связи с обсуждением вопроса о роли обменных катионов во взаимодействии воды и глинистых минералов уместно еще раз рассмотреть характер сил, действующих в этой системе. Выше указывалось, что в такой системе действуют короткодействующие силы между молекулами воды, с одной стороны, и дальнодействующие ион-дипольные (между ионами и близлежащими молекулами воды) – с другой. Энергия взаимодействия молекул воды составляет ~4,5÷5 ккал/моль, а энергия взаимодействия молекул воды с обменными катионами (энергия гидратации) составляет десятки и сотни ккал/моль. При таком соотношении сил молекула воды никогда не смогла бы выйти из ближайшего окружения иона.

Но в связи с тем, что, как показал О.Я. Самойлов, структурные особенности жидкости связаны не со всей энергией взаимодействия частиц, а зависят от изменения энергии на малых расстояниях, молекула воды должна обладать энергией, необходимой для удаления от иона всего лишь на расстояние до вершины потенциального барьера, разделяющего ближайшее к иону положение равновесия от соседнего положения равновесия, не являющегося соседним к нему. Эта величина представляет собой не полную энергию взаимодействия, а только энергию, необходимую для увеличения расстояния между ближайшими частицами раствора. По О.Я. Самойлову, такой характеристической длиной является 0,8÷~1,0 Å.

Следовательно, можно полагать, что для молекул воды не существует больших энергетических препятствий для взаимного обмена местами с молекулами, находящимися в окружении обменных катионов.

Таким образом, основные выводы и современные представления о механизме взаимодействия молекул воды с поверхностью силикатов были получены по результатам исследования этой системы методом ЯМР, оказавшемся наиболее эффективным, особенно при изучении состояния гидроксильных групп.

Ранее, исследуя систему кремнезем – вода методом протонного магнитного резонанса, авторы работ [222–224] пришли к выводу, что адсорбция воды происходит в основном на координационно-ненасыщенных атомах кремния, практически не взаимодействуя с гидроксильными группами. Образование водородной связи молекул воды с ОН-группами поверхности кремнеземов начинает играть существенную роль только при полислойной адсорбции, т.е. при более высоком заполнении поверхности. Однако, используя ЯМР более высокого разрешения и ту же адсорбционную систему (кремнезем–вода), авторы другой работы [299] обнаружили два типа ОН-групп, которые различались между собой по положению сигнала и значению второго момента спектров: одни отнесены к внутриглобульным, другие – к поверхностным.

Было обнаружено также, что при адсорбции молекул воды на поверхности кремнезема происходит возмущение поверхностных гидроксильных групп. Отмечено возрастание подвижности протонов этих групп, а их резонансная полоса смещалась в слабое поле, что интерпретировалось как деэкранирование протонов [639].

Сделано заключение: молекулы воды образуют водородные связи с ОН-группами, поляризуют их и, следовательно, возрастает вероятность протонного обмена. Исходя из предположения о равномерном распределении ОН-групп и имея значения второго момента ЯМР поверхностных гидроксилей, рассчитали межпротонное расстояние, которое оказалось равным в среднем 5,5 Å.

При низкой влажности поверхности была отмечена широкая полоса, что свидетельствует о малой подвижности и прочной связи молекул воды с поверхностью адсорбента.

Эти исследования показали, что при заполнении монослоя полоса поверхностных ОН-групп заметно смещается в слабое магнитное поле, указывая на образование водородной связи между поверхностными гидроксильными группами и адсорбированными молекулами воды уже в начальной стадии адсорбции, что согласуется с результатами работ А.В. Киселева. По мере увеличения влажности происходит резкое сужение линии ЯМР и возрастание времени спин-спиновой релаксации, что можно объяснить увеличением подвижности молекул воды при заполнении менее активных центров адсорбции.

Таким образом, анализируя результаты многолетних исследований достаточно большого числа различных авторов, можно сделать следующие выводы.

1. Основой механизма взаимодействия молекул воды с поверхностью глинистых минералов является процесс адсорбции.

2. В основе процесса адсорбции лежит способность молекул воды создавать водородные связи с активными центрами адсорбции (преимущественно с кислородными и гидроксильными атомами кристаллической решетки минералов) и образовывать специфическую структурную сетку, в которой одна часть расходуется на поддержание внутренней структуры сетки, а другая – на взаимодействие с поверхностью минерала.

3. Несмотря на наличие обменных катионов и их несомненную роль в механизме взаимодействия молекул воды с поверхностью минерала, структура приповерхностного слоя воды зависит от характера распределения и энергетической неоднородности поверхностных центров адсорбции.

4. Экспериментально доказано, что адсорбция молекул воды на поверхности глинистых минералов носит локализованный («островной») характер.

Имеющиеся сведения о механизме взаимодействия воды с поверхностью глинистых минералов необходимы в связи с изучением структуры связанной воды и уточнением ее количества при обосновании подсчетных параметров применительно к сложным глинистым коллекторам.

Раздел III
ФОРМЫ СВЯЗИ ВОДЫ С ПОВЕРХНОСТЬЮ ГЛИНИСТЫХ ГОРНЫХ ПОРОД

Глава 1
СВЯЗАННАЯ ВОДА

§ 1. ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О МОДЕЛЯХ И ФИЗИЧЕСКОЙ СУЩНОСТИ СВЯЗАННОЙ ВОДЫ

Известно, что в нефтепромысловой практике в перечень основных параметров, необходимых при подсчете запасов нефти и газа, входит величина, которую в рабочем порядке называют «связанной водой», подразумевая при этом величину неснижаемой или остаточной водонасыщенности, определяемой в лабораторных условиях на керновом материале различными методами, и без которой практически невозможно определить нефтегазонасыщенность коллектора. Следует, однако, отметить, что этот широко применяемый термин не имеет обоснованной физической базы и поэтому оказывается не всегда адекватен требованиям, предъявляемым к решению конкретных практических задач. При решении этих задач появляется множество проблем, возникающих особенно при изучении как природных глин, так и глинистых пород-коллекторов. Интерес к вопросам о природе, структуре и свойствам связанной воды не снижается до настоящего времени.

Наиболее распространено общее представление, что «связанная вода» – это такая вода, свойства которой отличаются от свойств воды в объеме и эти отличия обусловлены особенностями механизма ее взаимодействия с поверхностью дисперсного твердого тела. Связанная вода – это в какой-то мере обобщенное понятие, и для его уточнения многие исследователи изучали структуру и форму связи воды с поверхностью, искали наиболее общий физический параметр, который определял бы основное состояние воды в приповерхностной области дисперсного тела. Изучались электрокинетический потенциал, дифференциальная теплота адсорбции (ДТА), теплота смачивания, поверхностная проводимость и т.д. [372 и др.].

По мнению П.А. Ребиндера [382, 383], единственно обоснованным методом изучения природы связывания воды с поверхностью дисперсного тела, является использование величины энергии связи – свободной энергии процесса обезвоживания, как это принято в физико-химической термодинамике.

Изотермическая свободная энергия связи F определяется величиной

$$-\Delta F = -\Delta\mu = \frac{R \cdot T \cdot \ln P_{н}}{P(\omega)} = -R \cdot T \cdot \ln \varphi, \qquad \text{(III.1)}$$

где $P_{н}$ – давление насыщенного пара свободной воды при данной температуре; $P(\omega)$ – давление равновесного пара воды при данной температуре над поверхностью дисперсного тела данной степени оводнения ω; $\varphi = P(\omega)/P_{н}$ – равновесное давление или равновесная влажность.

Единственно правильным критерием оценки количества прочно или адсорбционно связанной воды является величина изменения химического потенциала μ при переходе 1 моля воды из жидкого состояния в адсорбционно-связанное.

Применение этого уравнения приводит к выводу, что количество адсорбционно-связанной воды можно определить при условии, что $\Delta\mu = 0$, или при $P_{н}/P(\omega) = 1$.

Чем меньше величина свободной энергии связи, тем больше энергия связи воды с поверхностью твердого тела.

По величине и природе энергии связи П.А. Ребиндер выделил следующие формы связи воды с поверхностью твердого тела в порядке убывания энергии:

– химически связанная вода в виде гидроксильных ионов в гидратах и воды кристаллогидратов, причем последняя связана значительно слабее;

– адсорбционно-связанная вода, соответствующая мономолекулярному слою. Величина φ определяется формой изотермы адсорбции водяного пара, которая зависит от степени гидрофильности или гидрофобности поверхности;

– капиллярно-связанная вода; ее количество зависит от радиуса капилляра и может быть определено по уравнению Кельвина, устанавливающему зависимость давления пара от кривизны вогнутой поверхности свободной воды на границе с паром, механически захваченной дисперсной структурой и заполняющей поровое пространство.

Классификация, предложенная П.А. Ребиндером, с физико-химической точки зрения наиболее полно учитывает все особенности структуры и поверхностных свойств дисперсных тел при взаимодействии их с водой. Именно поэтому исследователи, изучавшие упомянутые проблемы, пользовались этой классификацией, уточняя и дополняя физическую сущность отдельных форм связи воды с твердой поверхностью: особенно, если это касалось таких более сложных поверхностей, как глинистые минералы, глины и глинистые горные породы.

Первые попытки классифицировать формы связи воды с поверхностью горных пород были заимствованы из почвоведения, где широко использовались следующие характеристики влагоемкости пород: гигроскопическая влажность, максимальная гигроскопическая, максимальная молекулярная, капиллярная и полная или максимальная влажность [237–239]. Влагоемкостью горных пород называется их способность поглощать и удерживать определенные количества воды.

«Гигроскопическая влагоемкость $W_{г}$ породы обусловливается содержанием воды, адсорбированной на отдельных участках поверхностей твердых частиц или иногда внутри их кристаллических решеток. Если молекулярная пленка воды покрывает всю поверхность твердых минералов, влагоемкость породы называется максимальной гигроскопической $W_{гм}$ и оценивается количеством воды, адсорбированной при 20 °С породой в эксикаторе над 10%-ной серной кислотой при разрежении атмосферы до 400 мм остаточного давления. В этих условиях

относительная влажность воздуха в эксикаторе близка к 100 % [238]. И далее: «Максимальная молекулярная влагоемкость определяется суммарным количеством связанной воды, равной суммарному содержанию в породе адсорбированной и рыхлосвязанной воды. Под рыхлосвязанной понимают воду, притянутую к поверхности частиц породы:

а) молекулярными силами, образовавшимися после образования слоя воды, соответствующего максимальной гигроскопической влажности;

б) гидратными силами адсорбированных ионов. Эта вода совместно с гигроскопической не удаляется с поверхности центрифугированием.

Рыхлосвязанная вода появляется при содержании воды в породе, превышающем максимальную гигроскопическую влагоемкость. Максимальную молекулярную влагоемкость или связанную воду определяют центрифугированием (по М.Ф. Лебедеву)».

Таким образом, первые упоминания о природе связанной воды, приравненной к максимальной молекулярной влагоемкости, не полностью раскрывали физическую сущность этой достаточно сложной характеристики горной породы.

При изучении природы изменения свойств связанной воды в глинах в работе [204] были выделены три категории связанной воды:

1. Вода, адсорбированная наиболее активными адсорбционными центрами поверхности, количество которой примерно равно гигроскопической влажности глины и близко к объему условного монослоя, составляя 1/10–1/5 часть величины максимальной гигроскопичности $W_{гм}$. Установлено, что наиболее активными центрами поверхности являются несбалансированные ионы кристаллической решетки и обменные катионы. Это вода ближней гидратации, и взаимодействует она с указанными центрами адсорбции с большой энергией.

2. Вода полимолекулярной адсорбции адсорбирована твердой поверхностью под действием поверхностных дальнодействующих сил. Количество этой воды изменяется от $W_{гм}$ до величины максимальной молекулярной влагоемкости $W_{ммв}$ и зависит от степени гистерезисных явлений, происходящих при необратимых набухании и раздвижении кристаллической решетки.

3. Вода переходного состояния между связанной и свободной водой, удерживаемая в породе осмотическими и капиллярными силами.

Осмотические силы возникают в глине вследствие стремления к диффузии обменных катионов в свободный раствор. Однако заряд поверхности, который они компенсируют, удерживает их от ухода на большие расстояния, вследствие чего вокруг частицы образуется диффузное облако. Затрудненность диффузии обменных катионов в свободный раствор трактуется как полупроницаемость объема, окружающего мицеллу. В то же время молекулы свободной воды стремятся разбавить электролит вокруг частицы, диффундируют по направлению к последней, вызывая ее набухание.

Капиллярные силы удерживают воду в устьях пор за счет поверхностного натяжения.

Все три формы связанной воды в глинистых породах составляют максимальную или полную влагоемкость породы $W_{п}$; для набухающих глин она равна влаге свободного набухания $W_{нб}$.

В настоящее время считается наиболее уточненным определение связанной воды для глинистых пород, данное позднее Р.И. Злочевской [202] и приведенное в работе [251]. «Связанная вода включает следующие разновидности:

а) вода кристаллической решетки минералов (кристаллизационно-связанная, конституционная),

б) адсорбционная вода (мономолекулярной и полимолекулярной адсорбции)».

Видно, что в предложенной классификации нет принципиального различия между выделенными П.А. Ребиндером категориями воды. Вода кристаллической решетки минералов (конституционная, вода кристаллогидратов) – это химически связанная вода, и нет необходимости объединять ее с физически связанной адсорбционной водой, которая образуется в результате физического взаимодействия пришедших извне молекул воды с активными для адсорбции центрами поверхности. Но выделение двух разновидностей адсорбционной воды (мономолекулярной и полимолекулярной) по величине энергии связи молекул воды с поверхностью (~40–120 кДж/моль и <40 кДж/моль, соответственно) практически оправдано, хотя и не вносит ясности в такие вопросы, как природа, структура и свойства связанной воды, а также в вопрос о характере подвижности и упорядоченности молекул в тонком приповерхностном слое. В связи с этим целесообразно проанализировать результаты большого экспериментального материала, полученного другими известными исследователями этих вопросов за последние почти 50 лет.

По мнению [224, 225], уже сам факт наличия твердой поверхности вполне достаточен, чтобы ближайшие к ней молекулы воды начали испытывать влияние активных центров поверхности, выражающееся в искажении структуры воды, характерной для свободного состояния последней и приводящее к адсорбции ее молекул. При переходе воды в адсорбированное состояние происходит разрыв водородных связей между молекулами свободной воды. Следовательно, энергия разрыва должна превышать энергию водородной связи каждой молекулы, находящейся в четверной координации с другими молекулами. В противном случае адсорбция воды на поверхности твердого тела не произойдет.

Таким образом, основное отличие связанной воды от свободной заключается в перестройке сетки межмолекулярных водородных связей в ее структуре под влиянием поля поверхностных сил.

Широкое применение комплекса физических методов исследования механизма адсорбции воды на таких сложных поверхностях, как глинистые минералы, позволило значительно прояснить роль первичных адсорбционных центров. Было установлено, что каждый центр адсорбции взаимодействует с молекулами воды с энергией, присущей только данному центру. Поэтому при взаимодействии воды с твердой поверхностью происходит связывание молекул с различной от центра к центру энергией. Иначе говоря, энергетическая неоднородность подложки неизбежно обусловливает существование энергетической неоднородности в структуре уже первых молекул адсорбированной воды.

Факт энергетической неоднородности адсорбированной воды доказан экспериментально многими исследователями. Однако объяснение полученных экспериментальных данных не отличалось единообразием. Особенно многообразными оказались мнения о природе, характере и прочности связи молекул воды с различными энергетическими центрами поверхности таких адсорбционных систем, как глинистые минералы. Так, одни исследователи [378–380], применив комплекс методов (дегидратации, калориметрии, спектрофотометрии и ЯМР), используя только мономинеральные и моноионные образцы глин с целью выяснения роли обменных катионов, получили, что по степени влияния на прочность связи адсорбированной воды с поверхностью глинистых минералов все катионы располагаются в тот же ряд, который был установлен О.Я. Самойловым [398] по величине изменения потенциального барьера для ближайших к катиону молекул воды:

$Mg^{2+}>Ca^{2+}>K^{+}>Na^{+}$.

Опытами доказано, что действительно имеются молекулы воды, связанные непосредственно с обменными катионами и принадлежащие их ближайшему окружению. При этом суммарный относительный вклад катионов в связывание воды в каолинитах менее значителен по сравнению с монтмориллонитом [379]. Результаты изучения дифференциальных теплот смачивания и спектров ЯМР показали, что водородные связи между адсорбированными молекулами воды начинают образовываться при влажностях, существенно превышающих влажность «монослоя», что может быть объяснено «островным» характером распределения молекул воды по поверхности. Было установлено, что для Са- и К-монтмориллонита образование некоторой пространственной структуры заканчивалось при влажностях порядка 10 и 2 % соответственно [406].

По мнению же [333–336, 427], основная роль в образовании структуры адсорбированной воды принадлежит энергетической неоднородности самой подложки. Непостоянство энергии адсорбции на адсорбционной поверхности является дополнительным фактором, способствующим нарушению структуры связанной воды. Воздействие твердой поверхности сказывается не только на уже адсорбированных молекулах воды, но и на тех из них, которые находятся на некотором расстоянии от поверхности.

Таким образом, адсорбция воды на поверхности дисперсных систем состоит из двух различных процессов, различающихся по механизму взаимодействия молекул воды с поверхностью.

Один процесс охватывает взаимодействие с поверхностью первых молекул воды. По аналогии с классической теорией локализованной мономолекулярной адсорбции Леверетта этот процесс и был назван мономолекулярной адсорбцией. Брунауэр, Эммет и Теллер (БЭТ) [515] распространили эту простейшую модель механизма взаимодействия адсорбата с адсорбентом на второй и последующие слои молекул. Предполагалось, что в каждом слое имеет место динамическое равновесие, т.е. происходит как конденсация, так и испарение молекул. По аналогии с теорией БЭТ этот другой процесс – взаимодействие молекул воды уже с этим первым слоем – был назван полимолекулярной адсорбцией.

S-образная форма изотермы адсорбции на реальных неоднородных поверхностях и свидетельствует о том, что взаимодействие воды с поверхностью не заканчивается после того, как произошла адсорбция ее первых молекул.

Тот факт, что мономолекулярная адсорбция сменяется полимолекулярной был экспериментально подтвержден измерением дифференциальных теплот смачивания.

Образование полимолекулярного слоя молекул объяснялось следующим образом. Каждая сорбированная молекула воды принимает на поверхности твердого тела ориентированное положение, притягиваясь к центру адсорбции положительным или отрицательным зарядом в зависимости от знака заряда активного центра. Адсорбированные таким образом молекулы воды образуют новую совокупность адсорбционных центров и т.д. Развивающиеся при этом дальнодействующие силы могут достигать значительных расстояний, а, следовательно, образующийся слой воды – значительной толщины (до 10–15 мкм и выше).

Таким образом, существующие на поверхности дисперсных систем определенные адсорбционные центры навязывают воде первых слоев структуру, резко отличную от структуры объемной воды.

В соответствии с этими двумя различающимися по физической сущности механизмами взаимодействия воды с поверхностью глинистых минералов в литературе сложилось широко принятое разделение воды на прочносвязанную (в пределах мономолекулярного слоя) и рыхлосвязанную (в пределах полимолекулярного слоя). Сразу же возникает вопрос о фазовом состоянии выделенных категорий воды, так как от этого зависит правильное разграничение твердой и жидкой фазы в глинах и глинистых породах.

Придерживаясь химического направления в оценке природы связывания воды глинистыми минералами, А.И. Кульчицкий [267] попытался экспериментально подтвердить эту точку зрения и установить границу между твердой и жидкой фазами в указанной системе. Применялись методы:

1) рентгенографические исследования межплоскостного расстояния d_{001} в катионозамещенных монтмориллонитах и каолинитах в зависимости от относительной упругости водяных паров;

2) определение изотерм адсорбции паров воды на глинистых и неглинистых минералах и др.

Получено, что для монтмориллонита межслоевой гидратно-ионный слой при $P/P_н < 0,1$ еще не может сформироваться, поскольку приращение к межплоскостному расстоянию (d_{001} = 9,6 Å у дегидратированного монтмориллонита) меньше диаметра молекулы воды ($d_в$ = 2,7 Å).

Для Na-, Si-, Ba-, Cu-монтмориллонитов в пределах $P/P_н \approx 0,1–0,55$ межплоскостное расстояние равно 12,4 Å, т.е. приращение межплоскостного расстояния за счет гидратации соответствует одному диаметру молекулы воды. Для $P/P_н$ = 0,6–0,9 d_{001} = 15,4 Å. Эта категория названа поверхностным дифиллогидратом (двуводным гидратом) и отнесена к категории прочносвязанной воды.

Для Ca-, Mg-, Sr- и H-монтмориллонитов получено, что после $P/P_н \approx 0,1$ на базисах кристаллов сразу начинает формироваться двуводный гидрат (d_{001} = = 5,4 Å). До $P/P_н \approx 0,9$ связанная вода не образует сплошного молекулярного слоя, а имеет островной характер.

При исследовании каолинита в диапазоне относительных влажностей $P/P_н$ = 0–0,55 оказалось, что Ca- и Mg-глины связывают больше воды, чем Na-глины. Однако объем и условная толщина слоя прочносвязанной воды при различных равновесных относительных влажностях оказались идентичными с монтмориллонитами.

Были сделаны следующие выводы:

1) на поверхности одинаковых катионных форм монтмориллонита и каолинита при взаимодействии с парами воды при соответствующих равновесных относительных влажностях образуются однотипные солеобразные поверхностные гидраты;

2) в системе глина – вода – ионы существует определенная резкая граница между прочно- и рыхлосвязанной водой.

Качественное изменение состояния воды в глинистой системе происходит в узком интервале равновесных $P/P_н$ = 0,88. Здесь появляется вода, «вызывающая ионизацию базальных поверхностей глинистых минералов и осмотическое формирование гидратно-ионного (диффузного) слоя глинистых частиц. При влажности ниже этой границы адсорбированная вода является составной частью поверхностных глинистых гидратов (моно- и дифиллогидратов), представляющих с кристаллохимической точки зрения единое целое с решеткой глинистых минералов» [267].

В более поздней работе [271] появление границы между прочно- и рыхлосвязанной водой объяснялось формированием на базальных поверхностях глинистых минералов именно в этих пределах влажности так называемых «аквакомплексов «или поверхностных водных ассоциатов типа кристаллогидратов».

Таким образом, по мнению [238], влажность при $P/P_и$ ~ 0,88 является характеристической влажностью, разделяющей прочно- и рыхлосвязанную воду. Причиной появления рыхлосвязанной воды в качестве жидкой фазы является процесс ионизации базальных поверхностей глинистых минералов под воздействием полярных молекул воды. Появление жидкой фазы, в свою очередь, вызывает поверхностную диссоциацию глинистых минералов, выражающуюся в отрыве обменных катионов от базальных поверхностей, и переход их в жидкую фазу. Этот процесс Л.И. Кульчицкий назвал поверхностным растворением глинистых минералов в воде. Именно благодаря этому процессу происходит осмотическое формирование гидратно-ионных слоев глинистых мицелл.

Безусловно, такая дифференциация структуры воды в граничном слое является приблизительной, учитывающей только ее неподвижность или способность к гидродинамической подвижности.

Выше показано, что механизм взаимодействия адсорбата с адсорбентом взаимосвязаны и взаимообусловлены, а модель структуры поверхности твердого тела предопределяет прежде всего модель структуры прочносвязанного адсорбционного слоя. Следует отметить, что попытки разделить влияние, обусловленное неидеальностью адсорбата, с одной стороны, и энергетической неоднородностью реального адсорбента – с другой, оказались не очень успешными [535].

Наиболее известными оказались следующие модели структуры прочной связи воды с поверхностью глинистых минералов.

1. **Гидратация обменных катионов** [334, 336, 339], вокруг которых образуются гидратные сферы. Количество гидратных сфер зависит от энергии взаимодействия отдельных катионов с молекулами воды. Для сильно гидратируемых одновалентных катионов Na^+ и Li^+ эти энергии сравнимы. Минералы с такими обменными катионами сильно набухают в воде. Особенностью структуры адсорбированной воды на поверхности указанных катионов является то, что адсорбируемые молекулы воды и обменные катионы поверхности находятся в постоянном движении. При этом подвижность молекул воды описывается моделью статистически упорядоченной двумерной жидкости, согласно которой молекулы принимают определенную ориентацию в местах их локализации.

Особенность заключается в том, что эту упорядоченную структуру воды нарушает движение обменных катионов. Автор работы [428] следующим образом уточняет модель структуры прочносвязанной воды на поверхности глинистых минералов. Толщина первого адсорбционного слоя составляет $h \approx 1$ нм. Структура его зависит от характера распределения активных центров на базальной поверхности (обменные катионы и координационно-ненасыщенные ионы, гидроксильные группы кислого и основного характера, атомы кислорода). Взаимодействуя с этими центрами с различной энергией, молекулы воды образуют слой прочносвязанной воды, структура которого оказывается энергетически неоднородной. Методами колебательной спектроскопии удалось выделить следующие четыре сорта молекул, образующих категорию прочносвязанной воды:

• молекулы, входящие в первую координационную сферу обменных катионов и образующие водородные связи с атомами кислорода поверхности и молекулами воды из второй координационной сферы; в ИК-спектрах молекулы это-

го типа проявляются в виде широких полос валентных ОН-колебаний в области 3440–3100 $см^{-1}$;

• молекулы воды из вторичных координационных сфер обменных катионов фиксируются в виде широких полос валентных ОН-колебаний в интервале частот 3500–3100 см;

• изолированные молекулы воды дитригональных лунок (3680–3620 см); мономерные молекулы воды, координированные частично углубленными в псевдогексагональные лунки обменными катионами.

2. **Двумерная модель.**

В работе [434] высказано мнение, что наиболее подходящей является двумерная модель, основанная на предположении о том, что связи между адсорбентом и адсорбатом образуются в основном в плоскости, параллельной плоскости слоев. Однако это предположение очень трудно подтвердить как теоретически, так и экспериментально, хотя логически это мнение имеет право на существование.

3. **Модель несплошного адсобционного слоя.**

Впервые эта модель предложена Г.Б. Бокием. Согласно этой модели молекулы воды в адсорбированном состоянии не могут образовать между собой водородные связи и создать сплошной монослой. Фактически это модель локализованной адсорбции. В более поздних работах [533, 579] была доказана справедливость и физическая обоснованность именно модели локализованной адсорбции.

4. **Модель гроздевидной адсорбции.**

Предыдущая модель относится к описанию механизма взаимодействия первых молекул воды с поверхностью глинистых минералов. В основе модели гроздевидной адсорбции, предложенной в работе [404], лежит, во-первых, предположение о том, что адсорбция молекул воды происходит только на гидрофильных участках (т.е., действительно, первые молекулы воды не образуют сплошного монослоя) и, во-вторых, что на этих участках за счет адсорбции последующих молекул воды образуются полимолекулярные слои гроздевидной структуры. Высказано предположение, что гроздеобразное утолщение локальных пленок воды происходит, по-видимому, до тех пор, пока не сомкнутся соседние края и не образуется сплошная пленка, под которой гидрофобные участки так и остаются не смоченными водой. Модель гроздевидной пленки адсорбированной воды в какой-то мере согласуется с «кусочно-лоскутной» моделью неоднородности поверхности твердого тела [565].

Каждая из предложенных в литературе моделей структуры адсорбированной воды имеет свои достоинства и может быть справедливой в определенных конкретных условиях. Так, гидратация обменных катионов обязательно существует и начинается она сразу же, в самом начале процесса адсорбции, и продолжается до полного ее завершения. Причем процесс гидратации не исключает локальности адсорбции молекул воды на поверхности глинистых минералов.

Модель «разорванного» (несплошного) адсорбционного слоя касается уже иных центров адсорбции, т.е. центров, связанных с самим остовом кристаллической решетки глинистых минералов. Было убедительно доказано, что и здесь не может быть образован сплошной монослой молекул воды.

Представление о гроздевидной адсорбции завершает логическую картину структуры воды вблизи приповерхностного слоя. Достоинство этой модели состоит в том, что она распространяется на более сложный случай энергетической неоднородности поверхности, т.е. ее физико-химической неоднородности, ха-

рактеризующей существование не только гидрофильных, но и гидрофобных участков, на которых адсорбция воды не происходит.

Эта модель кажется наиболее приемлемой еще и потому, что она описывает не только структуру первого адсорбционного слоя молекул воды, но и структуру всего адсорбционного полимолекулярного слоя, связанного с поверхностью посредством своей особой гроздевидной конструкции, образованной действием уже других сил, имеющих значительно больший радиус действия [12].

Таким образом, о структуре связанной воды существуют следующие представления, которые считаются классическими. Адсорбирующиеся молекулы воды принимают на поверхности твердого тела ориентированное положение, притягиваясь к центру адсорбции положительным или отрицательным зарядом в зависимости от знака заряда поверхности. В результате этого поверхность первого слоя адсорбированной воды слагается из противоположных концов сорбированных диполей, которые образуют новую совокупность центров возможной сорбции, т.е. первый слой диполей может сорбировать второй, этот последний – третий слой и т.д.

Взаимодействие с поверхностью первых молекул воды является процессом мономолекулярной адсорбции; взаимодействие молекул воды уже с этим первым слоем – полимолекулярная адсорбция.

В связи с тем, что мономолекулярный слой не является сплошным, его часто называют условным монослоем, и характеризуется он четко фиксированным порядком в расположении первых молекул воды на поверхности твердого тела. Основной же характерной чертой полимолекулярного слоя является нарушение установленного порядка среди молекул адсорбата, т.е. появление «усиленного беспорядка» [540].

Именно в работах Дрост-Гансена и А.М. Блоха были обоснованы идеи о возможном разупорядочении структуры воды на дальних расстояниях под влиянием активных адсорбционных центров поверхности. Такую модель структуры связанной воды поддерживали авторы работы [205], описывая ее следующим образом: «Вода, находящаяся в непосредственной близости от полярной поверхности имеет упорядоченную структуру, характер которой зависит от природы твердого тела. Упорядочение распространяется в объем жидкости и уменьшается с расстоянием от поверхности. На достаточно большом расстоянии от поверхности существует структура чистой воды. Между структурой воды в объеме и упорядоченным граничным слоем может существовать область повышенного разупорядочения, которая возникает вследствие разницы в степени порядка между первыми двумя структурами. Эта модель сходна со структурными моделями растворов электролитов Франка и Дрост-Гансена, предлагающих признать существование двух- и трехслойных гидратных оболочек вокруг ионов».

Был сделан основной вывод, что модель структуры связанной воды представляет собой трехслойную гидратную оболочку. Н.Ф. Бондаренко также считает, что существует трехслойная структура воды вблизи поверхности раздела вода – твердое тело. Между упорядоченным слоем воды на твердой фазе находится область усиленного беспорядка или «подплавленный» слой [47].

Однако, если для первых слоев воды на поверхности твердого тела установлена определенная упорядоченность в расположении ее молекул, то возникает вопрос, на каком расстоянии от поверхности сохраняется такая структура воды. Авторами работы [224] методом ЯМР удалось установить, что упорядоченность в расположении молекул на поверхности глинистых минералов харак-

терна не только для первых молекул воды. Установлено, что на поверхности силикатов имеются слои воды толщиной h = 100–200 Å, которые характеризуются анизотропной подвижностью молекул, отличаются от объемной воды определенной сеткой водородных связей, структура этих слоев упорядочена и действует как матрица для кооперативной иммобилизации более отдаленных слоев воды.

Сделан необычный вывод, что для разных глинистых минералов (независимо от природы обменных ионов и химии поверхности) толщина слоя воды, которая под действием поверхности изменяет свои свойства, почти одинакова. Иначе говоря, присутствие поверхности раздела является более важным, чем электрические и химические характеристики поверхности при определении преимущественной ориентации молекул воды в таких системах. Однако упорядоченность молекул адсорбированной воды оказалась более высокой по сравнению со свободной водой, так как связь каждой молекулы воды с адсорбционным центром более сильная.

Изучению упорядоченности перемещений молекул воды в монослое посвящена также работа [565]. По мнению де Бура [124] существует два вида ориентации адсорбированных молекул на поверхности твердого тела:

1) плоская, когда молекулы изолированы друг от друга и образуют новую поверхность для возможной адсорбции молекул второго слоя;

2) перпендикулярная к поверхности, когда молекулы первого адсорбционного слоя сближаются настолько, что начинают взаимодействовать между собой, образуя достаточно плотную двумерную упаковку. При этом может оказаться энергетически более выгодным такое расположение молекул, при котором они поднимают друг друга над поверхностью и образуют группы, где главные оси ориентированы параллельно и направлены перпендикулярно к поверхности. В таком случае каждая молекула может быть окружена значительно большим числом таких же молекул, чем при плоской адсорбции, что обеспечивает их совместное (кооперативное) действие и начало процесса полимолекулярной адсорбции. Отсюда следует, что полимолекулярная адсорбция возможна только в том случае, если молекулы первого слоя будут более или менее плотно упакованы, т.е. произойдет двумерная конденсация, которая предшествует полимолекулярной адсорбции. Иными словами, двумерная конденсация наступает тогда, когда все молекулы переходят в вертикальное состояние, т.е. если удастся преодолеть силы притяжения со стороны адсорбента, удерживающего молекулы в плоском положении.

Изучение структуры, размера и характера упорядочения молекул воды вблизи границы раздела фаз непосредственно связано с исследованиями свойств воды в этой узкой области. Несмотря на то, что было убедительно доказано существование значительной области упорядочения в расположении молекул воды в структуре этого слоя, вопрос их поверхностной ориентации фактически пока что не решен, т.е. продолжают появляться работы, посвященные изучению этих вопросов [576]. Отмеченная анизотропность жидкости объяснялась тем, что дипольные моменты молекул воды в адсорбционном слое ориентационно упорядочены вдоль определенного направления, заданного единичным вектором $\overline{n}$. Если для границы вода – пар это направление совпадает с нормалью, то для границы раздела вода – твердое тело между направлением $\overline{n}$ и нормалью имеется угол, который, зависит от характера взаимодействия этих объектов.

Среди отечественных исследователей следует отметить работу [279], в которой математически доказывается, что основной причиной ориентационного

упорядочения вблизи границы раздела фаз является асимметрия силовых линий электрического поля вокруг молекул воды. Более сильное поле сосредоточено около протонов, и поэтому они притягиваются к среде с большей диэлектрической проницаемостью, т.е. к жидкой фазе, так как при этом общая энергия системы понижается. Изучалась роль электростатических межмолекулярных взаимодействий в образовании ориентационного упорядочения молекул воды вблизи раздела фаз. Показано, что параллельное упорядочение диполей воды энергетически невыгодно. Другими словами, диполь-дипольное взаимодействие не может привести к параллельному упорядочению дипольных моментов, так как такое упорядочение молекул воды быстро затухает в глубь жидкости и на расстоянии нескольких монослоев оно практически отсутствует.

Однако в работе [298] приведены сведения, что в случае границы раздела вода – твердое тело параллельное упорядочение молекул может затухать на больших расстояниях. Это обусловлено наличием на поверхности твердого тела электрических зарядов, в сильном поле которых ориентируются дипольные моменты молекул воды. Но присутствующие в адсорбционной фазе ионы экранируют это поле на расстоянии h = 100–200 Å, что и приводит к затуханию параллельного упорядочения молекул на указанных расстояниях.

Таким образом, к связанной воде обычно относят:

1) адсорбционные монослои, локально покрывающие поверхность твердого тела и характеризующиеся четко упорядоченной пространственной структурой расположения молекул;

2) полимолекулярные слои, как часть объемной жидкой фазы, находящейся в поле действия поверхностных сил и измененных их влиянием.

Изучение ориентационного упорядочения молекул воды в тонком приповерхностном слое твердого тела было связано с изучением физических свойств связанной воды.

§ 2. ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ СВЯЗАННОЙ ВОДЫ МЕТОДОМ АДСОРБЦИИ (на примере глинистых коллекторов листоватого типа)

Открытие промышленных запасов нефти в таких глинистых толщах, как баженовская свита Западной Сибири, хадумская и баталпашинская свиты нижнемайкопских отложений Восточного Предкавказья, ранее считавшихся покрышками, обусловили возникновение целого ряда методических трудностей, связанных с необходимостью обоснования основных подсчетных параметров.

Нижнемайкопская толща наиболее изучена на площади Журавской, расположенной в районе Восточно-Ставропольской впадины. Исследуемая толща сложена (в порядке убывания мощности): глинами аргиллитоподобными, темно-серыми, некарбонатными и карбонатными, мергелями, доломитами и известняками, также темно-серыми. Вещественный состав глинистых пород довольно однообразен: основными глинистыми минералами являются гидрослюда мусковитового типа, хлорит, каолинит и смешанослойные образования. Среди неглинистых минералов отмечен кварц, полевой шпат и пирит.

Коллекторами нефти являются глины аргиллитоподобные, темно-серые, микрослоистые, тонкоплитчатые до листоватых. Листоватость пород обычно фиксируется при макроописании, а в качестве дополнительных (второстепенных) текстурных особенностей иногда отмечается вертикальная трещинова-

тость. Комплекс лабораторных исследований глинистых пород показал, что коллектор относится к новому, межлистоватому, тонкоплитчатому, а не трещинному типу. Свидетельством этого могут служить следующие экспериментальные данные:

– отсутствие существенной матричной или блоковой части породы;

– вертикальные трещины незначительной открытости отмечались на керне редко;

– значения пористости общей и «матричной» частей породы-коллектора (в виде отдельных, наиболее крупных чешуек-листочков и тонких плиточек, различаются между собой незначительно, изменяясь в пределах $K_п$ = 10–15 %, при среднем значении 12,7 %.

Глинистый коллектор нефтенасыщен. Изучение физического состояния углеводородов в таких сложных коллекторах представляет большой практический интерес и нуждается в применении нетрадиционных подходов, так как стандартные методы исследования оказались неэффективными.

При макроописании глинистых коллекторов нижнемайкопских отложений отмечалась несмачиваемость их поверхности водой, что выдвигало этот фактор в ряд главнейших особенностей исследуемого коллектора нефти. Получение количественной характеристики взаимодействия воды с плохо смачиваемой ею поверхностью имеет значение не только при уточнении основных подсчетных параметров, но и для дальнейшего развития теории происхождения нефти и механизма формирования мест их скопления.

Выше было показано, что какова модель структуры поверхности твердого тела, таков и механизм взаимодействия воды с нею, т.е. такова структура воды в приповерхностном слое. Форма изотермы адсорбции является отображением различающихся между собой механизмов взаимодействия молекул воды с неоднородной по смачиваемости поверхностью.

Методика изучения структуры связанной воды с поверхностью естественной нефтесодержащей породы заключалась в следующем.

Неэкстрагированный образец породы массой 20–30 г разделяется на два кусочка, примерно равных по массе, которые сушкой при температуре не выше 105 °С доводятся до постоянной массы, после чего один кусочек используется для определения пористости и объема пустотного пространства; другой помещается в открытый, предварительно прокалиброванный по массе стеклянный бюкс, и ставится в эксикатор, в котором находится насыщенный раствор щелочи NaOH, поддерживающий определенную упругость пара или относительную влажность $P/P_н$ = 0,07 при температуре 25 °С. Образец породы при данной упругости пара выдерживается в плотно закрытом эксикаторе до полного прекращения адсорбции паров воды, что фиксируется постоянством массы, после чего переносится в другой эксикатор с насыщенным раствором LiCl, поддерживающим относительную влажность $P/P_н$ = 0,11. Затем образец переносится в эксикатор с $P/P_н$ = 0,33 с насыщенным раствором соли $MgCl_2$ и т.д.

При этом, как показали специальные исследования, необходимо соблюдать следующий порядок нарастания величин относительных влажностей: $P/P_н$ = = 0,07; 0,11; 0,33; 0,43; 0,58; 0,71; 0,81; 0,90; 0,98. Это достигается применением соответствующих насыщенных растворов: NaOH, LiCl, $MgCl_2$, K_2CO_3, NaBr, $SrCl_2$, KBr , $BaCl_2$, $K_2Cr_2O_7$ [640].

Процесс адсорбции паров воды можно изучать одновременно на большом числе образцов, используя большие эксикаторы с фаянсовыми подставками, на которые устанавливаются открытые бюксы с образцами. Пересчет массы адсорбированной воды в ммоль/г производится по формуле

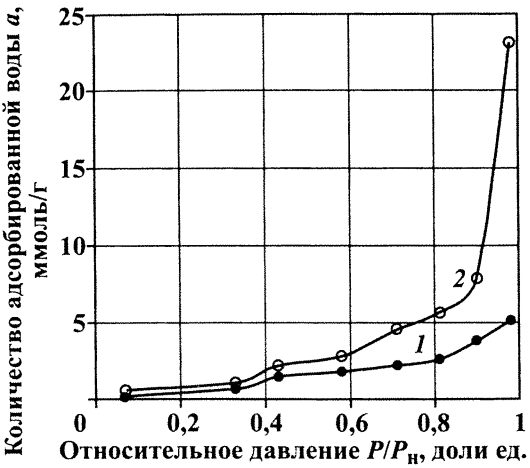


Рис. III.1. Изотермы адсорбции воды на образце сложного глинистого коллектора (Журавское, 65, баталпашинская свита, $K_п$ = 10,9 %).
Образец: *1* – неэкстрадированный; *2* – экстрадированный

$$a = \frac{(P_{ад} - P_c)}{18 \cdot P_c} \cdot 10^3, \qquad \text{(III.2)}$$

где P_c – масса абсолютно сухой навески породы; $P_{ад}$ – масса навески с адсорбированной водой при данном $P/P_н$.

На основании полученных данных строятся кривые изотерм адсорбции $a = f(P/P_н)$ для каждого образца породы.

Во мгногих случаях полученные в опытах изотермы адсорбции имеют почти S-образную форму, подтверждая тот факт, что процесс адсорбции воды на естественной глинистой породе может быть четко разделен на два процесса: мономолекулярную и полимолекулярную адсорбцию. В опытах на образцах глинистых пород нижнемайкопских отложений завершение мономолекулярной адсорбции или образование мономолекулярного слоя происходило при относительной влажности $P/P_н$ = 0,33.

Но во многих случаях положение точки a_m на изотерме адсорбции устанавливалось недостаточно надежно (рис. III.1, кривая *1*), что объясняется очень высокой степенью физико-химической неоднородности поверхности исследуемых глинистых нефтесодержащих пород. По-видимому, в связи с нечеткостью S-образной формы получаемых в опытах изотерм адсорбции этот метод до сих пор не нашел себе широкого применения при лабораторных исследованиях горных пород.

С целью уточнения момента завершения образования монослоя нами был применен способ дифференцирования кривых изотерм адсорбции, позволивший получить зависимость изменения количества адсорбированной воды в определенном интервале изменения относительной влажности. Для каждого образца строятся дифференциальные кривые распределения величин адсорбции a в зависимости от $P/P_н$. В качестве примера на рис. III.2 приведена дифференциальная кривая $\frac{\Delta a}{\Delta(P/P_н)} = \frac{P}{P_н}$ для неэкстрагированного образца. Формы изотермы адсорбции и дифференциальной кривой полностью совпадают для экстрагированного и неэкстрагированного образца.

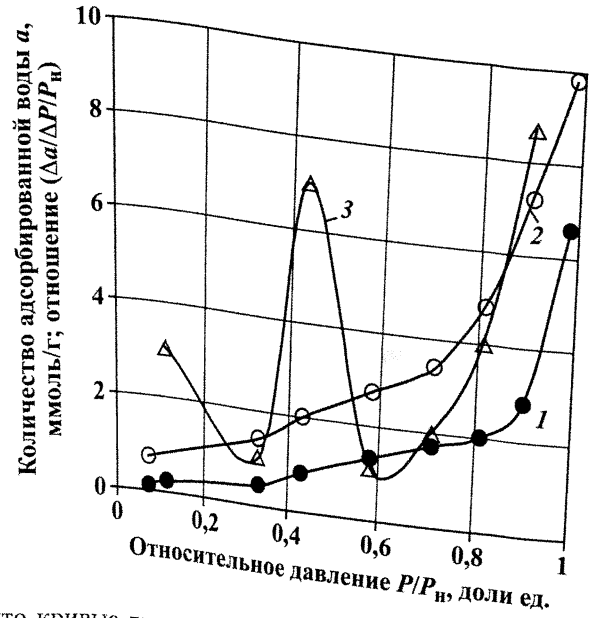


Рис. III.2. Изотермы и дифференциальная кривая ($\Delta a/\Delta P/P_н$) адсорбции воды на образце глинистого коллектора (Журавское, 65, баталпашинская свита, $K_п$ = = 10,1 %).
Образец: *1* – неэкстрадированный; *2* – экстрадированный; *3* – дифференциальная кривая

Отличие состоит в том, что кривые для экстрагированной породы располагаются на графике несколько выше по сравнению с неэкстрагированными образцами, т.е. отличаются большими значениями $\frac{\Delta a}{\Delta(P/P_н)}$.

Во всех случаях на дифференциальных кривых отмечаются три максимума и два минимума, четко отражающие смену различных механизмов адсорбционного акта взаимодействия молекул воды с поверхностью глинистых нефтесодержащих пород.

Первый максимум соответствует активному процессу адсорбции первых молекул воды в интервале относительных влажностей $P/P_н$ = 0–0,33. При влажности $P/P_н$ = 0,33 завершается заполнение условного монослоя, и в этот момент процесс адсорбции сильно замедляется. На изотерме адсорбции этот участок может быть или прямолинейным или с небольшим наклоном к оси абсцисс, а на дифференциальной кривой отмечается первый минимум (точка a_m).

Интервал относительных влажностей $P/P_н$ = 0,33–0,58 соответствует процессу полимолекулярной адсорбции, отмечаемому на изотерме адсорбции резким подъемом кривой, а на дифференциальной кривой – вторым резким максимумом. Завершение полимолекулярной адсорбции фиксируется второй точкой перегиба $a_р$ и вторым минимумом. Второй минимум совпадает с началом спонтанного процесса капиллярной конденсации, зависящей уже не от энергетической неоднородности поверхности, а от формы и размеров пустотного пространства изучаемой дисперсной среды.

Совпадение форм адсорбционных кривых для экстрагированных и неэкстрагированных образцов свидетельствует о том, что механизм адсорбционного акта для указанных поверхностей одинаков и что различие между ними состоит только в количестве адсорбированной воды: последней больше на экстрагированном образце в соответствии с большим количеством гидрофильных участков поверхности. Полученные кривые подтверждают, что по мере увеличения влажности структура адсорбированной воды меняется: мономолекулярный слой

сменяется полимолекулярным, образующимся под действием сил притяжения, исходящих от поверхности породы и от внешнего слоя адсорбированных ранее диполей воды.

Принимая во внимание, что количество воды в этой тонкой жидкой пленке, состоящей из моно- и полимолекулярных слоев, обусловливается поверхностными силами подложки, ее следует отнести к физически связанной, или, как принято говорить, прочносвязанной воде. Относительная влажность, при которой образуется прочносвязанная вода, равна $P/P_н \approx 0{,}58$. По мере удаления от указанной влажности (см. рис. III.2) влияние поверхности значительно уменьшается. В этой области изменения величины $P/P_н$ изотерма и дифференциальная кривая адсорбции начинают резко загибаться кверху, свидетельствуя о новой смене механизма накопления воды в пустотном пространстве – наступлении процесса капиллярной конденсации. Иными словами, структура воды в интервале влажностей $P/P_н \approx 0{,}58–0{,}98$ претерпевает изменения от прочносвязанной с твердой поверхностью до свободной.

Считается, что промежуточным состоянием от прочносвязанной до свободной является рыхлосвязанная вода [387], характерная особенность которой определяется некоторыми исследователями как нарушение установленной в монослое ориентации молекул [535].

Резкая граница между прочно- и рыхлосвязанной водой вряд ли существует. Один механизм накопления воды, по-видимому, плавно переходит в другой. Тем не менее очевидно, что в интервале $P/P_н \approx 0{,}58–0{,}98$ должно существовать такое значение влажностей, при котором процесс капиллярной конденсации становится основным, а общее количество воды, содержащееся в этот момент в пустотном пространстве коллектора, можно классифицировать, по-видимому, как объем неснижаемой водонасыщенности.

Справедливость такого предположения подтверждается более детальным рассмотрением механизма накопления воды в породе на разных стадиях изменения относительной влажности в исследуемом интервале. Из рис. III.2 видно, что в интервале $P/P_н = 0{,}58–0{,}71$ процесс капиллярной конденсации начинает активизироваться и в точке $P/P_н = 0{,}71$ приобретает уже спонтанный характер, капиллярная конденсация начинается прежде всего в капиллярах малого диаметра, для заполнения которых требуется небольшие по сравнению с полимолекулярной адсорбцией дополнительные объемы воды. Одновременно с этим вода конденсируется в углах пор и неровностях поверхности, а затем и в порах большего диаметра.

Наступает момент, когда поверхность твердого тела покрывается сплошной пленкой воды, толщина которой зависит от геометрии поверхности: она тонкая на относительно ровной поверхности и имеет значительную толщину в углах пор. Спонтанность процесса в области $P/P_н = 0{,}58–0{,}71$ обусловлена не только активным накоплением воды на геометрически сложных участках, но и продолжающейся полимолекулярной адсорбцией на ровных частях поверхности.

В пределах $P/P_н = 0{,}71–0{,}98$ пленка воды, образовавшаяся на поверхности и достигшая определенной оптимальной толщины, начинает, по-видимому, приобретать расклинивающие свойства, в результате чего происходит дополнительное расслоение глинистой породы, увеличиваются ее удельная поверхность и первоначальный объем пустотного пространства. Подтверждением этого предположения являются данные некоторых опытов, показавшие, что объем воды, сорбированный глинистым коллектором при $P/P_н = 0{,}98$, оказывался несколько выше исходного объема пустотного пространства исследуемого образца.

При накоплении в образце критического объема воды происходит нарушение первоначальной структуры скелета. Опыты показали, что момент расслоения глинистого коллектора под действием расклинивающего давления тонких пленок воды во всех случаях выше $P/P_н = 0{,}71$, т.е. указанное значение относительной влажности можно считать критическим, при котором еще существует первоначальная структура скелета породы. Вода, сконденсированная в углах пор малого диаметра и в тупиковых порах также оказывается связанной поверхностью. Во всяком случае, последняя не может быть вовлечена в движение при любых гидродинамических воздействиях на породу.

Таким образом, зафиксированное при $P/P_н \approx 0{,}71$ количество адсорбированной воды соответствует, по нашему мнению, значению величины неснижающейся водонасыщенности, используемой при оценке начальной нефтенасыщенности. Зная массу абсолютно сухого образца породы и объем его пустотного пространства, определенного по керосину, можно легко пересчитать весовое содержание воды, полученное при $P/P_н \approx 0{,}71$ в объемную величину $K_{ов}$, выраженную в процентах от объема пустотного пространства.

Воду, адсорбированную поверхностью твердого тела при относительной влажности $P/P_н \approx 0{,}98-1{,}0$, общепринято называть максимальной гигроскопичностью (МГ). Как правило, она складывается из трех категорий воды: прочносвязанной, рыхлосвязанной и свободной, и образована двумя различными процессами – адсорбцией и конденсацией. Иными словами, наибольшее количество паров воды, которое может быть поглощено образцом породы при самой высокой относительной влажности, и есть максимальная гигроскопичность. В данном случае величина МГ состоит из прочносвязанной и капиллярно-конденсированной воды. В исследованиях Л.К. Танкаевой (1971 г.) при изучении песчано-глинистых пород максимальная гигроскопичность приравнена к величине неснижаемой водонасыщенности.

По результатам же наших исследований величина неснижаемой водонасыщенности листовато-тонкоплитчатых глинистых коллекторов достигается при величине $P/P_н = 0{,}71$. Более детальному изучению механизма образования капиллярно-конденсированной воды посвящены работы [219, 636].

§ 3. НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВЯЗАННОЙ ВОДЫ

Еще со времен Гиббса было известно, что на границе раздела любых смежных фаз существуют переходные слои, в пределах которых структура, состав и свойства жидкости отличаются от их свойств в объеме.

Исследователи используют несколько терминов, определяющих область, граничащую с поверхностью твердого тела, с одной стороны, и со свободной жидкостью, с другой: граничный слой, межфазный слой, пристенный слой, приповерхностный слой, тонкая пленка, полимолекулярная смачивающая пленка и т.д., что в какой-то мере затрудняет сопоставление результатов исследований, особенно если это касается данных эксперимента. Очевидно, однако, что во всех случаях речь идет об исследованиях физических свойств полимолекулярных слоев или, по определению Б.В. Дерягина с соавторами [130, 135, 146–148], «полимолекулярных тонких пленок», хотя, по нашему мнению, можно было бы принять к общему употреблению термин «приповерхностный слой».

Многочисленными исследованиями с применением различных высокоточных физических методов (ИК-спектроскопия, двойное лучепреломление, ЯМР

и др.) было установлено, что вода в приповерхностном слое под воздействием поверхности приобретает особые структуру и свойства, отличные от таковых в объеме. Изменяются такие физические характеристики, как вязкость, плотность, теплоемкость, температура замерзания, ионизирующая способность воды, дипольный момент и диэлектрическая проницаемость и др. Изменяется растворяющая способность воды, а также подвижность молекул в этом слое. Характер и степень отличий свойств воды в приповерхностном слое от свойств в объеме зависит от энергии, количества и топографии распределения активных центров на поверхности твердого тела, способных образовывать водородные связи с молекулами воды.

Основная часть исследований выполнена на гидрофильных, высоко дисперсных глинах и глинистых минералах. Однако результаты, полученные различными авторами с применением даже таких точнейших методов, как ЯМР, различаются между собой на несколько порядков. Ниже приведены результаты исследований некоторых авторов более подробно.

Подвижность связанной воды. Изучение спектров протонов адсорбированной воды показало, что с уменьшением влажности образцов подвижность молекул сначала падает, а затем, при совсем малой влажности, вновь возрастает [379]. Такой переход объяснялся началом разрушения структуры адсорбированной воды, разрывом связей между ее молекулами. Данные по спектрам ЯМР протонов адсорбированной воды показали угловую зависимость значений вторых моментов при малых влажностях, что позволило связать это с характеристикой подвижности молекул воды, а также предположить, что структура адсорбированной воды для каолинита и монтмориллонита различны.

Было отмечено, что в каолините молекулы воды более жестко связаны и при определенных влажностях образуют анизотропную, «твердоподобную» структуру. При малой влажности у каолинита увеличивается общая подвижность молекул воды, при этом она становится наибольшей в направлении, перпендикулярном слоям монокристалла, и наименьшей – вдоль слоев.

В монтмориллоните подвижность молекул адсорбированной воды больше, расположение их беспорядочно, подвижность изотропна, т.е. адсорбированная вода по структуре более близка к жидкости. Из полученных результатов экспериментальных исследований авторы [379] сделали вывод, что кристаллохимия поверхности глинистых минералов оказывает глубокое воздействие на характер структуры адсорбированной воды. В более поздней работе других авторов [225] также методом ЯМР исследовались свойства тонких слоев воды на образцах силикагеля и каолинита. Оказалось, что даже с помощью такого высокоточного метода не всегда удается правильно интерпретировать результаты измерений, поскольку линия ЯМР в области адсорбированной воды на силикагеле оказалась значительно шире линии чистой объемной воды. А так как это можно было интерпретировать и как уменьшение подвижности молекул воды, и как обмен ОН-групп поверхности силикагеля с молекулами адсорбированной воды, а также как влияние магнитной неоднородности образца, то был сделан вывод, что ширина линии ЯМР не является мерой подвижности молекул. И только исследования, проведенные при температуре ниже 0 °С позволили объяснить причину появления аномально широкой линии ЯМР при изучении поверхностного слоя.

Оказалось, что неоднородность структуры адсорбционного слоя влияет на ширину линии ЯМР так же, как и размытый фазовый переход лед – вода, растянутый в значительном интервале температур. Был подтвержден тот факт, что энергетическое состояние активных центров поверхности твердого тела

влияет на характер трансляционного движения молекул воды, а структура слоя воды вблизи поверхности существенно отличается от структуры льда.

Уменьшение скорости трансляционного движения молекул воды в приповерхностном слое под влиянием активных центров гидрофильной поверхности при комнатной температуре было зафиксировано и в работе [146]. В частности, была отмечена пониженная подвижность молекул воды в тангенциальном направлении, что воспринималось как основная причина повышения вязкости воды в приповерхностном слое, а также изменения ее плотности. Оказалось, что вязкость воды повышается в 1,5–2 раза, а изменение плотности не превышало нескольких процентов. Замечено, что поверхность перестает влиять на подвижность молекул воды на расстояниях h = 10–15 Å, т.е. уже при 4–5 монослоев. Если исходить из этой точки зрения, то структура воды в дисперсной системе при заполнении ею моно- и полислоев должна быть значительно ближе к структуре объемной воды, чем ко льду, и тогда представление о льдоподобной структуре адсорбированной воды является не вполне доказанным [384].

Таким образом, если для первых слоев воды на поверхности твердого тела установлена определенная упорядоченность в расположении ее молекул и более-менее выяснен механизм их подвижности, то все еще недостаточно был выяснен вопрос о толщине слоя воды, которая под влиянием поверхности раздела приобретает отличные от объемной воды свойства. Например, в работе [334] приведены экспериментальные данные о существовании слоев воды достаточно большой толщины (0–3000 Å) с измененными физическими свойствами. В связи с существованием таких разноречивых сведений особое значение приобретают экспериментальные уточнения указанных выше свойств.

Вязкость и плотность. Отмечены существенные отличия в структуре воды в приповерхностном слое, расположенном вблизи гидрофильных и гидрофобных поверхностей. Так, для случая гидрофобных стенок обнаружено, что диполи воды ориентируются параллельно поверхности [16, 521]. При этом эффект упорядоченной ориентации распространяется на значительное расстояние, т.е. является дальнодействующим. Параллельная ориентация диполей воды приводит к снижению плотности вблизи ограничивающих стенок, с одной стороны, и повышает подвижность молекул в тангенциальном направлении, т.е. снижает вязкость приповерхностных слоев – с другой. В опытах этот эффект воспринимается как скольжение воды по гидрофобной подложке.

Если же приповерхностный слой заключен между гидрофильными поверхностями, то, в отличие от гидрофобных стенок, плотность воды несколько увеличивается, а тангенциальная подвижность молекул снижается, что воспринимается как рост вязкости. В работе [503] было получено, что вблизи поверхности ионного кристалла NaCl диполи воды оказались перпендикулярно ориентированными к поверхности, и объяснялась такая направленность диполей существованием электростатического притяжения между ионами Na и отрицательно заряженными атомами кислорода.

Повышение вязкости воды, заключенной в тонких прослойках между гидрофильными поверхностями, (кварц, кварцевые капилляры, глины, силикагель и др.), является известным экспериментальным фактом [146].

Результаты измерений вязкости воды и водных растворов различной концентрации в тонких (r = 10 нм) порах стеклянной мембраны показали, что при повышении концентрации электролита постепенно уменьшается разница между вязкостью раствора в тонких порах и в объеме. Оказалось, что при концентрации выше 0,1 моль/л вязкость раствора в порах такая же, как и в объеме, т.е. приповерхностный слой заметной протяженности не имеет.

При повышении температуры происходит также разрушение приповерхностного слоя, так как более интенсивное тепловое движение размывает упорядоченную сетку водородных связей, возникающих под действием гидрофильной поверхности. При этом вязкость оказалась более чувствительным свойством в сравнении с плотностью. Например, при повышении температуры от 20 до 55 °С вязкость объемной воды снижалась в 2 раза, а плотность – только на 1 %.

Следует отметить, что среди обширных исследований, посвященных изучению свойств адсорбционно-связанной воды, имеется очень мало работ по измерению ее плотности, что объясняется значительными экспериментальными трудностями. В этом смысле работы П.П. Олодовского [340–342] представляются выполненными достаточно тщательно и корректно, так как были учтены следующие искажающие результат эффекты:

1) изменение плотности самой дисперсионной среды под воздействием твердой фазы и адсорбционно-связанной воды;

2) влияние молекул дисперсионной среды на структуру адсорбированной воды и др. В качестве дисперсионной среды применялся природный глуховецкий каолин; измерения произведены пикнометрическим способом. Пределы изменения влажности образца 0–2,5 %. Получены следующие результаты: в диапазоне влажности 0–0,5 % плотность адсорбированной воды $d_в \leq 1$ г/см^3 с минимумом, равным $d_в = 0{,}975$ г/см^3, а в диапазоне влажности 0,5–2,5 % $d_в = 1{,}22$ г/см^3.

Результаты экспериментальных измерений величины плотности адсорбционно-связанной воды интерпретированы автором работы следующим образом. Согласно ИК-спектроскопическим исследованиям и анализу деформации кристаллической решетки (на примере каолинита) в пределах влажности 0–0,5 % был сделан вывод, что наряду с преимущественной возможностью сорбции молекул воды на двух активных центрах (обменном катионе или гидроксильной группе) молекула воды взаимодействует только с одной ОН-группой. Объясняется это тем, что энергия адсорбции на одном центре меньше, чем на двух и, следовательно, в этом случае уменьшается степень удлинения валентных связей молекулы воды и занимаемого ею объема. Поэтому в пределах очень малой влажности плотность адсорбционно-связанной воды оказывается меньше 1 г/см^3 ($\approx 0{,}95$).

Дальнейший процесс сорбции связан уже с образованием димеров $(H_2O)_2$. В работе [16] отмечалось, что обменные катионы или ОН-группа индуцируют перераспределение электронной плотности в системе $(H_2O)_2$ таким образом, что водородная связь в ней усиливается по сравнению с изолированным димером из молекул воды. Зная частоты колебаний О–Н или О–Д связей в изолированной молекуле воды, а также в молекуле воды в димере, и используя потенциальную функцию взаимодействия двух молекул, вычислили расстояния между атомами кислорода в димере, которые оказались меньше, чем в объемной жидкой воде. Так, для природной формы монтмориллонита плотность адсорбированной воды оказалась равной $d_в = 1{,}06$ г/см^3, для Fe-формы $d_в = 1{,}15$ г/см^3.

На основании проведенных исследований был сделан вывод, что по мере заполнения активных центров поверхности происходит постепенный переход от жестко закрепленных молекул, сорбирующихся на двух центрах, к молекулам воды, адсорбированным через одиночные связи, и в дальнейшем к димерам. Очевидно, что димеры – наименее устойчивая структура воды.

Таким образом, по результатам этой работы можно считать, что «монослой» воды – это только жестко закрепленные молекулы, а к моменту заполнения всех активных центров образуется двойной слой.

Практическое значение результатов процитированных работ П.П. Олодовского несомненны. Это: определение количества и плотности адсорбированной воды, покрывающей все активные центры кристаллической решетки, расчет числа слоев жидкости, не участвующих в фильтрации и т.д.

Однако в работе [148] приведены более высокие значения плотности связанной воды (1,3–1,4 г/см^3), заимствованные из иностранных источников [MacKenzie, 1958]. Возражая против использования указанных величин, Ю. Тарасевич считает, что «наличие сильного взаимодействия между молекулами первых слоев воды и гидрофильной поверхностью еще не означает, что плотность прочносвязанной воды будет существеннее выше плотности обычной воды». Имеющиеся сведения о том, что плотность приповерхностных полимолекулярных слоев оказывается ниже плотности объемной воды, объясняются этим автором тем, что противоионы, находящиеся в приповерхностном слое толщиной в 6–10 нм не вносят вклад в электрокинетический потенциал при обычных условиях его измерения [428].

Андерсон и Лоу установили для Li-, Na-, K-форм бентонита тенденцию к уменьшению плотности связанной воды при уменьшении влажности твердой фазы, характеризуя ее соответственно (при влажности 60 %) величинами: 0,475; 0,972; 0,982 г/см^3 [504].

Таким образом, наиболее обоснованными и экспериментально доказанными можно считать сведения о плотности адсорбционно-связанной воды, представленные в работах П.П. Олодовского и измеренные в диапазоне влажности 0,5–2,5 % – она оказалась равной 1,22 г/см^3.

Теплоемкость по данным значительного числа исследователей (Киселев и др.) изменяется в пределах 0,7–0,8, причем при влажностях до 25 % она приобретает наименьшее значение, а при малых влажностях величина теплоемкости связанной воды становится больше 1.

Температуропроводность воды приповерхностных слоев также отличается от ее объемных значений. Так, при толщине прослойки h = 0,03 мкм температуропроводность снижается почти на 30 %, что можно объяснить усилением межмолекулярных связей в воде приповерхностных слоев.

Диэлектрическая проницаемость.

Известно, что важным свойством воды является ее ионизирующая способность, определяемая величиной диэлектрической проницаемости. Диэлектрическая постоянная зависит от поляризуемости молекул, от их числа в единице объема и взаимного расположения частиц.

Поверхностные силы минеральных систем, искажая и разрывая тетраэдрическую систему водородных связей между молекулами воды, вызывают уменьшение дипольного момента и диэлектрической проницаемости связанной воды до 10–20, а наиболее прочносвязанной – до 2–5, в то время как для объемной воды ε_{20} = 80 [305]. Понижение диэлектрической проницаемости связанной воды объясняется изменением вращательной подвижности диполей воды, что подтверждается исследованиями структуры воды в тонких прослойках методом неупругого рассеяния нейтронов и ЯМР: времена релаксации молекул воды для дисперсий кремнезема в граничном слое толщиной 1 нм оказались в 5–10 раз превышающими эти величины для воды в объеме [622].

Таким образом, применительно к глинам и глинистым породам можно сделать вывод, что в эффекте понижения диэлектрической проницаемости значительную роль играет влияние электрического поля ионов, расположенных на поверхности твердого тела.

Как было показано ранее, степень и направленность ориентационного влияния катионов на водородные связи молекул воды зависят от размера катиона и величины его заряда. Если размер катиона превышает размер пустот в структуре воды, а заряд катиона мал, то он способствует разрушению части водородных связей, благодаря чему последние приобретают большую подвижность. К таким ионам относятся:

K^+, Rb^+, Cs^+, J^-, Br^-, ClO_4^-, NO_4^-, Cl^-.

И наоборот, малые по размеру, но высокозарядные ионы сильно ориентируют вокруг себя дипольные молекулы и укрепляют тем самым первоначальную водородосвязанную структуру воды. Такими свойствами обладают следующие ионы [305]: Al^{3+}, Li^+, Be^{2+}, Fe^-, OH^-.

Нерастворяющая способность связанной воды. Одно из важнейших свойств связанной воды — «исчезновение» у нее способности растворять соли и другие вещества. Сущность этого явления заключается в следующем. Если дисперсную фазу (глину, глинистую горную породу и др.) привести в соприкосновение с раствором какого-либо вещества, а затем отделить этот раствор от породы, то окажется, что концентрация растворенного вещества в растворе увеличилась. При этом относительное увеличение концентрации тем меньше, чем больше была концентрация раствора. Это явление известно еще под названием «отрицательной адсорбции».

Представления о существовании нерастворяющего объема были развиты А.В. Думанским [172, 173] и Б.В. Дерягиным и заключались в том, что у гидрофильной поверхности формируется слой воды, в котором не содержатся вещества, растворенные в объеме.

Понижение способности связанной воды растворять электролиты можно было объяснить следующим образом. Как известно, процесс растворения электролитов тесно связан с гидратацией ионов и, по-видимому, является ее следствием. Гидратация ионов – это притяжение ионом свободных диполей воды. При наличии в системе ионов, различающихся по силе заряда, возможна ситуация, когда уже ориентированные диполи воды могут быть «перетянуты» более сильным ионом. Так, при введении в дисперсную систему раствора электролита часть свободных диполей воды притягивается или обменным катионом или другими активными центрами. Тогда концентрация электролита в растворе увеличивается, а «концентрация» воды уменьшается.

Другими словами, чем более концентрированным был исходный раствор электролита, тем меньше молекул воды приходится на каждый ион, тем тоньше окажется гидратированная оболочка ионов, тем прочнее молекулы воды связаны с ионами электролита, и тем меньше число этих молекул может быть отчуждено обменными катионами или поверхностными частицами. Следовательно, тем меньше будет повышение концентрации электролитов.

Согласно теории Б.В. Дерягина [130] о нерастворяющем объеме, повышение концентрации ионов в растворе должно приводить к уменьшению толщины граничного слоя, к разрушению его особой структуры, что связано с повышением разности между осмотическим давлением в объемной части и в граничном слое раствора.

Однако, несмотря на казалось бы очевидность наличия указанного свойства связанной воды, существуют и иные представления о ее растворяющей способности. Так, в работах [34, 35] обосновывалось мнение, согласно которому вода, протонизированная в результате взаимодействия с поверхностью, может

иметь и более высокую растворяющую способность по сравнению с водой в объеме. В работе [35] приведены сведения об аномально высокой растворимости SiO_2 в приповерхностном слое воды, а также высказано общее предположение, что растворимость соединений с положительным температурным коэффициентом в связанной воде будет увеличиваться, а с отрицательным – уменьшаться.

Существование таких разногласий авторы работы [260] объясняют тем, что содержание исследуемого компонента определялось не в собственно связанной воде, а в порциях воды, выделенной из породы тем или иным способом (отжимом под давлением [472], вытеснением жидкостью другого состава и т.д.). В работе [260] применен метод ЯМР для изучения глины монтмориллонитового состава. Измерения подтвердили концепцию А.В. Думанского о существовании нерастворяющего объема связанной воды монтмориллонита в количестве, равном примерно объему монослоя, что соответствует толщине $h \sim 10$ нм.

Приведено следующее объяснение условий изменяемости растворяющих свойств воды в приповерхностном слое: «Известно, что соли, имеющие общий ион, понижают растворимость друг друга, а растворимость солей, не имеющих общие ионы, повышается».

Например, если поровый объем содержит главным образом NaCl, то концентрация соли в связанной воде известняков будет повышена, а концентрация любой соли, содержащей ионы Na^+ (скажем, в связанной воде Na-глины) должна быть пониженной. Высказано также предположение, что растворяющая способность связанной воды изменяется, возрастая по направлению от поверхности частиц глины к периферии слоя связанной воды. При этом наиболее тонкие поры глин могут быть заполнены со значительно пониженной растворяющей способностью, и чем выше доля таких пор в общем поровом объеме, тем заметнее понижение растворяющей способности связанной воды. Отсюда следует, что по мере увеличения содержания глинистости возрастает в общем поровом объеме доля тонких пор, заполненных связанной водой с пониженной растворяющей способностью.

В работе [8] способность воды не растворять вблизи поверхности веществ, диффундирующих к ней из объема, связывается с движением противоионов диффузного слоя, так как механизм растворения противоионов такой же, как и механизм растворения в воде других компонентов.

Иначе говоря, если вода вблизи поверхности не растворяет вещества, пришедшие из объема, то она может вести себя так же и по отношению к противоионам, что должно повлиять на строение двойного электрического слоя, электрокинетические явления, в том числе и на электроосмос.

Приняв в качестве исходной позиции два основных положения теории электроосмоса, разработанной авторами [174, 500], а именно:

1) отсутствие в нерастворяющем объеме противоионов диффузного слоя;

2) наличие у нерастворяющего слоя гидродинамической подвижности, О.Л. Алексеев и др. [8] провели экспериментальные исследования, доказавшие, что скорость электроосмоса растет с уменьшением толщины граничных слоев, если диффузные слои перекрываются, и падает, если их толщина постоянна. Было получено «экспериментальное обоснование одной из главных предпосылок новой теории электроосмоса: граничные слои воды у гидрофильной поверхности подвижны и обладают нерастворяющей способностью по отношению к противоионам».

Полученные результаты позволяют сделать очень важный вывод: чем больше толщина граничных слоев, тем выше электрокинетический эффект, что

противоречит существующим представлениям классической электрокинетики, согласно которым граничный слой гидродинамически неподвижен.

Таким образом, в настоящее время *связанная вода* представляется не содержащей растворенных веществ, а, следовательно, *неэлектропроводна*. Не следует, однако, считать, что этот вопрос можно отнести к окончательно решенным, так как, говоря о толщине граничного слоя и «связанной» воде, процитированные выше авторы не уточняют, к какой общепринятой категории относится эта вода: адсорбционно-связанной или рыхлосвязанной.

§ 4. ИЗУЧЕНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ СВЯЗАННОЙ ВОДЫ МЕТОДОМ ДЕРИВАТОГРАФИИ

Дериватография (*derivatio* – отклонение, *grapho* (греч.) пишу) – это одновременное измерение температуры, изменения веса, скорости изменения веса и изменения теплоемкости испытуемой системы в зависимости от времени. Метод дериватографического анализа – это физико-химический метод, позволяющий исследовать поведение образца горной породы в режиме программируемого нагрева. В ходе опыта регистрируется изменение массы и теплосодержания образца.

В практике петрофизических лабораторных исследований с помощью метода дериватографии определяют количество физически и химически связанной воды в горной породе с одновременным анализом состава образца.

Современный дериватограф, т.е. прибор для одновременного выполнения термического и термогравиметрического анализа, обычно объединяет в одном приборе две системы:

– *термовесы* (ТГ), с помощью которых определяют изменение массы образца, температуру разложения, дегидратацию, коррозию/окисление, термическую стабильность, восстановление, разложение, кинетику реакций, определение чистоты материалов;

– *дифференциальный термический анализатор* (ДТА) определяет удельную теплоемкость, температуры плавления, теплоты переходов, фазовые переходы, фазовые диаграммы, температуры кристаллизации, степень кристалличности, температуры стеклования, эффекты разложения, кинетику реакций, чистоту материалов.

Одновременная регистрация изменения массы образца и процессов, сопровождающихся выделением тепла, позволяет существенно расширить применимость этих двух систем. Дериватограф может быть использован для изучения процессов окисления, термосопротивления, определения содержания воды, анализа состава образцов, анализа зольности и т.д.

Современные дериватографы (например, STA 449 C Jupiter или PYRIS Diamond TG/DTA и т.д.) снабжены:

– системами регистрации изменения веса и температуры образца, обеспечивающими высокую точность и воспроизводимость измерений;

– системами, позволяющими контролировать скорость нагрева/охлаждения образцов в зависимости от скорости изменения его физических свойств;

– системой автоматического охлаждения прибора после анализа, которое повышает скорость выполнения анализов;

– системой отвода газов, позволяющей производить анализ продуктов разложения образцов с помощью ИК-Фурье спектрометра или масс-спектрометра.

Высокая точность и воспроизводимость результатов делают современные дериватографы широко используемым инструментом в различных научных направлениях. Наиболее подробно применение метода дериватографии, использованного для определения энергетической активности связанной воды, (т.е. изучение процесса обезвоживания образцов пористых сред путем термической дегидратации или, другими словами, сушкой при неизотермическом режиме), описано в работе Р.И. Злочевской и др. [200].

В опытах был использован дериватограф венгерского производства. Исследовались катионозамещенные образцы монтмориллонитовых глин.

Суть методики заключалась в следующем. Исходное количество воды в образце глины поддерживали приблизительно постоянным (~40 мг), варьируя процентное содержание влажности изменением количественного соотношения глина – вода. Образцы помещались в открытую платиновую тарелочку, так что удаление паров воды происходило в окружающее пространство свободно. В процессе опыта поддерживалась постоянной скорость нагрева q = 4 град/мин (неизотермический режим) и автоматически регистрировались температурная (Т) и дифференциально-термическая (ДТ) кривые, а также кривая потери массы (ТГ) и ее производная – дифференциальная кривая потери массы (ДТГ). Интервал использованных температур составлял 20–200 °С.

При изучении механизма дегидратации исследуемых глин в неизотермических условиях был использован формально-кинетический подход, обычно применяемый для изотермических режимов (Л.Д. Топор, 1967). Кинетический процесс дегидратации в изотермических условиях описывается формулами:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K \cdot (1-\alpha)^n, \qquad \text{(III.2.1)}$$

где

$$K = Z \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right);$$

$$\alpha = W / W_\infty, \qquad \text{(III.2.2)}$$

где W – текущая потеря веса образца к моменту времен t; W_∞ – общая потеря веса; K – константа скорости дегидратации; n – порядок реакции; Z – предэкспоненциальный множитель; R – газовая постоянная; T – абсолютная температура в градусах Кельвина; E – энергия активации молекул воды.

Применение приведенных формул позволило выразить величину константы скорости реакции K в следующем виде:

$$K = \frac{\left\{\frac{1}{W_\infty} \cdot \frac{dW}{dT} \cdot q\right\}}{\left(1-\frac{W}{W_\infty}\right)^n}, \qquad \text{(III.2.3)}$$

что в свою очередь позволило рассчитать энергию E активации молекул воды при испарении для различных диапазонов температур. В разделе II, гл. 2, § 1 упоминалось, что энергия E активации молекул воды при взаимодействии их с поверхностью твердого тела является кинетической характеристикой энергети-

ческого барьера, который необходимо преодолеть молекулам воды, чтобы выйти из-под влияния поверхности. Прологарифмировав уравнение (III.2.2):

$$\ln K = \ln Z - E \cdot \frac{1}{R \cdot T}, \qquad \text{(III.2.4)}$$

получаем уравнение Аррениуса – уравнение прямой, у которой величина E равна тангенсу угла наклона этой прямой к оси абсцисс $1/RT$. В основе расчета энергии активации лежит использование экспериментальных кривых потери веса ТГ, а также дифференциальной кривой ДТГ.

В работе [200] описан порядок расчета величины E. При низкой влажности глин энергия активации молекул воды E имела значительную величину: 18, 14 и 24 ккал/моль для Na, K и Ca-монтмориллонитов, что может указывать на существование химической связи между молекулами воды и поверхностью глин. Величины рассчитанных энергий активации, оказавшихся различными при больших влажностях глин, позволили высказать предположение, что связь молекул воды с поверхностью (т.е. вода в связанном состоянии) более слабая, чем в свободном объеме. Следовательно, скорость испарения воды из глин с большой влажностью должна быть выше, чем в свободной воде.

Авторы данной работы не ставили перед собой цель подробно осветить применение термической дегидратации для изучения водородосодержания, ион-дипольных связей и других направлений в изучении структуры связанной воды и ее свойств. Интересующиеся исследователи могут обратиться к специальной литературе. Нашей задачей было продемонстрировать место дериватографии в практике петрофизических исследований.

Глава 2
ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ СРЕД

§ 1. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

К поверхностным явлениям относится вся совокупность явлений, связанных с особыми свойствами поверхностных слоев на границах между соприкасающимися телами. Характерная особенность поверхностных явлений заключается в том, что физические и химические взаимодействия тел происходят прежде всего в тонком поверхностном слое: когезия (сцепление), адгезия (прилипание), трение, смачивание, поверхностный псевдоморфизм, адсорбция и др. [532].

Адсорбционные явления составляют значительную часть поверхностных явлений. Молекулы и ионы, слагающие поверхностный слой частичек твердого тела энергетически не насыщены потому, что энергия части силового поля граничных молекул не израсходована на притяжение молекул внешней среды. Следовательно, поверхностный слой обладает избытком свободной энергии, что и предопределяет существование различного рода поверхностных явлений, связанных с активностью и ориентацией молекул поверхностного слоя, особенностями его структуры и состава.

Таким образом, существование поверхностной энергии, как избытка энергии поверхностного слоя на границе раздела фаз, обусловлено различием межмолекулярных взаимодействий в обеих фазах. При увеличении поверхности раздела фаз, т.е. при переводе молекул из объемов фаз в поверхностный слой, производится работа против нескомпенсированных у границы раздела межмолекулярных сил. Работа, затрачиваемая на создание единицы площади поверхности раздела фаз в обратимом изотермическом процессе, определяет удельную свободную поверхностную энергию σ или, как принято до сих пор называть, поверхностное натяжение.

Как известно, удельная полная поверхностная энергия U определяется уравнением Гиббса – Гельмгольца:

$$U = \sigma - T\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right), \qquad \text{(III.3)}$$

где $T(\partial\sigma/\partial T)$ – скрытая теплота образования единицы площади поверхности раздела в обратимом изотермическом процессе при температуре T.

Температурный коэффициент поверхностного натяжения (удельная поверхностная энтропия) $(-\partial\sigma/\partial T)$ для чистых жидкостей в равновесии с насыщенным паром больше нуля, т.е. в этом случае величина σ убывает с ростом температуры T. Поверхностная энергия обращается в нуль, когда поверхности раздела фаз исчезают вблизи критической температуры $T_к$.

Поверхностное натяжение σ измеряется работой A обратимого изотермического образования единицы площади S_{12} поверхности раздела двух находящихся в равновесии фаз:

$$\sigma_{12} = \left(\frac{A}{S_{12}}\right)_T. \qquad \text{(III.4)}$$

Размерность σ в системе Гаусса: [эрг/см^2] – (работа/площадь) или [дин/см] – (сила/длина); в международной системе СИ [Дж/м^2] или [Н/м].

При достаточно больших размерах граничных фаз величина σ не зависит от величины образующейся поверхности и может быть определена как работа переноса в поверхностный слой из окружающего объема фаз всех молекул, образующих 1 м^2 поверхностного слоя. Это средняя энергия перевода молекул из объемного (трехмерного) в поверхностное (двумерное) состояние; при этом совершается работа против молекулярных сил сцепления.

Характеризуя различие в молекулярных взаимодействиях в обеих фазах, образующих поверхность раздела, поверхностное натяжение свидетельствует о прочности связи между их структурными элементами.

В адсорбционном уравнении Гиббса:

$$\Gamma = -\left(\frac{C}{R \cdot T}\right)\frac{\partial\sigma}{\partial C}, \qquad \text{(III.5)}$$

где Γ – адсорбция; C – концентрация; $\partial\sigma/\partial C$ – поверхностная активность, количественно характеризующая способность веществ адсорбироваться на поверхности раздела двух фаз.

Для поверхностно-активных веществ $\partial\sigma/\partial C > 0$ и $\Gamma > 0$, т.е. отмечается положительная адсорбция вещества из раствора или газовой фазы на границе раздела фаз, что связано с понижением поверхностной энергии межфазного

слоя. Для поверхностно-неактивных веществ $\partial\sigma/\partial C < 0$ и $\Gamma < 0$ – адсорбция либо отсутствует, либо отрицательна, что свидетельствует о том, что поверхностный слой содержит меньше растворенного вещества по сравнению с объемом раствора.

В случае трехфазной границы раздела соотношение сил, действующих на этой границе, принято иллюстрировать положением капли воды на твердой поверхности. Равновесное состояние капли воды описывается известным уравнением Юнга:

$$\sigma_{т-г} = \sigma_{т-ж} + \sigma_{ж-г} \cdot \cos\theta, \qquad \text{(III.6)}$$

где $\sigma_{т-г}$; $\sigma_{т-ж}$; $\sigma_{ж-г}$ – поверхностное натяжение на границе: твердое тело – газ, твердое тело – жидкость и жидкость – газ, соответственно; θ – угол, названный контактным, т.е. заполненный жидкостью угол между поверхностями раздела твердое тело – жидкость и жидкость – газ.

Уравнение (III.6) получено Юнгом в 1805 г. и с тех пор широко используется, так как является очень простым и кажется понятным. Принимая величины $\sigma_{т-г}$ и $\sigma_{т-ж}$ в качестве поверхностных натяжений твердого тела на границе с газом и жидкостью, т.е. в качестве сил, направленных вдоль поверхности твердого тела, проектируя все силы на эту поверхность и приравнивая сумму проекций нулю, получаем уравнение Юнга.

Очевидная нестрогость этого уравнения вызвала длительную и многолетнюю дискуссию. Основные возражения состояли в следующем:

– две силы, направленные по одной прямой, не могут уравновешиваться третьей силой, направленной под углом к этой прямой;

– если в случае двух жидких фаз σ рассматривается как величина, выражающая работу, затраченную на образование единиц новой поверхности, то в случае границы поверхности твердого тела и жидкости эта величина зависит уже от работы, затраченной на растяжение этой поверхности. Но растяжение поверхности не эквивалентно образованию новой поверхности [86].

Таким образом, между поверхностным натяжением твердых тел, как упругодеформирующей силы, и работой образования поверхности твердого тела существует принципиальное различие.

Вопрос об уточнении физического смысла величин σ в уравнении Юнга имеет и практическое значение. Это видно из следующего примера. Рассматривая каплю жидкости на гладкой анизотропной поверхности видим, что поверхностное натяжение на такой поверхности должно зависеть от направления действия преимущественной силы. Тогда, если в уравнение Юнга входит поверхностное натяжение твердого тела, то, как указывается в работе [100], величина θ должна меняться вдоль периметра капли, и капля должна оказаться вытянутой в направлении уменьшения этого угла.

Если же уравнение Юнга содержит работу образования границ раздела, как величину не зависящую от направления, то капля должна получиться круглой.

Таким образом, очевидно, что уравнение Юнга содержит величины работы образования границ раздела, отнесенные к единице площади. На различие между поверхностным натяжением γ твердого тела и обратимой работой образования его поверхности впервые обратил внимание Гиббс, а экспериментально этот вывод подтвержден в работе [100].

Было доказано принципиальное отличие поверхностного натяжения γ твердого тела от работы σ образования поверхности. Это различие установлено

на уровне производных этих величин по потенциалу φ: $\partial\sigma/\partial\varphi$ – заряд меняется с потенциалом монотонно, в то время как $\partial\gamma/\partial\varphi$ в водородной области потенциалов трижды проходит через нулевое значение [100].

При выполнении этого очень оригинального эксперимента исходили из следующих соображений. Известно, что поверхностное натяжение препятствует распаду капель жидкости и придает им определенную форму так, как если бы они были одеты в эластичную оболочку.

Роль оболочки выполняет тонкий межфазный слой, отделяющий жидкость от газа или других жидкостей. Этот слой включает в себя вещества обеих соприкасающихся фаз, и толщина его обычно не превосходит нескольких атомных расстояний. Он существует и в том случае, когда одна из фаз находится в твердом состоянии. Однако на форму твердого тела поверхностное натяжение обычно не оказывает влияния. Для практики межфазный слой важен тем, что в нем сосредоточено взаимодействие фаз. Любая реакция между фазами – это процесс, совершающийся внутри межфазного слоя, откуда его продукты возвращаются в фазу. Скорость такой реакции определяется структурой слоя.

Как правило, заряженные частицы располагаются в межфазном слое так, что образуют некоторое подобие конденсатора, обкладки которого примыкают к фазам. Например, на границе отрицательно заряженного металлического электрода с раствором электролита одной из обкладок служит поверхность металла с несколько выходящим из нее электронным облаком, а другой – облако ионов электролита, в котором положительные ионы находятся в избытке по сравнению с отрицательными. Пространство между ионами заполнено молекулами растворителя, часть которых входит в состав сольватных оболочек ионов и электрода.

Во многих случаях обе фазы проводят ток, и скачок потенциала φ на их границе можно менять, прикладывая к фазам напряжение от внешнего источника [100].

Одна из особенностей межфазного слоя – малая толщина (10^{-7} см), что предопределяет неравномерность его структуры по нормали к поверхности.

Уточнение физического смысла величины поверхностного натяжения было необходимо в связи с изучением одной из основных нефтепромысловых проблем: проблемы смачиваемости поверхности нефтегазосодержащих пород.

§ 2. МЕТОДИКА ИЗУЧЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ НА ГРАНИЦЕ НЕФТЬ – ВОДА И ИНТЕРПРЕТАЦИИ ПОЛУЧЕННЫХ ДАННЫХ

Для обоснования перспектив нефтегазоносности региона до настоящего времени общепринято использовать данные по закономерностям изменения коллекторских свойств пород, химического состава пластовых вод и нефтей. Однако полученные данные интерпретируются, как правило, разобщенно, без учета того, что система порода – нефть – вода – единая и непрерывно взаимодействующая система и эту систему необходимо изучать комплексно, учитывая весь массив разнообразных характеристик. Следует отметить, что если изучение физических свойств пород (базовых данных по петрофизике) выполняется достаточно масштабно, то изучение двух других взаимодействующих объектов – нефти и воды – ограничивается изучением состава и, как правило, каждого объекта в отдельности.

На большую роль пластовой воды в изменении состава нефтей указывал еще С.В. Успенский [445]. Тем не менее до сих пор не выработана методика интерпретации сопоставления данных, скажем, по химическому составу нефти и воды по исследуемому продуктивному горизонту. В практике петрофизических лабораторий, за редким исключением, отсутствуют исследования самого информативного параметра взаимодействия указанной пары компонент – поверхностно-молекулярной характеристики конкретной нефти с пластовой водой. Замечено, что состав и свойства нефти, даже для одного продуктивного горизонта, чрезвычайно разнообразны. Свойства нефти в каждой скважине так же различаются между собой, как и коллекторские свойства и литология содержащих ее пород, и минеральный состав сопутствующих вод.

Известно, что нефть представляет собой сложный раствор неуглеводородных поверхностно-активных компонентов в смеси неполярных углеводородов. В зависимости от количественного содержания этих компонентов молекулярная природа нефти различна, что и обусловливает ее различие по полярности. К поверхностно-активным компонентам нефти относятся органические, свободные и связанные основания, сильные и слабые органические кислоты, фенолы, асфальтены и смолы, твердые парафины.

На начальном этапе исследований целесообразно измерять значение поверхностного натяжения σ нефтей на границе с дистиллированной водой, так как пластовая минерализованная вода сама содержит поверхностно-активные вещества. Величина σ является очень чувствительной физической характеристикой и требует выполнения измерений с большой точностью. Из существующих методов измерения σ метод измерения максимального давления капли (метод академика П.А. Ребиндера) является самым точным [188]. С помощью указанного метода можно получить воспроизводимые равновесные значения σ на границе двух фаз в атмосферных условиях.

С целью выявления особенностей поверхностно-молекулярных свойств нефтей Восточного Ставрополья было сопоставлено влияние температуры на величину σ различных по полярности жидкостей. Из рис. III.3 видно, что величина σ неполярной углеводородной жидкости (очищенный керосин) в интервале температур 15–65 °С инвариантна по отношению к температуре, тогда как зависимость $\sigma = f(t)$ других полярных жидкостей вогнута к оси температур. Получение инвариантности для неполярной жидкости подтверждает правильность измерений σ во всем диапазоне температур.

Существование зависимости $\sigma = f(t)$ для полярных жидкостей объясняется, как упоминалось выше, особым свойством термодинамического потенциала или полной поверхностной энергии

$$U = \sigma - T\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right), \qquad \text{(III.7)}$$

где T – абсолютная температура.

Величина $\partial\sigma/\partial T$ может быть больше, меньше или равна нулю. Из уравнения видно, что в зависимости от направления изменения $\partial\sigma/\partial T$ термодинамический потенциал U может уменьшаться или увеличиваться. Если $(\partial\sigma/\partial T)_p > 0$, то с ростом температуры величина U уменьшается и вся система приближается к более термодинамически устойчивому состоянию. Если $(\partial\sigma/\partial T)_p < 0$, то U увеличивается, а стабильность системы падает.

Уменьшение поверхностного натяжения σ полярных растворов по мере увеличения температуры свидетельствует о том, что в граничном слое повыша-

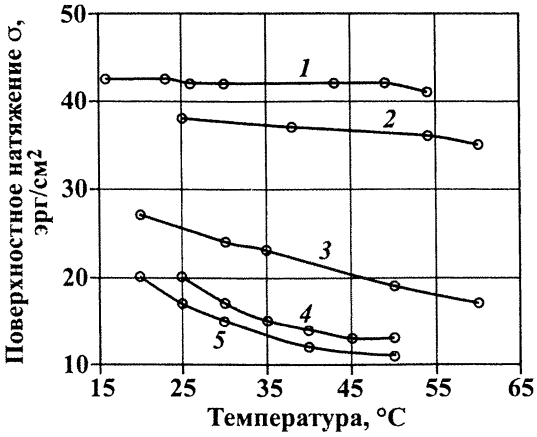


Рис. III.3. Зависимость поверхностного натяжения от температуры для жидкостей с различной полярностью:
1 – неполярный керосин; *2* – 5%-ный раствор асидола в керосине; *3* – 1%-ный раствор нефти (верхний мел, Подсолнечное, 17); *4* – 10%-ный раствор нефти (Подсолнечное, 17); *5* – нефть (верхний мел, Подсолнечное, 17)

ется концентрация поверхностно-активных веществ. Считая систему закрытой, потерей легких фракций и уменьшением объема системы можно пренебречь. Снижение σ объясняется разукрупнением под действием температуры отдельных комплексов молекул, освобождением полярных связей и ростом полярности всей системы.

Как видно из рис. III.3, вогнутость кривых $\sigma = f(t)$ увеличивается по мере роста полярности исходного раствора. Измеряя σ при разных T, можно найти

$$T\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right) = q, \qquad \text{(III.8)}$$

где q – скрытая теплота образования поверхности.

В зависимости от того, какое количество тепла поглощает система при образовании 1 см^2 поверхности при данной температуре, величина U имеет различные значения, характеризующие молекулярное состояние полярных компонентов в различных нефтях. Если кривая $\sigma = f(t)$ на определенном участке температур круто падает к оси абсцисс, т.е. абсолютное значение q увеличивается, то это означает, что за счет разукрупнения мицелл асфальтенов и смол образовывается большее число полярных молекул, стремящихся участвовать в образовании новой поверхности.

В качестве примера на рис. III.4 приведены кривые зависимости $\sigma = f(t)$ нефтей мезокайнозойских отложений Восточного Ставрополья. Наиболее вогнутыми являются кривые *3*, *4*, *5*, описывающие молекулярное состояние нефтей VIII и IX пластов нижнего мела и верхней юры. Кривая *2*, характеризующая нефть I пласта нижнего мела Мектебского месторождения, значительно отличается от других нефтей. Кривая *1*, характеризующая нефть верхнего мела также непохожа на остальные. Среднее содержание смол и асфальтенов (суммарное) и твердых парафинов по отложениям приведено в табл. III.1. Из табл. III.1 видно, что нефть VIII и IX пластов нижнего мела, а также верхней юры характеризуется большим содержанием парафинов, а нефть верхнего мела и I пласта нижнего мела – более высоким содержанием смол и асфальтенов. Функция $\sigma = f(t)$ значительно отличается фактически только для нефти I пласта нижнего мела Мектебского месторождения. Повышение температуры не привело к значительному изменению термодинамического потенциала (см. рис. III.4). Наиболее правильное объяснение этому следует искать, по-видимому, в

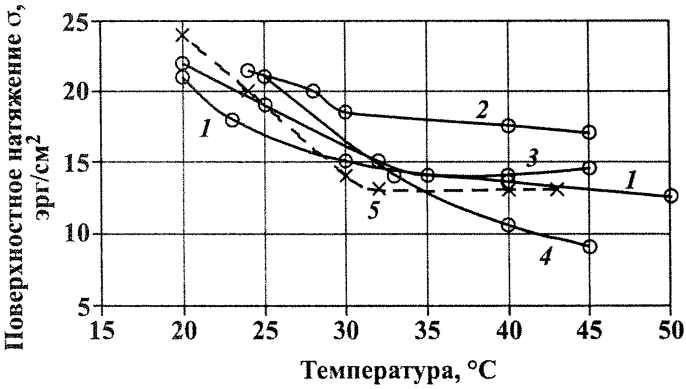


Рис. III.4. Зависимость поверхностного натяжения нефтей (на границе с дистиллированной водой) продуктивных пластов мезокайнозойских отложений Восточного Ставрополья от температуры:
1 – I пласт верхнего мела, Подсолнечное, 17; *2* – I пласт нижнего мела, Мектебское, 111; *3* – VIII пласт нижнего мела, Пушкарское, 3; *4* – IX пласт нижнего мела, Поварковское, 19; *5* – верхняя юра, Зимняя Ставка, 113

литолого-фациальных условиях верхне-альбских отложений, имеющих значительное отличие от других стратиграфических горизонтов.

Многие исследователи утверждают, что большая часть полярных составляющих в нефти находится в связанном состоянии, в частности, в мицеллах асфальтенов и смол. Это доказывается экспериментальными исследованиями с помощью ультрацентрифуги, а также изучением изотермы $\sigma = f(C)$, где C – концентрация нефти, содержащей поверхностно-активные вещества, в неполярном растворителе.

Исследования, проведенные с бензолом, послужили основанием для утверждения, что смолы и асфальтены в нефти находятся в агрегатно-мицеллярном состоянии.

Для коллоидных ПАВ, к которым относится нефть, кривая $\sigma = f(C)$ сначала резко падает (рис. III.5), а затем выполаживается, так как новое прибавление полярных примесей в неполярный растворитель (в данном случае очищенный керосин) практически не уменьшает σ. До $C = C_{кр}$, где $C_{кр}$ – критическая концентрация мицеллообразования, уменьшение σ связано с процессом постепенного образования адсорбционного слоя ориентированных молекул ПАВ на границе раздела углеводородный раствор – дистиллированная вода. При $C = C_{кр}$ молекулярная адсорбция поверхностно-активных веществ достигает максималь-

Таблица III.1

Содержание смол, асфальтенов и твердых парафинов в нефтях меловых и юрских отложений Мектебского месторождения Восточного Ставрополья

Отложения, пласт	Усредненные данные, %	
	Смолы + асфальтены	Твердые парафины
Верхний мел	13,02	7,33
Нижний мел, I пласт	11,24	6,30
Нижний мел, VIII пласт	4,22	20,20
Нижний мел, IX пласт	3,96	21,88
Верхняя юра	4,23	22,70

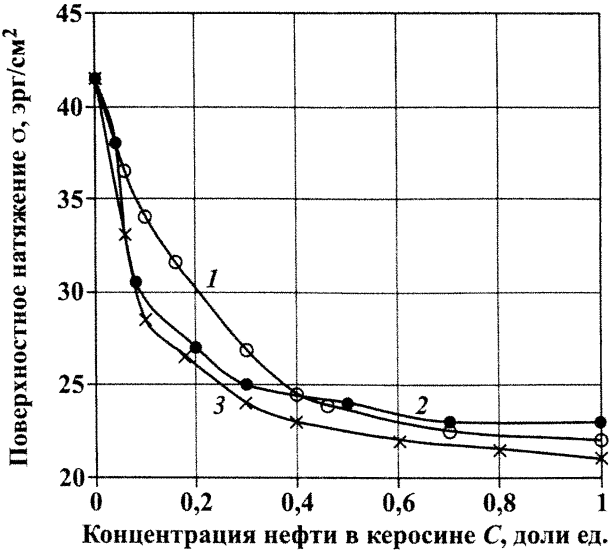


Рис. III.5. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации нефти в керосине:
1 – I пласт верхнего мела (Урожайная, 20); *2* – палеоген (Лесное, 22); *3* – I пласт нижнего мела (Мектейское, 11)

ного значения. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к мицеллообразованию. Рост мицелл продолжается до тех пор, пока не наступит определенная степень упорядочения отдельных молекул в мицеллярных агрегатах и не установятся их равновесные размеры.

Отношение наибольшего понижения σ к той наименьшей концентрации, при которой достигается это снижение и есть поверхностная активность исследуемой нефти.

На рис. III.5 в качестве примера приведены только три кривые $\sigma = f(C)$ для нефти хадума, верхнего мела и I пласта нижнего мела. Относительные значения поверхностной активности G, рассчитанные по этим кривым, оказались равными 26,5; 27,1 и 33,3, соответственно. Чем значительнее понижается σ и больше поверхностная активность нефти, тем сильнее она адсорбируется на границе раздела фаз. Большое значение G отвечает наибольшему содержанию свободных, т.е. неассоциированных полярных молекул.

При сравнении поведения функции $\sigma = f(C)$ для нефти установлено, что полярные компоненты нефти хадума менее ассоциированны, чем нефть I пласта нижнего мела. Этот результат экспериментальных исследований хорошо согласуется с величинами σ, измеренными для нефти мезокайнозойских отложений Восточного Ставрополья при температуре t = 22 °С. В табл. III.2 приведены пределы изменения σ нефтей ряда продуктивных отложений, залегающих на разных глубинах.

Так как и значения σ, и глубины оказались самыми разнообразными, то усреднять их в пределах одного стратиграфического горизонта было бы неправильно. Из табл. III.2 видно, что полярность нефти в общем несколько повышается по мере увеличения глубины залегания, но начиная с VIII пласта нижнего мела изменения σ становятся незначительными. Наиболее полярна, т.е. более ассоциирована, нефть I пласта нижнего мела на Белозерском, Лесном, Мектебском месторождениях.

Исходя из того, что система порода – вода – нефть взаимосвязана и физико-химически взаимообусловлена, изучение характера и степени взаимодействия этой связи имеет теоретическое и практическое значение при решении многих

Таблица III.2

Значения поверхностного натяжения ряда продуктивных отложений, залегающих на разных глубинах Восточного Ставрополья

Отложение, пласт, площадь, скважина	Интервал отбора керна, м	Поверхностное натяжение σ	
		Пределы изменения	Средние значения
Палеоген, хадум, Журавская, 60	2145–2160	29,9	29,9
Палеоген, хадум, Журавская, 80, 60	2198–2252	27,3–27,4 (2)	27,35
Палеоген, хадум, Лесная, 17, 22	2512–2631	24,3–25,3 (3)	24,7
Палеоген, хадум, Моздокская, Р-1	3638–3671	29,0	29,0
Верхний мел, маастрихт, Подсолнечная, 7, 9, 13	2546,5–2585	26,4–26,6 (3)	26,5
Верхний мел, маастрихт, Ачикулакская, 29	2597–2603	25,3	25,3
Верхний мел, маастрихт, Советская, 8, 9	3125–3163	26,8	26,8
Нижний мел, I пласт, Белозерская, 8	2725–2730	22,2	22,2
Нижний мел, I пласт, Подсолнечная, 13	2764,5–2775	25,4	25,4
Нижний мел, I пласт, Лесная, 15	2973–2980	23,1	23,1
Нижний мел, I пласт, Мектебская, 111	2902–2907	22,5	22,5
Нижний мел, I пласт, Курская, Р-8	3825–3835	22,3	22,3
Нижний мел, VIII пласт, Камышовая, 1	3010–3014	23,4	23,4
Нижний мел, VIII пласт, Подсолнечная, 10	3356–3361	24,1	24,1
Нижний мел, VIII пласт, Березнинская, 1	4523–4530	23,8	23,8
Нижний мел, IX пласт, Восточная, 16	3085,5–3096	22,7–24,9 (2)	23,8
Верхняя юра, Зимняя Ставка, 113; Русский Хутор Северный, 3	3211–3317	24,5–25,6 (2)	25,1
Верхняя юра, Марьинская, 7	3980	23,6	23,6
Нижняя юра, Зимняя Ставка, 87; Урожайненская, 33; Владимировская, 24	3410–3637	23,2–24,6 (3)	24,1

проблем нефтегазоносности. Поскольку постоянным спутником нефти является вода, то ее роль в изменении состава нефтей должна также учитываться.

В табл. III.3 приведены результаты экспериментальных исследований изменения количественного содержания смол и асфальтенов в нефти, контактирующей длительное время с пластовой водой. Из таблицы видно, что увеличилась и полярность нефти: величина σ изменилась от 23,7 до 20 эрг/см^2. Безусловно, в приведенных опытах степень и характер взаимодействия нефти с водой могли оказаться несколько преувеличенными, под влиянием других, трудно учитываемых факторов, отсутствующих в пластовых условиях. Однако сам факт существования определенного взаимодействия очевиден.

Химический состав нефти, как объекта в целом, так и отдельных ее фракций, изучен в настоящее время достаточно глубоко и всесоронне. Но многие аспекты генезиса асфальтосмолистых веществ все еще остаются неясными. В частности, не полностью ясен механизм их образования, как наиболее полярных составляющих нефти.

Таблица III.3

Изменение количества асфальтенов и смол и величины поверхностного натяжения после контакта нефти с пластовой водой (Величаевское месторождение, пласт I, нижний мел)

Показатель	Нефть свежая	Нефть после контакта с воздухом			Нефть после контакта с пластовой водой				
		Месяцы							
		1	2	3	1	2	3	16	20
Асфальтены, г/г	0,030	0,024	0,024	0,025	0.0316	0,0318	0,0337	0,0358	0,0363
Смолы, г/г	0,0742	0,0715	0,0715	0,072	0,0869	0,0910	–	0,0890	0,0890
σ, эрг/см^2	23,7	23,8	–	–	–	–	21,5	–	20,0

На основании экспериментальных данных термокаталитических исследований А.Ф. Добрянский [165] пришел к выводу, что разнообразный химический состав современной нефти является следствием необратимых превращений ее компоненотов в течение геологического времени. Причиной этих превращений является, в свою очередь, перераспределение свободных энергий молекул углеводородов. По мнению [165], в природе могло существовать единственно возможное направление процесса превращения нефти – от гетерогенных соединений и первичных смолистых веществ до метановых углеводородов и природного газа. Иначе говоря, превращение нефти в природе шло в сторону разукрупнения молекул и это разукрупнение является закономерным процессом самопроизвольного изменения уровней свободных энергий отдельных молекул.

Принятый порядок превращения нефти вынужденно «предполагает образование из сапропелитового материала в его различных формах состояния сперва высокомолекулярных и полициклизованных молекул, содержащих гетероатомы, затем превращение этих соединений в углеводороды» [165, с. 4]. В указанной работе не обсуждается механизм образования высокомолекулярных асфальтосмолистых компонентов нефти из исходного сапропелитового материала. Предполагается, по-видимому, что самый начальный этап образования нефти на ранней стадии превращения органического вещества в высокомолекулярные соединения является достаточно простым.

С другой стороны, высокие температуры (500–700 °С), требуемые для термического разложения нефти, свидетельствуют о том, что для разукрупнения молекул или для разрыва связи между углеродными атомами необходима энергия высокого потенциала. В то же время известно, что энергетический уровень молекул углеводородов, например, метанового ряда, не очень высок. Причем, наименьшей величиной свободной энергии обладает метан. По мере перехода к высшим членам ряда значение свободной энергии одного атома углерода закономерно возрастает, однако разница в этих величинах для низких членов сначала значительна, а потом уменьшается. Отсюда автор [165, с. 68–69] сделал очень важный вывод о том, что, по-видимому, «наращивание длины цепи становится таким же закономерным явлением, как и постепенное отщепление углеродных атомов, и что в очень большой цепеобразной молекуле энергетические взаимодействия по цепи локализуются на сравнительно коротких участках и не распространяются на всю молекулу». К сожалению, этот частный вывод не совсем согласуется с основным заключением автора о направлении процесса превращения нефти в сторону разукрупнения молекул.

В настоящее время считается доказанным, что молекулы асфальтенов в нефти находятся в ассоциированном состоянии и представляют собой частички

коллоидных размеров. Возникает вопрос: каковы сила и природа связи отдельных молекул или их ассоциаций в коллоидной мицелле асфальтенов? Очевидно, что на этот вопрос хотя бы частично можно ответить, воздействуя на энергетическое состояние мицелл асфальтенов в условиях одновременного влияния такого постоянного действующего фактора, как пластовая вода. Выше упоминалось (см. табл. III.3), что содержание асфальтенов и смол в метанонафтеновой, малосернистой, высокопарафинистой, смолистой нефти I пласта нижнего мела Величаевского месторождения увеличилось после контакта с пластовой водой; увеличилась и полярность нефти. Опыты показали, что углеводороды в течение геологического времени изменяли свой компонентный состав и величину свободной поверхностной энергии в сторону снижения последней.

Воздействовать на энергетическое состояние мицелл асфальтенов можно и другим способом. В наших опытах к нефти в различных концентрациях C добавлялся бензол. Сравнивались изотермы (t = 30 °C) свободной поверхностной энергии σ на границе с дистиллированной водой нефти Величаевского месторождения (I пласт нижнего мела):

1) свежей, пластовой нефти из пробоотборника;
2) свежей, деасфальтизированной по стандартной методике;
3) бывшей в контакте с воздухом 1 месяц;
4) бывшей в контакте с пластовой водой 2 месяца в закрытой емкости.

При добавлении бензола к свежей пластовой нефти кривая $\sigma = f(C)$ имеет минимум (рис. III.6, кривая *1*), что свидетельствует об увеличении полярности раствора за счет распада мицелл или ассоциаций асфальтенов, которые объединены, по-видимому, более слабыми внешними связями, и освобожением некоторой части полярных компонентов. Освобожденные полярные компоненты адсорбируются на границе с водой и снижают величину σ (левая ветвь кривой). При добавлении же нефти к бензолу, начиная от чистого бензола, (правая ветвь) σ также снижается за счет дополнительных активных веществ, вводимых с нефтью.

Затем из свежей пластовой нефти удалялись асфальтены. Изотерма σ деасфальтизированной нефти проходит несколько ниже, но также имеет минимум (кривая *2*). Однако практическое повторение формы кривой, полученной для свежей пластовой нефти указывает на то, что, по-видимому, деасфальтизация нефти была неполной: оставшаяся в растворе часть асфальтенов подверглась повторному воздействию бензола с освобождением новой порции полярных компонентов. Отсюда можно сделать вывод, что бензол разрушает только внешние, наиболее слабые связи и освобождает лишь часть полярных компонентов. Асфальтены – это сложный комплекс, состоящий из многоядерных соединений. Причем самые полярные ядра расположены в центре этого комлекса.

Изотерма σ нефти, стоявшей на воздухе в открытой емкости в течение 1 месяца, проходит значительно выше изотермы свежей нефти, что можно объяснить переходом асфальтенов в труднодиспергируемое состояние: раствор стал менее полярным.

Кривая *4* (см. рис. III.6) демонстрирует изменение состояния полярных компонентов нефти, находившейся в контакте с пластовой водой в течение двух месяцев. Полярность нефти несколько увеличилась за счет увеличения содержания смол и асфальтенов, что согласуется с данными табл. III.3.

Таким образом, проведенные опыты подтвердили, что при изменении компонентного состава нефти изменяется ее полярность. С помощью бензола оказалось возможным освободить часть полярных компонентов и повысить поляр-

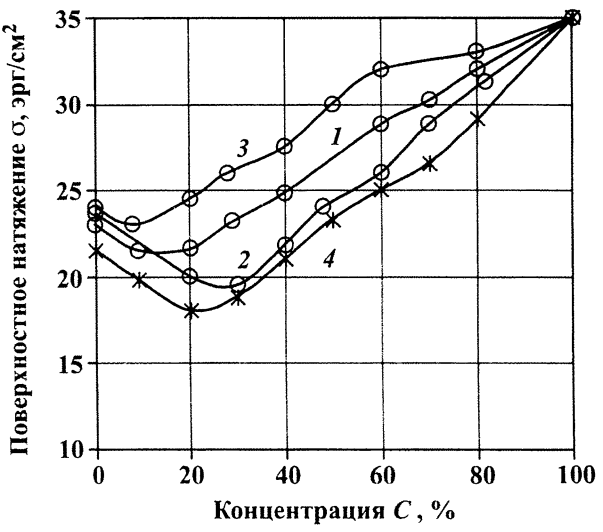


Рис. III.6. Зависимость поверхностного натяжения нефти на границе с водой от концентрации бензола в нефти.
Нефть: *1* – свежая; *2* – свежая, деасфальтированная; *3* – после контакта с воздухом 1 мес.; *4* – после контакта с пластовой водой 2 мес.

ность углеводородной смеси, что можно представить как отделение некоторых наружных молекул асфальтенов от их крупных ассоциаций.

Следовательно, обратный процесс – образование сложных молекулярных комплексов – асфальтенов, должен происходить в направлении уменьшения полярности первичных углеводородов или увеличения свободной поверхностной энергии на границе с водой, что могло бы быть достигнуто только за счет объединения отдельных углеводородных молекул полярными связями.

Полученные противоречивые, на первый взгляд, данные о направлении изменения свободной поверхностной энергии можно объяснить следующим образом: снижение σ, наблюдаемое в опытах с минерализованной водой, происходит за счет простого количественного увеличения содержания полярных компонентов – асфальтенов и смол; увеличение же σ, обнаруживаемое в опытах с бензолом, свидетельствует о существовании еще одного, промежуточного направления в процессе превращения нефти – уменьшении полярности асфальтенов и смол путем объединения отдельных молекул в более крупные ассоциации. В действительности же, оба эти процесса происходят одновременно. Причем первый, происходящий в направлении снижения σ, является главным, обеспечивающим основное направление процесса превращения нефти в сторону укрупнения простых молекул углеводородов и образования асфальтенов и смол. Этот процесс происходит в соответствии с основным физическим законом: стремлением любого вида энергии к минимуму. В ловушке, являющейся местоположением минимума энергии, свободная поверхностная энергия σ также должна стремиться к минимуму, что и получено в наших опытах с минерализованной водой.

Таким образом, на самой первой стадии образования нефти величина свободной поверхностной энергии должна быть относительно высокой, а это возможно, как известно, только на границе раздела вода – газообразное состояние исходного вещества. Однако, если бы эта система находилась в равновесном состоянии, то величина σ, какой бы она ни была высокой, не подвергалась бы изменению.

Третий компонент системы – это песчано-алевритоглинистая порода – явно должна была принимать участие в этом трехкомпонентном взаимодействии,

в основе которого лежит процесс адсорбции одних веществ и десорбции других, так как любое нарушение физико-химического равновесия устраняется именно этими процессами. Взаимодействие породы с водой обогащало последнюю поверхностно-активными веществами, которые в свою очередь способствовали увеличению концентрации полярных молекул в газе.

Разумеется, простое количественное увеличение концентрации полярных молекул было бы недостаточным для образования смол и асфальтенов, если бы отсутствовал энергетический источник – высокое пластовое (внутреннее) давление, при котором расстояние между отдельными молекулами становится небольшим и взаимодействие между отдельными полярными молекулами усиливается. Стремление и внутренней энергии к минимуму выразилось в объединении отдельных полярных молекул многообразными химическими связями в более крупные комплексы, в результате чего первоначальная полярность смеси уменьшалась, а σ на определенных участках этого общего процесса превращения нефти увеличивалась.

В связи с этим выводом можно, по-видимому, заключить, что материя (нефть) есть пойманная в ловушку энергия, поступившая в виде метана из недр Земли.

Безусловно, предложенное объяснение механизма образования асфальтосмолистых компонентов нефти является схематичным, но оно имеет право на существование и дает основание несколько изменить имеющиеся представления о направлении превращения нефти в природе.

Здесь рассмотрен только один физико-химический параметр системы порода – нефть – вода – свободная поверхностная энергия, показавший свою высокую информативность и полезность при интерпретации некоторых проблемных вопросов происхождения нефти. Мнение автора о механизме миграции нефти на далекие расстояния, изложенное в работах [110, 113], было основано на результатах исследования этого параметра, а также преимущественной способности к адсорбции асфальтенов и смол на поверхности горной породы.

§ 3. СМАЧИВАЕМОСТЬ

Простейшие представления о механизме адсорбции воды на поверхности твердого тела сводятся, как известно, к следующему. Молекулы водяного пара то сталкиваются с поверхностью твердого тела и остаются на ней некоторое время, то покидают ее, получив за счет соударений с движущимися атомами поверхности дополнительную энергию, достаточную для преодоления адсорбционных сил притяжения.

Если же молекула пара при соударении получила импульс в боковом направлении, то она и начнет двигаться в боковом направлении, не отрываясь от поверхности. Движение молекул воды вдоль раздела фаз представляет собой двумерное движение, т.е. растекание воды по поверхности или смачивание последней.

Процесс растекания воды по поверхности складывается из двух этапов: начинается с образования адсорбционной пленки с движущимися молекулами воды вдоль поверхности и заканчивается образованием пленки уже значительной толщины. Например, механизм растекания масла по поверхности воды вызван движением молекул масла вдоль поверхности воды, т.е. вдоль поверхности раздела двух жидкостей. Молекулы воды увлекают связанные с ними молекулы масла, которые, в свою очередь, увлекают большое количество других молекул

масла, связанных с ними когезионными силами. В результате по свободной поверхности воды довольно быстро растекается пленка масла значительной толщины. Примером действия процесса смачивания является поднятие воды в капиллярных трубках, капиллярная пропитка пористых сред и т.д.

Смачиваемость является главным фактором, контролирующим и регулирующим распределение жидкостей в пласте. Поэтому решение любой проблемы, связанной с подсчетом запасов, разработкой и формированием нефтяных месторождений, или, тем более, с анализом кернового материала, должно сопровождаться сведениями о характеристике смачиваемости поверхности нефтесодержащей породы.

В работе [613] смачиваемость определяется как «тенденция одной жидкости распространяться или прилипать к поверхности твердого тела в присутствии другой несмачивающей жидкости». В системе порода – нефть – вода определяется преимущество во взаимодействии, которое имеет порода по отношению к воде или нефти. Однако смачиваемость внутренней поверхности порового пространства нельзя принимать как индивидуальное свойство, так как оно гетерогенно в большей степени, чем гомогенно. В связи с этим обычно применяют термин «относительная смачиваемость», означающий, что данная жидкость имеет преимущество взаимодействовать с твердой поверхностью в присутствии другой жидкости. Если вода стремится вытеснить нефть из породы, то последняя может быть определена как преимущественно смачиваемая водой. Точно так же, если нефть стремится вытеснить воду, то порода преимущественно смачивается нефтью. Применение терминов «гидрофильная» или «гидрофобная» может быть оправдано, если порода полностью смачивается водой или нефтью, но в нефтяном пласте такие условия фактически исключены.

Если порода преимущественно смачивается водой, то последняя имеет тенденцию заполнять маленькие поры и каналы и контактировать с бóльшей частью поверхности породы. Точно также, если порода преимущественно смачивается нефтью, то последняя занимает маленькие поры и каналы, а вода располагается в центре больших пор. Однако, для удобства, чаще всего применяют термины «гидрофильная» и «гидрофобная» порода, при этом всегда имеется в виду, что такое понятие смачиваемости породы предполагает именно преимущество той или иной жидкости и не обязательно относится к жидкости, которая контактирует с породой в данное время.

Смачиваемость пластовой системы порода – нефть – вода может изменяться от сильно гидрофильной до сильно гидрофобной.

Кроме указанных типов различают нейтральную или промежуточную смачиваемость, если порода не проявляет особенно четкого предпочтения ни перед нефтью, ни перед водой. Во многих зарубежных работах часто пользуются понятием фракционной смачиваемости, при которой различные части площади поверхности по разному смачиваются водой или нефтью.

В настоящее время преобладает мнение, что нефтяной пласт должен быть преимущественно гидрофильным. Такое представление исходит от существующей миграционной теории формирования нефтяных залежей: нефть, мигрируя, вытеснила свободную воду, оставив в породе только связанную и капиллярноудержанную. Однако как в зарубежной, так и в отечественной практике освоения нефтяных месторождений известны отложения, породы которых оказались гидрофобными (глины баженовской свиты Западной Сибири; глины нижнемайкопских отложений Восточного Ставрополья и др.). В зарубежной практике было отмечено значительное число продуктивных пластов, которые характеризовались как сильно гидрофобные [591]. Из 37 исследованных месторождений

нефти 84 % пород оказались гидрофобными, 8 % – с нейтральной смачиваемостью и 8 % – гидрофильные. Гидрофобность пород была обусловлена битумным покрытием поверхности.

Месторождения нефти, приуроченные к карбонатным породам, квалифицируются в основном как гидрофобные.

Существует понятие смешанной смачиваемости, при которой гидрофобные участки поверхности образуют непрерывные пути, соединяющие большие поры. Малые же поры остаются гидрофильными и не содержат нефти. В связи с тем, что вся нефть в породе со смешанной смачиваемостью локализуется в больших гидрофобных порах, проницаемость для нефти даже при самых низких нефтенасыщенностях остается вполне измеримой величиной, а при заводнении такого пласта может быть достигнута самая низкая остаточная нефтенасыщенность.

Главное различие между смешанной и фракционной смачиваемостью состоит в том, что последняя не предполагает наличия ни специфического распределения гидрофобных участков, ни непрерывных гидрофобных путей. Смешанная смачиваемость могла образоваться следующим образом. При вторжении нефти в первоначально гидрофильный пласт, она вытесняет воду из больших пор, оставляя малые поры заполненными водой вследствие действия капиллярных сил. Благоприятные условия для образования смешанной смачиваемости появляются тогда, когда нефть взаимодействует с участками поверхности, представленной гидрофобным органическим материалом, и только при непосредственном контакте с нефтью. Тонкие слои связанной воды остаются на стенках пор и препятствуют контакту нефти с породой. Тем не менее, при определенных условиях эта пленка воды может разорваться и нефть войдет в контакт с породой.

Мерой смачивания жидкостями поверхности твердого тела является угол θ, образованный касательной к капле жидкости, нанесенной на поверхность твердого тела, в точках ее периметра и зависящий от поверхностных натяжений на разделе вода – нефть – твердое тело.

Таким образом, угол θ представляет собой косвенную характеристику молекулярного взаимодействия твердого тела с другими фазами. В связи с тем, что величина θ определяется лишь молекулярными свойствами поверхности твердого тела и соприкасающихся фаз, между ними существует связь, описываемая уравнением Юнга.

Выше указывалось, что поверхностное натяжение на границе между двумя конденсированными фазами характеризует различие сил взаимодействия между молекулами в каждой из контактирующих фаз: межфазное поверхностное натяжение тем больше, чем больше эти различия. Для фаз, имеющих сходные по природе силы взаимодействия между частицами каждой фазы, межфазное поверхностное натяжение в равновесных условиях должно быть сравнительно невелико. Следовательно, этим можно пользоваться для определения смачиваемости или даже для управления ею.

Поверхность лучше смачивается той жидкостью, которая обладает меньшей разностью полярностей, т.е. меньшей величиной поверхностного натяжения на их разделе.

Высокополярные жидкости, т.е. жидкости с высоким поверхностным натяжением, хуже смачивают твердую поверхность, чем жидкости малополярные, обладающие меньшим поверхностным натяжением. Так, малополярные масла смачивают на границе с воздухом все известные твердые поверхности. Если оказывается, что поверхность преимущественно смачивается водой, то эта поверхность тоже сильно полярна, так как полярная часть молекул поверхности

твердого тела образует наружный слой, способный реагировать с полярной частью молекул воды. Если же поверхность преимущественно смачивается нефтью, то это означает, что поверхность покрыта обращеными наружу углеводородными радикалами.

На сопоставлении различий между силами взаимодействия основан такой известный признак смачивания, как признак уравнивания полярностей [417], суть которого заключается в следующем.

Об интенсивности молекулярных взаимодействий у веществ с относительно низким поверхностным натяжением можно судить по их полярности. В качестве макроскопической меры полярности жидкости могут служить такие физические величины, как дипольный момент, диэлектрическая проницаемость, теплота испарения, поверхностное натяжение и др. И наоборот, если контактируют вещества с близкой полярностью, то межфазное поверхностное натяжение должно быть сравнительно невелико, и фиксируется хорошее смачивание. Этот признак смачивающего действия назван признаком уравнивания полярностей фаз.

Другими словами, вещество *C* может адсорбироваться на поверхности раздела жидких фаз *A* и *B*, если вещество *C* уменьшает разность полярностей на межфазной границе.

Признак уравнивания полярностей оказался очень важным в случае определения избирательного смачивания, когда с твердым телом соприкасаются две жидкости с сильно различающейся полярностью. Тогда, в соответствии с этим признаком, поверхность твердого тела лучше смачивается той жидкостью, по отношению к которой разность полярностей оказывается наименьшей.

Эффективность признака уравнивания полярностей подтверждена многими экспериментальными данными. Например, установлено, что гидрофильные твердые тела – это тела с меньшей разностью полярностей по отношению к воде, чем по отношению к неполярной жидкости. Именно поэтому твердые тела с гетерополярным типом связи (например, ионные кристаллы) гидрофильны (кварц, кальцит, силикаты и др.).

Напротив, у гидрофобных материалов разность полярностей по отношению к неполярной жидкости меньше, чем по отношению к воде. В гидрофобных твердых телах преобладают гомеополярные связи (графит, сера, органические вещества, полимеры, тефлон и др.).

В работе [417] показано, что характеристику смачиваемости поверхности твердого тела можно изменять с помощью соответствующих поверхностно-активных веществ (ПАВ). Однако влияние ПАВ на смачивание сильно зависит от природы поверхности твердого тела, что особенно четко видно в условиях избирательного смачивания. Примером избирательного смачивания может служить контакт твердого тела с полярной жидкостью (вода, водный раствор) и неполярной углеводородной жидкостью (масло).

Рассмотрим сначала механизм избирательного смачивания однородной гидрофильной поверхности. В соответствии с правилом уравнивания полярностей поверхностно-активное вещество адсорбируется на границе масло – твердое тело и масло – вода. Среди ПАВ имеются многие представители того класса органических веществ, молекулы которых имеют несимметричное дифильное строение, когда на одном конце молекулы находится гидроксильная (полярная) группа, а на другом – гидрофобная часть молекулы, образованная длинной углеводородной цепью, которая затрудняет растворение ПАВ в воде. Эти дифильные молекулы ПАВ, адсорбируясь на гидрофильной твердой поверхности, ориентируются своими углеводородными цепями в сторону масла, а полярными

группами в сторону подложки. По мере увеличения адсорбции ПАВ степень гидрофильности твердой поверхности будет постепенно уменьшаться, и при образовании насыщенного монослоя все молекулы ПАВ окажутся ориентированными в сторону жидкости углеводородными (гидрофобными) концами. В результате, до этого гидрофильная поверхность может стать гидрофобной.

Следует помнить, что при избирательной смачиваемости контактный угол θ отсчитывается в сторону более полярной жидкости и рассчитывается с помощью уравнения Юнга

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{тм} - \sigma_{тв}}{\sigma_{вм}}. \qquad (III.9)$$

Видно, что адсорбция ПАВ, обусловливая уменьшение величины поверхностного натяжения $\sigma_{тм}$, приводит к уменьшению $\cos\theta_0$; т.е. с увеличением концентрации ПАВ в масле равновесный контактный угол должен постепенно возрастать. Таким образом, для гидрофильной поверхности $d\theta_0/\partial C > 0$.

Так как ПАВ не адсорбируется на границе раздела вода – гидрофильная поверхность, то поверхностное натяжение $\sigma_{тв}$ не изменяется. В случае, если адсорбция ПАВ на границе твердое тело – масло достаточна для того, чтобы поверхностное натяжение $\sigma_{тм}$ снизилось до значения $\sigma_{тм} \le \sigma_{тв}$, то может произойти переход от положительного значения $\cos\theta_0$ к отрицательному, а твердая поверхность начнет лучше смачиваться маслом, чем водой, т.е. произойдет инверсия смачивания.

Таким образом, изменение характеристики смачиваемости под влиянием тех или иных факторов происходит вследствие адсорбции ориентированного слоя молекул, вызывающих изменение молекулярной природы поверхности. При полярной поверхности углеводородные молекулы адсорбируются полярными группами к поверхности, неполярными – наружу. Поверхность становится гидрофобизированной.

И, наоборот, если поверхность была неполярной, то в результате адсорбции углеводородными радикалами к поверхности последняя становится полярной (гидрофильной), покрываясь гидратированной оболочкой полярных групп. Тогда смачиваемость поверхности резко возрастает.

Неорганические составляющие горных пород могут рассматриваться как строго гидрофильные. Однако, если бы внутренняя поверхность нефтесодержащей породы была бы строго гидрофильна, то, по-видимому, не было бы проблемы нефтеотдачи. Полярные компоненты нефти (высокомолекулярные парафины, различные полярные компоненты, содержащие кислород, серу и азот), по-видимому, селективно адсорбируются в определенных центрах, превращая эти центры в гидрофобные.

Способность твердого тела смачиваться или не смачиваться определяется как поверхностной активностью адсорбируемого вещества, так и физико-химическим состоянием поверхности.

Например, водой смачиваются такие твердые поверхности, которые содержат атомы, способные притягивать молекулы воды в результате образования водородной связи.

В связи с тем, что величина θ определяется лишь молекулярными свойствами поверхности твердого тела и соприкасающихся фаз, можно установить связь контактного угла смачивания θ с поверхностным натяжением между твердым телом и жидкостью. Так, при нанесении капли жидкости на поверхность твердого тела образуются три смежные фазы с тремя поверхностями раздела

между ними: жидкость – газ, жидкость – твердое тело, твердое тело – газ. И все три фазы имеют общую границу раздела – периметр смачивания.

Каждая из трех поверхностей раздела обладает своей удельной свободной поверхностной энергией σ, значения которых значительно различаются между собой. Для расширения поверхности смачивания при постоянном давлении и температуре необходимо выполнить работу, т.е. затратить определенную энергию. Часть этой энергии и соответствует удельной свободной поверхностной энергии σ. Остальная часть представляет собой скрытую теплоту образования поверхности и равна количеству теплоты, которую нужно сообщить поверхности для поддержания постоянной температуры при ее изотермическом расширении.

Выше указывалось, что удельная полная поверхностная энергия U определяется уравнением Гиббса–Гельмгольца. Поглощение теплоты, происходящее при изотермическом расширении поверхности, объясняется тем, что молекулы должны двигаться к поверхности, преодолевая силы межмолекулярного притяжения, что приводит к уменьшению их скорости и, следовательно, к понижению температуры поверхностного слоя, происходящему при отсутствии притока теплоты извне.

Различают работу когезии, дающую представление о силе взаимодействия («сцепления») между молекулами данной жидкости, и работу адгезии («прилипания»), дающую представление о силе взаимодействия между молекулами двух различных фаз [196].

Работа когезии выполняется при соприкосновении двух однородных жидкостей. При этом исчезает поверхность их раздела и, следовательно, свободная энергия этой уже не существующей поверхности становится равной нулю. Иначе говоря, удельную работу когезии $W_к$ можно представить, как работу, необходимую для разрыва объема жидкости с поперечным сечением 1 см^2 на две части. Но так как при этом возникают две новые поверхности общей площадью 2 см^2, то работу когезии можно оценить путем удвоения свободной энергии, если слияние жидкости происходило на границе с газом [355]:

$$W_к = 2\sigma_{ж-г}. \qquad \text{(III.10)}$$

Работа адгезии – это работа, затрачиваемая на разделение двух различных фаз; это работа по преодолению сил их взаимного притяжения, действующих через поверхность раздела.

Работа адгезии определяется разностью свободных энергий поверхностей до и после образования межфазной границы раздела. Таким образом, работа адгезии $W_а$ равна сумме поверхностных натяжений обеих фаз на границе с воздухом за вычетом поверхностного натяжения на границе их раздела $\sigma_{т-ж}$ (уравнение Дюпре):

$$W_а = \sigma_{т-г} + \sigma_{ж-г} - \sigma_{т-ж}. \qquad \text{(III.11)}$$

Из уравнения (III.11) видно, что работа адгезии тем больше, чем больше поверхностное натяжение на границе каждой из фаз с газом и чем меньше поверхностное натяжение на границе раздела фаз. Действительно, чем меньше σ на межфазной границе раздела, т.е. меньше разность полярностей между ними, тем больше адгезия или тем больше силы взаимодействия между молекулами обеих фаз.

При изучении характеристики смачиваемости твердого тела жидкостью в работе [355] обосновывается целесообразность применения понятий когезии и

адгезии вместо понятия поверхностного натяжения. Целесообразность такой замены видна при количественном изучении степени смачиваемости твердого тела жидкостью.

Степень смачиваемости определяется отношением между адгезией жидкости к твердому телу и когезией самой жидкости.

Выше упоминалось, что соотношение сил, действующих на трехфазной границе раздела, описывается уравнением Юнга

$$\sigma_{т-г} = \sigma_{т-ж} + \sigma_{ж-г} \cdot \cos\theta, \qquad \text{(III.12)}$$

где θ – угол смачивания: при $\theta = 0^0$ – полное смачивание, при $\theta = 180°$ – полное несмачивание.

Из уравнения (III.12) теоретически можно определить степень смачивания поверхности:

$$\cos\ \theta = \frac{\sigma_{т-г} - \sigma_{т-ж}}{\sigma_{ж-г}} = B. \qquad \text{(III.13)}$$

При этом величина B изменяется в пределах от +1 (при $\theta = 0°$) до −1 (при $\theta = 180°$), т.е. уменьшается по мере увеличения угла θ.

Однако пользоваться этими соотношениями не представляется возможным, так как величины $\sigma_{т-г}$ и $\sigma_{т-ж}$ практически неизвестны.

Но если работу адгезии между твердой и жидкой фазой $W_{т-ж}$ выразить через условие равновесия межфазных натяжений, как это сделано в работе [355]:

$$W_{т-ж} = \sigma_{т-г} + \sigma_{ж-г} - \sigma_{т-ж}, \qquad \text{(III.14)}$$

и использовать уравнение Юнга, то величина $W_{т-ж}$ приобретает вид

$$W_{т-ж} = \sigma_{ж-г} \cdot (1 + \cos\theta). \qquad \text{(III.15)}$$

Отсюда:

$$\cos\ \theta = \frac{W_{т-ж}}{\sigma_{ж-г}} - 1. \qquad \text{(III.16)}$$

Учитывая, что $W_{т-ж} = 2\sigma_{ж-г}$, получаем, что

$$\cos\ \theta = 2\frac{W_{т-ж}}{W_{ж}} - 1. \qquad \text{(III.17)}$$

Таким образом, если $\theta = 0°$ ($\cos\theta = 1$), то $W_{т-ж} = W_{ж}$; если $\theta = 90°$ ($\cos\theta = 0$), то силы притяжения жидкости к поверхности твердого тела составляют половину сил сцепления молекул жидкости.

Из уравнения (III.15) также следует, что жидкости с низким поверхностным натяжением должны лучше смачивать поверхность твердого тела.

Замечено, что при нанесении капли жидкости на поверхность твердого тела контактный угол θ постепенно уменьшается до своего равновесного значения, т.е. затрачивается определенное время, в течение которого происходит полное или частичное удаление адсорбированной пленки газа и замена ее пленкой смачивающей жидкости. Явление замедления в достижении равновесного контактного угла называют *гистерезисом смачивания*.

Явление гистерезиса смачивания играет существенную роль во всех капиллярных процессах, так как оно прежде всего обусловлено адсорбцией, протекающей на поверхности твердого тела и изменяющей его поверхностную энергию $\sigma_{т-ж}$ и $\sigma_{т-г}$, а, следовательно, и смачиваемость.

§ 4. МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ СМАЧИВАЕМОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ГОРНЫХ ПОРОД

При изучении смачиваемости поверхности твердого тела применяют прямые и косвенные методы. Прямые методы дают количественную характеристику смачиваемости, косвенные – качественную. К прямым методам относятся: измерение контактного угла θ, метод Амотта и метод USBM – официальный метод США, утвержденный горным ведомством (United State Bureon of Mines), а также метод адсорбции воды на исследуемой твердой поверхности.

С помощью кривых капиллярных давлений, капиллярной пропитки, кривых относительных проницаемостей, метода ЯМР, адсорбции метиленового голубого и других можно получить качественную характеристику смачиваемости исследуемого объекта.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ СМАЧИВАЕМОСТИ

Метод измерения контактного угла θ

Этот метод считается лучшим методом в случае применения чистых жидкостей и искусственных кернов (чистой поверхности). Для измерения угла θ применяются различные способы: наклонная плоскость, цилиндр, подъем жидкости в капилляре, сидячего пузырька или капли и т.д. Почти все эти методы на практике применяются очень редко.

Сущность метода заключается в следующем. Исследуемый чистый минеральный кристалл в виде гладкой пластинки монтируется в специальную ячейку. Обычно применяются одна или две параллельные друг другу кварцевые или кальцитовые пластинки, которые призваны заменить чистую поверхность естественной горной породы. Ячейка заполняется минерализованной водой, лишенной кислорода и свободной от примесей. Капля нефти помещается между этими двумя пластинками так, чтобы она контактировала со значительной поверхностью. С целью установления равновесного состояния каплю нефти оставляют в таком положении в течение нескольких дней.

После того, как поверхность раздела нефть – кристалл достаточно «устареет», пластинки смещают параллельно друг другу так, чтобы капля нефти слегка сдвинулась, а минерализованная вода (рассол) переместилась над той частью поверхности пластинки, которая перед этим контактировала с нефтью. Угол контакта θ, измеренный таким образом, назван наступающим $\theta_{наст}$ углом. Для достижения равновесного значения $\theta_{наст}$ необходимо старение в течение не менее двух дней. Новая граница нефть – кристалл также должна «стареть» несколько дней, после чего капля нефти сдвигается в новое положение и измеряется еще одно значение $\theta_{наст}$.

Если нефть содержит естественные поверхностно-активные вещества, то по мере «старения» поверхности раздела нефть – кристалл значение $\theta_{наст}$ увеличи-

вается, достигая предельной величины, как только устанавливается адсорбционное равновесие. Но для достижения этой предельной величины требуются сотни, а иногда и тысячи часов контакта нефти с поверхностью.

При перемещении капли в обратном направлении образуется отступающий контактный угол $\theta_{отст}$. Замечено, что наступающий угол для воды может быть отступающим для нефти.

Разность ($\theta_{наст} - \theta_{отст}$) и есть гистерезис контактного угла; она может достигать 60°. Установлено [573], что существование гистерезиса угла θ обусловлено тремя причинами:

1) шероховатость поверхности;

2) физико-химическая неоднородность поверхности;

3) неподвижность поверхности на макромолекулярном уровне.

В связи с шероховатостью поверхности капля нефти может прикрепиться к участку, который не является горизонтальным. Тогда наблюдаемый угол контакта не будет равен действительному θ, измеренному на гладкой поверхности. Шероховатость поверхности обусловливает возникновение большого числа метастабильных состояний капли с различными θ. Такая поверхность в общем уменьшает кажущийся θ для гидрофильной поверхности и увеличивает его для гидрофобной.

Физико-химическая неоднородность поверхности, обусловленная различной адсорбционной способностью ее отдельных участков, также может вызывать значительный гистерезис θ.

Неподвижность поверхности может вызвать гистерезис θ вследствие, например, медленного перехода поверхностно-активных веществ с поверхности раздела твердое тело – жидкость в объем жидкости и изменения условий для установления равновесного состояния. Кроме того, некоторые нефти могут образовывать пленку на поверхности раздела нефть – вода.

Таким образом, при измерении θ способом сидящей капли всегда возникает вопрос, соответствует ли измеренное θ его действительному значению в пластовых условиях? Если на гладкой поверхности угол θ фиксирован, то на шероховатой, гетерогенной поверхности естественной горной породы создаются условия для изменения θ в широких пределах.

Тем не менее, этот метод считается одним из контрольных методов.

Метод Амотта

Сущность метода заключается в комбинировании способа самопроизвольной пропитки естественного керна смачивающей жидкостью и насильственного вытеснения из него несмачивающей жидкости. Определение смачиваемости методом Амотта состоит из четырех ступеней [502, 530]:

1) естественный образец породы донасыщается моделью пластовой воды, помещается в нефть, и измеряется объем воды, вытесненной самопроизвольной пропиткой нефти в течение 20 часов;

2) центрифугирование этого образца в нефти до достижения неуменьшающейся водонасыщенности, т.е. дальнейшее вытеснение воды из образца под действием внешней силы, и измерение общего количества вытесненной воды, включая объем, вытесненный при спонтанной пропитке;

3) нефтенасыщенный керн помещается в рассол (модель пластовой воды) и измеряется объем нефти, самопроизвольно вытесненной при пропитке воды в течение 20 часов;

4) центрифугирование керна в рассоле и измерение общего объема вытесненной нефти. Опыты выполняются на одном и том же образце породы.

Рассчитываются отдельно отношения величин:

$$\delta_н = V_{в\ сп} / V_{в\ общ}, \qquad (III.18)$$

где $V_{в\ сп}$ – объем воды, вытесненной нефтью при спонтанной пропитке; $V_{в\ общ}$ – общий объем воды, вытесненный нефтью как при пропитке, так и при центрифугировании.

Точно также:

$$\delta_в = V_{н\ сп} / V_{н\ общ}, \qquad (III.19)$$

где $V_{н\ сп}$ – объем нефти, вытесненной при спонтанной пропитке водой; $V_{н\ общ}$ – общий объем нефти, вытесненный водой как при пропитке, так и при центрифугировании.

Керны, преимущественно смачиваемые водой, имеют положительную величину $\delta_в$, а величина $\delta_н = 0$. Отношение $\delta_н$ («вытеснение водой») стремится к 1, и достигает ее по мере увеличения смачиваемости водой. Точно также, керны, преимущественно смачиваемые нефтью, имеют положительное значение $\delta_н$, а $\delta_в = 0$. Оказывается, однако, что оба отношения равны при нейтральной смачиваемости.

Исследователи [512], показав, что время пропитки (20 часов) недостаточно для процесса пропитки, предложили дополнение к методу Амотта, назвав его методом Амотта – Гарвея. Дополнение к методу Амотта состояло в том, что естественный, насыщенный рассолом образец породы, после спонтанной пропитки нефтью сначала центрифугируется в рассоле, а затем центрифугируется в нефти, добиваясь достижения неуменьшающейся водонасыщенности. Отношения $\delta_в$ и $\delta_н$ рассчитываются как и прежде, но кроме этого, рассчитывается еще и показатель Амотта – Гарвея

$$J = \delta_в - \delta_н = \frac{V_{н\ сп}}{V_{н\ общ}} - \frac{V_{в\ сп}}{V_{в\ общ}}. \qquad (III.20)$$

Оказалось, что этот комбинированный (из двух отношений) один показатель смачиваемости изменяется в пределах от +1 (полностью смачиваемый водой) до – 1 (полностью смачиваемый нефтью). В работе [530] установлено, что система гидрофильна, если $J \leq 1$; имеет промежуточную смачиваемость при $-0{,}3 < J < 0{,}3$; гидрофобна, если $-1 < J \leq -0{,}3$.

Авторы [606] модифицировали метод Амотта измерением скорости пропитки: образец подвешивался на тонкой нити в воде или нефти и взвешивался на электрических весах, изменения в весе фиксировались во времени.

Главным недостатком как метода Амотта, так и всех его модификаций, является их нечувствительность к смачиваемости, близкой к нейтральной. При $\theta = 60–120°$ спонтанной пропитки не происходит.

Метод USBM – стандартизированный метод США

Этим методом также определяется усредненная характеристика смачиваемости керна. Преимущество его состоит в том, что он чувствителен к нейтральной смачиваемости и требует всего нескольких дней для проведения измерений. Однако измерения могут быть произведены только на образцах цилиндрической формы.

Основная сущность метода состоит в сравнении величины работы, необходимой для того, чтобы одна жидкость вытеснила другую. Используется факт благоприятного изменения свободной энергии в случае вытеснения смачивающей жидкостью несмачивающей: работа, необходимая для того, чтобы смачивающая жидкость вытеснила несмачивающую, оказывается меньше работы, необходимой для вытеснения смачивающей жидкости несмачивающей. Уменьшение работы происходит за счет благоприятной роли самопроизвольной пропитки, как дополнительной полезной силы, способствующей вытеснению несмачивающей жидкости в первом случае.

Если же смачивающая жидкость вытесняется несмачивающей, то самопроизвольная пропитка несмачивающей жидкости отсутствует. Следовательно должна быть произведена бóльшая работа для достижения того же объема вытесненной смачивающей жидкости.

Метод предложен Дональдсоном [537, 538], а физика и термодинамика процессов обоснована в работе [604]. Было показано, что требуемая работа пропорциональна площади под кривой капиллярного давления $P_к$: если керн гидрофилен, то площадь под кривой $P_к$ (при капиллярном вытеснении нефти рассолом) меньше площади под кривой $P_к$ при вытеснении рассола нефтью. Действительно, если смачиваемость водой достаточно сильна, то вода должна самопроизвольно впитываться в керн, и площадь под кривой $P_к$ при вытеснении нефти рассолом будет очень небольшой.

Методика проведения опыта заключается в следующем. Насыщенный рассолом естественный неэкстрагированный образец цилиндрической формы сначала центрифугируется в нефти при высоких скоростях вращения ротора с целью достижения неуменьшающейся водонасыщенности.

Затем нефтенасыщенный таким же образом образец, содержащий неуменьшающуюся водонасыщенность, помещается в рассол и центрифугируется при различных скоростях вращения ротора до тех пор, пока, при нарастающем увеличении скорости вращения, не будет достигнута величина $P_к = -10$ psi ($-$ 70 кПа), где psi – pound square inch – фунт на квадратный дюйм.

Эта величина $P_к$ названа порогом дренирования рассола, способного вытеснить из керна нефть. По мере ступенчатого увеличения $P_к$ средняя насыщенность образца рассолом рассчитывается из объема вытесненной нефти. В качестве примера на рис. III.7 показана зависимость $P_к = f(K_{в\ ост})$ для гидрофильного необработанного керна, где кривая *1* представляет собой график зависимости $P_к$ от средней насыщенности рассолом. Затем керн помещается в нефть и снова центрифугируется, при этом рассол вытесняется нефтью.

Как и в первой половине опыта, величина $P_к$ и средняя насыщенность рассолом измеряются до тех пор, пока $P_к$ не достигает значения $P_к = +10$ psi (+70 кПа). Результаты вытеснения воды нефтью во второй раз наносятся на соответствующую кривую.

Показатели смачиваемости рассчитывают по формуле

$$W = \lg\left(\frac{A_1}{A_2}\right), \qquad \text{(III.21)}$$

где A_1 и A_2 – площади под кривыми вытеснения нефти и воды.

Если $W > 0$, то керн гидрофилен; при $W < 0$ – гидрофобен. Величина $W = 0$ свидетельствует о нейтральной смачиваемости. Чем больше абсолютная величина W, тем выше смачивающие способности жидкости. Из рис. III.7 вид-

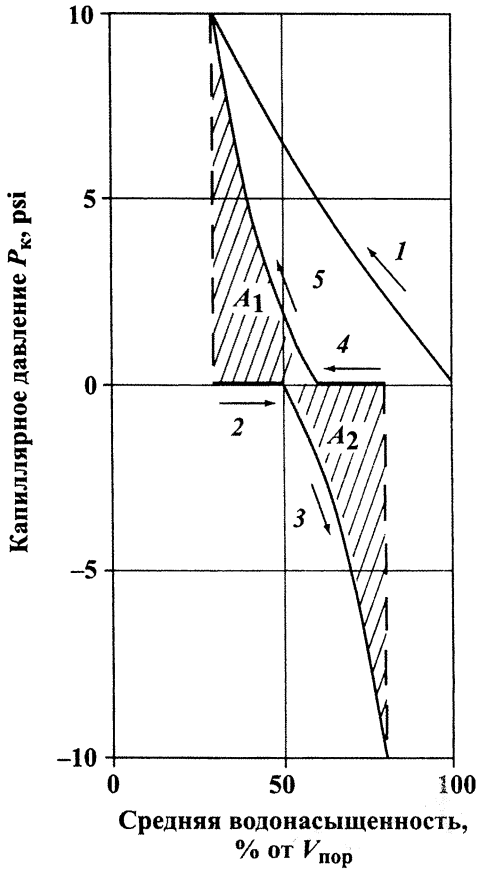


Рис. III.7. Схематическое изображение результатов определения смачиваемости керна комбинированным методом Амотта – USBM

но, что площадь под кривой A_1 (вытеснение нефтью) намного больше, чем площадь под кривой A_2 (вытеснение водой), индекс смачиваемости $W = 0{,}79$.

Комбинированный метод Амотта – USBM

Исследователи [634] модифицировали метод USBM, что позволило рассчитать показатели как по Амотту, так и по USBM. Опыт проводится в следующей пятиступенчатой последовательности:

1) насыщенный рассолом естественный образец породы помещают в нефть и центрифугированием достигают неснижаемой водонасыщенности (см. рис. III.7, кривая *1* – вытеснение рассола нефтью);

2) затем этот нефтенасыщенный керн помещают в рассол и определяют объем воды, спонтанно пропитавший образец (кривая *2*);

3) керн помещают в рассол и центрифугируют (вытеснение нефти рассолом, кривая *3*). Среднюю водонасыщенность образца определяют по количеству вытесненной нефти при каждом увеличивающемся $P_к$.

Полученные данные по 1-й, 2-й и 3-й ступенькам опыта используются для расчета площади под кривой внедрения рассола (A_2) согласно USBM – методу.

В конце 3-й ступеньки в образце остается только остаточная нефтенасыщенность. Далее подсчитывают отношение $\delta_в$, равное отношению объема нефти, вытесненной при спонтанной пропитке рассола, к общему объему, полученному при свободной пропитке и при центрифугировании.

4) образец помещают в нефть (кривая *4*) и измеряют объем спонтанно впитавшейся нефти.

5) образец помещают в нефть и центрифугируют до достижения неснижаемой водонасыщенности (кривая *5*); здесь данные по $P_к$ и средние водонасыщенности используют для расчета показателя смачиваемости по USBM, а отношение «вытеснения нефтью» $\delta_н$, равное отношению свободно впитанной нефти к ее общему объему, полученное при пропитке и центрифугировании, – показателя по Амотту.

Таким образом, этот комбинированный метод имеет два преимущества над стандартным USBM-методом:

1) подсчитывается индекс Амотта;

2) уточняются сведения об изменении насыщенности при $P_к = 0$.

Метод адсорбции

В работе [39] изложена методика определения смачиваемости поверхности углеводородсодержащих глинистых пород на примере листовато-плитчатых коллекторов нижнемайкопских отложений Восточного Ставрополья. Основной целью исследования было изучение лиофильности поверхности сложных глинистых коллекторов для оценки содержания свободных и физически связанных углеводородов в продуктивных отложениях [300].

Сложность коллекторов определяется, как известно, не только сложной структурой скелета, но, прежде всего, характером взамодействия его поверхности с водой. В нефтепромысловой практике это взаимодействие описывается характеристикой лиофильности, т.е. показателями как гидрофильности, так и гидрофобности поверхности.

Известно, например, что увеличение степени гидрофобности поверхности значительно осложняет представления о модели коллектора. Увеличение количественного содержания глинистого материала в породе также осложняет процессы, происходящие в пласте.

Примером такого особенно сложного коллектора как по структуре пустотного пространства и содержанию глинистого материала, так и по степени физико-химической неоднородности поверхности являются глинистые нефтесодержащие породы, относящиеся к коллекторам нового типа – баженитам. К этому же типу относятся глинистые коллекторы нижнемайкопских отложений Восточного Предкавказья, успешное изучение которых возможно только нетрадиционными методами.

Таким информативным методом оказался метод адсорбции воды, детально описанный в разделе III, гл. 1, § 2.

С целью изучения показателей смачиваемости глинистых коллекторов нижнего майкопа применялась следующая методика. Образцы пород 10–12 г измельчали до кусочков 3–5 мм и разделяли на две равные части. Одну часть экстрагировали в аппаратах Сокслета смесью растворителей (спиртобензол), другую – не экстрагировали. Сушкой при температуре 105 °С обе части доводили до постоянной массы в заранее откалиброванных по весу бюксах и ставили в эксикаторы, в которых находились насыщенные растворы солей, поддер-

живающие определенную относительную влажность. Строились изотермы и дифференциальные кривые адсорбции для каждого образца.

Для определения показателя смачиваемости поверхности естественной горной породы рекомендуется использовать участок изотермы адсорбции до первой точки перегиба a_1, фиксирующей завершение условного монослоя воды a_m. По углу наклона этого участка к оси абсцисс можно судить об интенсивности и направленности процесса: чем больше активных центров для адсорбции воды, тем круче начальный участок изотермы. И, наоборот, чем ближе он наклонен к оси абсцисс, тем меньше площадь поверхности, способная активно адсорбировать молекулы воды.

Долю общей поверхности, занятую молекулами воды в условном монослое при данной упругости пара, называют коэффициентом заполнения $\theta_в$. Примем занимаемую монослоем адсорбированных молекул воды на экстрагированной породе площадь $S_э = \theta_в$, тогда разность между $S_э$ и площадью, занимаемой условным монослоем воды на неэкстрагированном кусочке породы $S_{нэ}$, можно определить как коэффициент заполнения поверхности молекулами нефти $\theta_н$. Отношение $\theta_н/\theta_в$ названо коэффициентом гидрофобности поверхности $K_{фб}$:

$$K_{фб} = \theta_н / \theta_в. \qquad \text{(III.22)}$$

Очевидно, что чем больше это отклонение, тем большую долю площади поверхности занимают молекулы углеводородов.

Как указано в работе [423], рассматриваемые площади правомерно заменить измеряемыми в опытах объемными величинами адсорбции.

Величину адсорбции принято измерять в ммоль/г абсолютно сухой породы. При этом коэффициент гидрофобности поверхности естественных нефтесодержащих пород определяется отношением:

$$K_{фб} = \frac{a_э - a_{нэ}}{a_э},$$

где $a_э$ и $a_{нэ}$ – величины адсорбции на экстрагированной и неэкстрагированной поверхности соответственно, ммоль/г.

Многочисленные опыты, проведенные на глинистых коллекторах указанного выше типа, показали, что для всех без исключения образцов пород заполнение условного монослоя завершалось при относительной влажности $P/P_н = 0{,}33$ (рис. III.8).

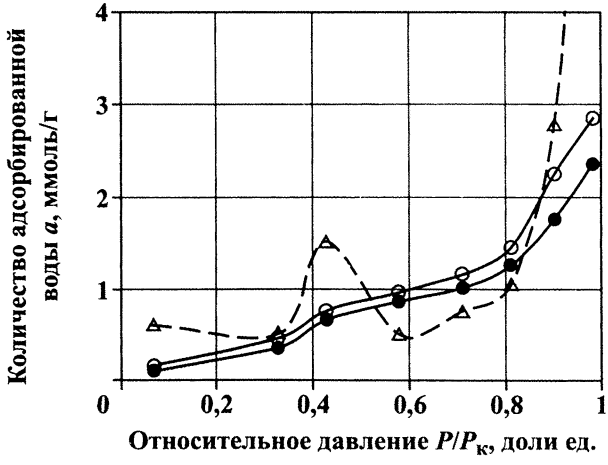


Рис. III.8. Изотермы и дифференциальная кривая адсорбции воды на образце глины тонкоплитчатой, почти листоватой (Прасковейское, скв. 8, нижний майкоп, $K_п$ = 13,2 %)

Таким образом, при проведении массовых исследований лиофильности поверхности отпала необходимость строить полные изотермы адсорбции. Оказалось вполне достаточным определять величину адсорбции воды на экстрагированном и неэкстрагированном образцах пород только при указанной величине упругости пара. Пробы экстрагированной и неэкстрагированной породы целесообразно ставить на исследование одновременно. Контролирование в изменении массы образцов в процессе опыта достаточно производить 1–2 раза в неделю. Исследования рекомендуется проводить на большом числе образцов пород, являющихся представительными как по разрезу, так и по площади залежи. Постепенное нарастание массы образца, на котором происходит адсорбция воды, свидетельствует о нормальном течении процесса. Этому способствует постоянный контроль за поддержанием температуры термостатирования (T = 25±0,2 °С). Момент заполнения условного монослоя фиксируется постоянной массой образца, который достаточно проконтролировать дважды.

Опыты показали, что величина $K_{фб}$ для изученных глинистых пород-коллекторов изменялась в пределах от 0,05 до 0,7, контролируя количественное содержание воды в мономолекулярном и полимолекулярном слоях.

Здесь уместно упомянуть о том, что приказом Министерства нефтяной промышленности СССР с 01.07.1985 г. был введен отраслевой стандарт «Метод определения смачиваемости углеводородсодержащих пород» (ОСТ 39-180–85), который был рекомендован для использования отечественными научно-производственными лабораториями [440, 441].

Учитывая вышесказанное относительно физической сущности явления смачиваемости и его роли во многих процессах движения жидкости в пласте, считаем необходимым сделать следующие замечания по сути указанного стандарта.

Известно, что основной трудностью постановки опытов по изучению смачиваемости породы в лабораторных условиях является сохранение естественной (пластовой) смачиваемости поверхности исследуемого образца.

Кроме того, известно, что наилучший способ сохранения пластовой смачиваемости – это отбор породы при бурении скважины с применением известково-битумного раствора, который считается непроникающим. Однако такое бурение производится крайне редко. Повсеместное же бурение скважин с применением бурового раствора на водной основе предопределяет в какой-то мере изменение характеристики смачиваемости поверхности. Тем не менее, то, что осталось на поверхности породы неизменным, необходимо сохранить; следовательно, исследование смачиваемости необходимо производить, не экстрагируя породу.

Таким образом,

1) экстрагировать образцы породы, как это рекомендовано в «стандарте» ни в коем случае недопустимо;

2) насыщение породы дистиллированной водой также не следовало бы рекомендовать, так как при взаимодействии с чистой водой нельзя исключить возможность нарушения скелета минеральной решетки глинистых минералов (например, у монтмориллонита);

3) определение объема капиллярной пропитки керосина путем погружения в него водонасыщенного образца не обеспечивает информацией о преимущественной смачиваемости поверхности, поскольку керосин одинаково хорошо смачивает как гидрофильную, так и гидрофобную поверхности;

4) последующее центрифугирование этого образца породы в среде керосина с целью вытеснения воды под действием приложенных внешних сил свиде-

тельствует только о том, что применяемые способы извлечения воды из образца (пропитка и центрифугирование) аналогичны методу Амотта, но без обязательных требований этого метода к проведению эксперимента.

По-нашему мнению, упомянутый стандарт необходимо существенно доработать и только после этого заново рассмотреть и продлить его действие в новой редакции.

Метод микрокалориметрии

К количественным методам определения смачиваемости нефтенасыщенных пород-коллекторов можно отнести микрокалориметрию, примененную в работе [436]. В основу метода положено измерение теплоты смачивания, обусловленной адгезионным взаимодействием на границе раздела жидкость – твердое тело, практически равной теплоте погружения всего тела в жидкость. При этом исчезает граница раздела твердое тело – газ и возникает граница раздела твердое тело – жидкость, а теплота смачивания $Q_{см}$ равна энтальпии погружения, которая в свою очередь равна разности между энтальпией поверхности твердого тела $H_т$ и энтальпией поверхности раздела твердое тело – жидкость $H_{т-ж}$:

$$Q_{см} = -H_{т-ж}^{погр} = H_т - H_{т-ж}. \qquad (III.23)$$

Так как при смачивании твердого тела внешняя работа практически не производится, изменение поверхностной энтальпии можно выразить через изменение поверхностной энергии:

$$Q_{см} = E_т - E_{т-ж}, \qquad (III.24)$$

где $E_т$ и $E_{т-ж}$ – полные удельные поверхностные энергии поверхностей раздела твердое тело – газ и твердое тело – жидкость.

Полная поверхностная энергия состоит из двух видов энергий:

$$E = \sigma - T\frac{\partial\sigma}{\partial T}, \qquad (III.25)$$

где σ – свободная поверхностная энергия (поверхностное натяжение); $T\,d\sigma/dT$ – связанная энергия.

Тогда

$$Q_{см} = \left(\sigma_т - \sigma_{т-ж}\right) - \frac{T \cdot d\left(\sigma_т - \sigma_{т-ж}\right)}{dT}. \qquad (III.26)$$

Если до смачивания твердое тело находилось в контакте с парами смачивающей жидкости, то оно обязательно будет покрыто слоем адсорбированных молекул пара, а количество теплоты, выделяющееся при погружении такого тела в жидкость будет определяться удельной поверхностной энергией этого тонкого слоя жидкости. В этом случае удельная теплота смачивания Q_0 равна полной удельной поверхностной энергии смачивающей жидкости:

$$Q_0 = \sigma_ж - T\frac{d\sigma_ж}{dT}, \qquad (III.27)$$

где $\sigma_ж$ – поверхностное натяжение смачивающей жидкости.

Определив теплоту смачивания калориметрически и используя известные значения $\sigma_ж$ и $T\, d\sigma_ж/dT$, можно вычислить удельную поверхность твердого тела по формулам

$$S = Q_{см} / Q_0, \tag{III.28}$$

$$S_{уд} = Q_{см} / Q_0 P, \tag{III.29}$$

где P – масса твердого тела.

В связи с тем, что теплота смачивания гидрофильной поверхности водой, как правило, больше теплоты смачивания органическими жидкостями, и, наоборот, для гидрофобных поверхностей теплота смачивания органическими жидкостями больше теплоты смачивания водой, эти соотношения рекомендовалось использовать для количественной характеристики смачиваемости:

$$Q_{см}^{вод} / Q_{см}^{орг} = \beta. \tag{III.30}$$

При $\beta > 1$ – поверхность гидрофильная, $\beta < 1$ – поверхность гидрофобная.

КАЧЕСТВЕННЫЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ СМАЧИВАЕМОСТИ

Метод пропитки

В зарубежной практике иногда используют метод пропитки. Нефтенасыщенный керн, содержащий неснижаемую водонасыщенность, помещают в рассол (или пластовую воду), находящийся в градуированном цилиндре, и измеряют объем и скорость самопроизвольно вытесненной нефти. Низкие скорости пропитки свидетельствуют о слабой гидрофильности керна. Если же вода не впитывается вообще, то керн считается или гидрофобным или характеризуется нейтральной смачиваемостью. Такой несмачиваемый водой керн промывается водой до остаточной нефтенасыщенности, после чего помещается в цилиндр, содержащий нефть. Затем цилиндр перевертывают «вверх дном» (градуировкой наоборот), измеряют объем и скорость вытесненной нефтью воды при пропитке нефтью. Если керн впитывает нефть, то он гидрофобен, если же не впитывает ни нефть, ни воду, то обладает нейтральной смачиваемостью. Если же впитывается и нефть, и вода, то керн обладает фракционной или смешанной смачиваемостью.

Недостаток метода состоит в том, что скорость пропитки зависит не только от смачиваемости, но и от относительной проницаемости, вязкости и поверхностного натяжения жидкостей, структуры пор и начальной нефтенасыщенности жидкостями [540].

Метод пропитки был использован в работе [109] при изучении смачиваемости пород нижнего мела Восточного Ставрополья с целью выявления эффективности применения заводнения. При использовании метода пропитки можно измерять так называемый относительный усредненный угол избирательного смачивания, т.е. метод пропитки, таким образом, переходит в разряд полуколичественных методов.

Для учета влияния физических свойств породы и жидкостей экспериментальные данные пропитки анализируют, сравнивая поведение образца породы неизвестной смачиваемости с известной смачиваемостью этого же образца, для

чего исследуемый образец породы очищается (прокаливается при высокой температуре), а затем при насыщении соответствующими жидкостями делается преимущественно смачиваемым водой или нефтью.

Для получения пропитки в пористой среде обычно пользуются уравнением (см. [89])

$$l^2 + \frac{2l_0 \cdot \mu}{\mu - \mu_2} \cdot l = \frac{\sigma \cdot \cos\theta}{2(\mu - \mu_1)} \cdot \alpha \cdot r \cdot t, \qquad \text{(III.31)}$$

где μ и μ_1 – вязкость вытесняющей и вытесняемой жидкости, соответственно; l_0 – общая длина пористой среды; l – длина пористой среды, смоченной вытесняющей жидкостью, к моменту времени t; σ – межфазное поверхностное натяжение жидкостей; θ – относительный усредненный угол избирательного смачивания; r – средний радиус пор; α – коэффициент, учитывающий отклонения процесса пропитки реальных образцов пород от пропитки в капилляре.

При определении смачиваемости пород Ш.К. Гиматудинов рекомендовал применять метод двойного опыта, сущность которого заключается в следующем. Угол смачивания θ можно приблизительно принять равным нулю при пропитке чистыми углеводородными жидкостями образцов, проэкстрагированных бензолом или толуолом. Считается, что нефтесодержащие образцы пород не утрачивают при такой экстракции своих гидрофобных свойств. Результаты этого опыта позволяют оценить неизвестную величину $\alpha \cdot r$. Затем проводится второй основной опыт по капиллярному вытеснению нефти из того же образца водой, смачивающие свойства которой необходимо определить.

В процессе пропитки образца исследуемой жидкостью строят график зависимости $l = f(t)$. О смачивающих свойствах можно судить по скорости капиллярного проникновения жидкости в образец в начальный момент времени. Скорость капиллярной пропитки образца жидкостью определяют по углу наклона касательной к кривой $l = f(t)$ в начальный момент времени:

$$V_{t\to 0} = \Delta l/\Delta t, \qquad \text{(III.32)}$$

где l – длина смачиваемого слоя к моменту времени t.

Продифференцировав уравнение пропитки (III.31) для обоих опытов при условии $t \to 0$ и принимая угол избирательного смачивания для первого опыта $\cos\theta = 1$, получим:

$$\cos\theta = \frac{V''_{t\to 0} \cdot l''_0 \cdot \mu'' \cdot \sigma'}{V'_{t\to 0} \cdot l'_0 \cdot \mu' \cdot \sigma''}, \qquad \text{(III.33)}$$

где V_0 , l_0, μ, σ – начальные скорость пропитывания, длина образца, вязкости вытесняемых жидкостей и поверхностное натяжение в первом и втором опытах.

Для получения более надежных данных о величине относительного угла избирательного смачивания исследуемых пород в качестве первого опыта для каждого образца в разных случаях рекомендуется изучить:

1) пропитку водой сухих, предварительно прокаленных образцов, принимаемых за строго гидрофильные;

2) пропитку водой насыщенных неполярными углеводородными жидкостями (очищенный керосин) прокаленных образцов;

3) пропитку толуолом проэкстрагированных и предположительно не утративших свои гидрофобные свойства нефтесодержащих пород.

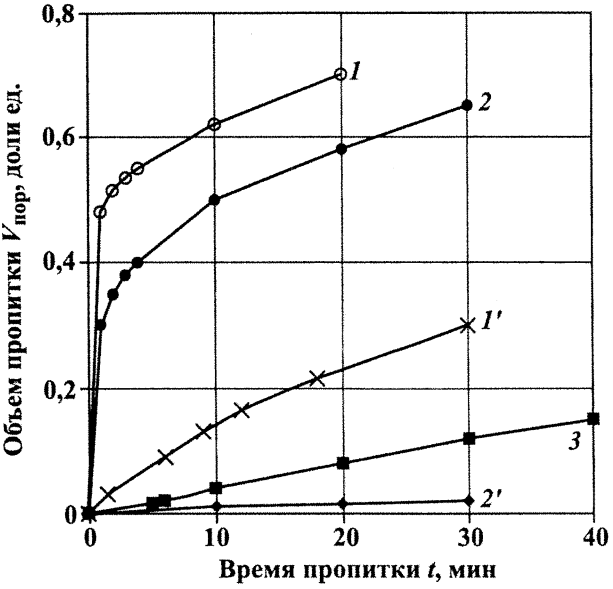


Рис. III.9. Зависимость объема пропитки от времени, образец № 1 – песчаник нефтяной:
1 – пропитка толуолом до прокаливания; *2* – пропитка водой до прокаливания; *1'* – самопроизвольное вытеснение керосина водой (после прокаливания); *2'* – самопроизвольное вытеснение нефти водой (после прокаливания) с остаточной водонасыщенностью $K_{о\,в}$ = 26,4 % от $V_{пор}$; *3* – вытеснение нефти водой, $K_{о\,в}$ = 37,1 % от $V_{пор}$

В качестве второго опыта во всех случаях следует применять пропитку дистиллированной водой нефтенасыщенного образца, содержащего начальную водонасыщенность, или без нее.

Пластовую воду оказалось возможным заменить дистиллированной водой, что исключило отмывку от солей при многократном испытании образца, тем более, что скорость пропитки сухих образцов как для пластовой, так и для дистиллированной воды оказалась одинаковой.

Скорость пропитки изучали на модифицированном приборе Волковой [76]. Объем пропитки определяли на горизонтально установленной и прокалиброванной капиллярной трубке. Время измеряли секундомером. Начало отсчета должно совпадать с началом пропитки.

В качестве примера приведены результаты определения относительного угла избирательного смачивания. Опыты проведены на следующих образцах пород:

1) старые, запарафинированные более 2 лет назад, плохо сохраненные;

2) свежие, специально отобранные и хорошо сохраненные в пластовой воде;

3) многократно экстрагированные разными растворителями.

Старые образцы содержали некоторое количество тяжелых фракций нефти, что послужило основанием считать их гидрофобизированными. При пропитке толуолом они будут иметь cos θ = 1 (первый опыт); пропитку водой освобожденных от парафиновой оболочки образцов считали вторым опытом.

На рис. III.9 и III.10 приведены примеры пропитки дистиллированной водой, а затем толуолом старых образцов песчаников. Ниже дан пример расчета относительного угла избирательного смачивания для образца № 1.

Дано: поверхностное натяжение толуола на границе с воздухом σ' = = 28,53 эрг/см^2; поверхностное натяжение воды на границе с воздухом σ'' = = 72 эрг/см^2; V' и V'' – объем пропитки в первом и втором опытах в начальный момент времени t = 1 мин. Тогда согласно формуле (III.33) и рис. III.9

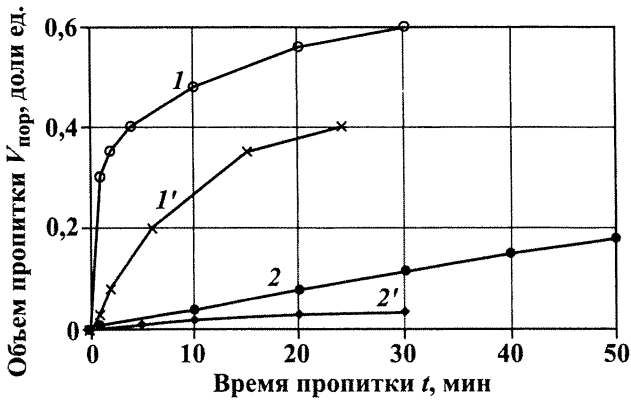


Рис. III.10. Зависимость объема пропитки от времени, образец № 2 – песчаник нефтяной:
1 – пропитка толуолом; *2* – пропитка водой до прокаливания; *1'* – пропитка водой керосинонасыщенного образца; *2'* – пропитка водой нефтенасыщенного образца с $K_{о\,в}$ = 24,7 %

$$\cos\theta'' = \frac{V'' \cdot \mu'' \cdot \sigma'}{V' \cdot \mu' \cdot \sigma''} = \frac{0,33 \cdot 0,018 \cdot 28,53}{0,48 \cdot 0,018 \cdot 72} = \frac{9,41}{34,6} = 0,271. \qquad \text{(III.34)}$$

Таким образом $\theta'' = 74°$.

Для сравнения произведен расчет угла θ к моменту времени t = 5 мин:

$$\cos\theta = \frac{0,41 \cdot 28,53}{0,56 \cdot 72} = \frac{11,7}{40,6} = 0,29, \qquad \text{(III.35)}$$

т.е. $\theta'' = 73°$.

В табл. III.4 приведены результаты определения угла θ до и после прокаливания образцов при 400 °С в течение 6 часов. Видно, что образцы пород до прокаливания в основном сохранили поверхность преимущественно нейтральной смачиваемости с относительным углом θ = 73–88°. Однако можно считать, что большая часть поверхности оставалась преимущественно смачиваемой водой.

Подобные же результаты получены и при изучении пропитки свежих образцов, т.е. угол избирательной смачиваемости изменялся почти в тех же пределах: θ = 83–88°. Опыты показали также, что по мере увеличения водонасыщенности $K_{о\,в}$ породы угол θ уменьшается (см. θ_1, θ_2, θ_3 в табл. III.4).

Таблица III.4

Результаты определения относительного угла избирательного смачивания θ на старых нефтяных образцах до и после прокаливания

Номер образца	$K_{пр}$, 10^{-3} мкм^2	$K_{п\,о}$, %	θ, до прокаливания	θ, после прокаливания					
				Метод двойного опыта: 1-й опыт – вытеснение керосина водой 2-й опыт – вытеснение нефти водой					
				$K_{о\,в1}$, %	θ_1	$K_{о\,в2}$, %	θ_2	$K_{о\,в3}$, %	θ_3
1*	162	24,4	73°30'	23,5	83°	26,4	65°20'	37,1	33°
2*	264	25,0	82°40'	24,7	78°	49,6	51°	13,9	84°
3*	305	22,1	86°	13,0	80°25'	43,5	56°	–	–
4*	389	16,9	77°30'	23,6	70°	–	–	–	–
5**	82	27,2	88°	32,9	8°4	–	–	–	–

*Прокаливались при 400 °С 6 часов.
**Не прокаливался, образец после экстракции и сушки.

Безусловно, применение метода пропитки, в основе которого лежит использование двойного опыта и получение величины относительного угла избирательного смачивания, не может претендовать на уровень стандартного метода. Тем не менее, для определения качественной характеристики смачиваемости поверхности нефтесодержащих пород, как показал опыт работы, этот метод вполне пригоден, и, главное, достаточно прост при выполнении измерений.

Используя тот факт, что влияние смачиваемости поверхности горных пород особенно полно проявляется в капиллярных процессах, авторы [171] также применили метод капиллярной пропитки, в основе которого было предположение о существовании взаимодействия активных компонентов нефти с твердой поверхностью даже в том случае, если поверхность уже смочена водой.

В таких условиях поверхностно-активные компоненты нефти адсорбируются либо на границе углеводородная фаза – вода, либо на активных для нефти центрах поверхности. Количество же воды в поровом пространстве обусловливает толщину водной пленки на твердой поверхности, и при недостаточном количестве воды начинается борьба за стягивание воды в капилляры и со стремлением твердой поверхности сохранить адсорбированную пленку воды. Конкуренция указанных сил является одним из факторов, предопределяющих количество гидрофобизированных участков в пористой среде, а также характер распределения начальной водонасыщенности.

В исследованиях [171] также применялся метод двойного опыта и подсчитывался безразмерный параметр π, который, как было показано в более ранних работах этого автора, хорошо описывает «нефтеотдачу» при капиллярной пропитке:

$$\pi = \frac{t \cdot \sigma_{12} \cdot \cos\theta \cdot (K/m)}{\mu_н \cdot l^2}, \qquad \text{(III.36)}$$

где t – время от начала процесса капиллярного вытеснения; σ_{12} – поверхностное натяжение на границе вода – нефть; θ – контактный угол; K – проницаемость; m – пористость; $\mu_н$ – вязкость нефти; l – длина модели.

Введением ПАВ изменялась характеристика смачиваемости поверхности. Опыты показали, что увеличение содержания начальной водонасыщенности увеличивает гидрофильность пористой среды.

Можно упомянуть работу [104], в которой рекомендуется определять угол θ по формуле

$$\theta = \arccos\left[\frac{\sqrt{3}}{3} \cdot \ln\frac{S_{в\ ост}}{S_{н\ ост}}\right], \qquad \text{(III.37)}$$

где $S_{в\ ост}$ и $S_{н\ ост}$ – остаточные водо- и нефтенасыщенности, определяемые опытным путем.

В этой методике четко не улавливается физическая сущность рассуждений, приведших к выводу этой формулы. Кроме того, для учета оценки угла θ требуется экспериментальное определение $S_{в\ ост}$ и $S_{н\ ост}$, что в свою очередь требует и обеспечения выполнения этих опытов, и недопущения методических неточностей, неизбежных при определении указанных величин.

В связи с тем, что при использовании двойного опыта из подсчетной формулы исключается возможность определения радиуса пор, в работе [400],

ние, связывающее высоту и скорость подъема жидкости, выведено из формулы Дарси.

Следует отметить, что предложенное усовершенствование не лишено физического смысла. Однако без применения эталонной жидкости не обошлось и здесь; и процедура проведения опыта довольно сложна.

В работе [218] предложен полуколичественный метод определения смачиваемости воздушно-пористых материалов, характеризующийся экспрессностью, надежностью и воспроизводимостью результатов. Использовано классическое уравнение Дюпре – Лапласа для контактного угла на границе трех фаз:

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{т-г} - \sigma_{т-ж}}{\sigma_{ж-г}}. \qquad \text{(III.38)}$$

В опытах используется известная ситуация, возникающая при контакте дистиллированной воды с твердой поверхностью пористой среды: вода будет капиллярно впитываться при угле смачивания $\theta < 90°$, а при $\theta > 90°$ капля сохранит свою форму, не растекаясь.

Если же вместо дистиллированной воды, которая обеспечивает определенные сведения об угле смачивания, взять каплю жидкости с большим поверхностным натяжением на границе с воздухом, то угол θ увеличится, и наоборот, при контакте с жидкостью с меньшим $\sigma_{ж-г}$ – угол θ уменьшится.

Таким образом, одна и та же поверхность смачивается одной группой жидкостей и не смачивается другой. Тогда граничное значение величины σ группы смачивающих (или несмачивающих) жидкостей может быть использовано в качестве информативного параметра характеристики смачиваемости поверхности. Это граничное значение устанавливается следующим образом. Известно, что при полном смачивании $\theta \approx 0$, и тогда, согласно (III.38), $\sigma_{т-г} \approx \approx \sigma_{ж-г} >> \sigma_{т-ж}$. Аналогично, при полном несмачивании $\sigma_{ж-г} \approx \sigma_{т-ж} >> \sigma_{т-г}$. Отсюда видно, что для всех значений контактного угла ($\theta \neq 0$) должно выполняться условие: $\sigma_{ж-г} > \sigma_{т-г}$. При этом, как известно, увеличение значений σ связано с увеличением разницы в поверхностных натяжениях твердого тела и жидкости на границе с воздухом. В этих условиях применимо правило Антонова, согласно которому поверхностное натяжение на границе двух несмешивающихся жидкостей равно разности их поверхностных натяжений на границе с воздухом.

Если это правило обобщить и на случаи границ раздела жидкость – твердое тело, то появляется возможность выразить контактный угол только через поверхностное натяжение твердого тела и жидкости на границе с воздухом. Тогда уравнение (III.38) приобретает следующий вид:

$$\cos\theta = \frac{2\sigma_{т-г}}{\sigma_{ж-г}} - 1. \qquad \text{(III.39)}$$

Делается вывод, что воздушно-сухая твердая поверхность с определенной величиной $\sigma_{т-г}$ будет смачиваться жидкостью с $\sigma_{ж-г}$ больше определенного значения и, наоборот, не будет смачиваться жидкостью с $\sigma_{ж-г}$ меньшим определенного значения. В зависимости от того, при каком значении $\sigma_{ж-г}$ приостанавливается капиллярная пропитка, определяется смачиваемость твердой поверхности. Если $\sigma_{ж-г} > 72$ эрг/см^2 – поверхность гидрофильная, если $\sigma_{ж-г} < 72$ эрг/см^2 – поверхность гидрофобная.

Применяя набор различных жидкостей можно получить степенную полуколичественную оценку смачиваемости. Например, если взять дистиллированную воду ($\sigma_{ж-г}$ = 72 эрг/см^2), раствор этилового спирта в воде с определенной концентрацией ($\sigma_{ж-г}$ = 50 эрг/см^2) и водный раствор K_2CO_3 ($\sigma_{ж-г}$ = 94 эрг/см^2). Этим набором осуществляется четырехстепенная оценка смачиваемости. При следующей последовательности опыта:

1) капля жидкости с $\sigma_{ж-г}$ = 94 эрг/см^2 капиллярно всасывается – поверхность сильно гидрофильная;

2) капля жидкости с $\sigma_{ж-г}$ = 72 эрг/см^2 всасывается, но капля с $\sigma_{ж-г}$ = = 94 эрг/см^2 не всасывается – поверхность гидрофильна, но в меньшей степени;

3) капля жидкости с $\sigma_{ж-г}$ = 50 эрг/см^2 всасывается, но с $\sigma_{ж-г}$ = 72 эрг/см^2 не всасывается – поверхность гидрофобная;

4) капля жидкости с $\sigma_{ж-г}$ = 50 эрг/см^2 не всасывается – поверхность сильно гидрофобная.

Таким образом, выделены две степени гидрофильности и гидрофобности, разграничиваемые жидкостью с $\sigma_{ж-г}$ = 94 эрг/см^2; сопоставимость с другими методами удовлетворительная.

Несомненное достоинство метода – экспрессность и простота при выполнении анализа. Недостаток, по мнению автора методики, невозможность быстро оценить степень смачиваемости у пород, содержащих серу, сульфиды, тальк и др.

К действительным недостаткам метода относится не принятая в физике степенная оценка физической характеристики: «сильно» или «слабо». Тем не менее, этот метод имеет явное преимущество по сравнению, скажем, с методом двойного опыта.

Авторы [597] выполнили оригинальную работу по измерению контактного угла θ на границе нефти с водой внутри самого порового пространства естественного образца породы, содержащего связанную воду и остаточную нефть, а также зафиксировали визуально распределение жидкостей в индивидуальной поре. Суть метода – использование различающейся флюоресцентной окраски различных жидкостей, застывших в порах, и изучение их в тонких срезах. В качестве вытесняющей нефть жидкости применялся стеарин мономерный.

Сравнительно недавно предложен совершенно новый, быстрый и относительно простой метод определения смачиваемости пород – измерение релаксации ядерно-магнитного резонанса (ЯМР). Измерялось время продольной релаксации в лабораторной системе координат и время продольной релаксации во вращающейся системе координат. Показано, что при отсутствии магнитных примесей на исследуемых поверхностях как H_2O, так и $Д_2O$ имеют более короткие времена релаксации в гидрофильных пористых средах, чем в гидрофобных. Полученные результаты сопоставлялись с другими методами (методом Амотта и USBM), получено хорошее согласие [566].

Автор работы [328] относит предложенный метод оценки характеристики смачиваемости пород-коллекторов к количественным, хотя по объективным признакам его необходимо отнести к категории качественных. В основе методики лежит «исследование механизма капиллярного вытеснения полярно противоположных фаз (воды и керосина)». Изучение механизма капиллярного вытеснения основывалось на следующих представлениях: «если порода одинаково смачивается и водой и керосином, то кривые капиллярного вытеснения воды и нефти (керосина) должны совпадать во всем диапазоне изменения размеров пор. В противном случае кривые капиллярного вытеснения воды и нефти должны отклоняться относительно друг друга в ту или иную сторону, и по сте-

пени относительного отклонения насыщения породы водой или нефтью можно количественно оценить краевые углы смачиваемости». Сопоставлялись кривые давления вытеснения, определенные центрифугированием, и кривые капиллярного давления, измеренные на капилляриметре. Отмечено, что гидрофильные породы при одинаковых давлениях вытеснения «водную» фазу удерживают сильнее, чем «нефтяную», а гидрофобные – наоборот.

В связи с тем, что, к сожалению, детали значений краевого угла смачивания на конкретных примерах опытных данных не приведены, от практических рекомендаций приходится воздержаться.

§ 5. УДЕЛЬНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ. КЛАССИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ГОРНЫХ ПОРОД

Удельная поверхность – отношение суммарной площади поверхности всей системы пор и каналов, а также площади поверхности зерен и отдельных частиц к единице или общего объема ($м^2/м^3$) или массы ($м^2/г$) горной породы. Удельная поверхность ($S_{уд}$) – наиболее важная и наиболее полная характеристика степени дисперсности горной породы, определяющая структуру порового пространства и оказывающая сильное воздействие на коллекторские и физические свойства породы. Величина $S_{уд}$ определяет характер взаимодействия дисперсных тел с внешней средой в таких процессах, как фильтрация жидкости, обменные процессы, адсорбция и т.д.

Любой метод определения удельной поверхности включает измерение некоторой физической характеристики, которая заведомо качественно зависит от общей площади поверхности. Выбор метода зависит от того, с какой точностью необходимо измерить величину $S_{уд}$, т.е. от того, какой минимальный размер неоднородности поверхности следует учитывать.

Однако еще Гаркинс заметил, что измеренная поверхность может зависеть от «рода применяемого инструмента». Выбирая и обосновывая применение метода адсорбции он писал: «Если цель, для которой определяется площадь поверхности твердого тела, связана с действием молекул на его поверхности, то, по-видимому, молекулы должны быть инструментами, наилучшим образом приспособленными для измерения этой площади» [559].

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ИЗ ИЗОТЕРМ АДСОРБЦИИ ПАРОВ [228–230, 485]

Метод БЭТ. В основе метода лежит изучение изотерм адсорбции паров и выделение на S-образной изотерме точки, соответствующей окончанию образования плотного мономолекулярного слоя на всей поверхности адсорбента. Эта точка приблизительно соответствует переходу S-образной изотермы адсорбции паров от крутого первоначального подъема к средней, почти линейной части, перед дальнейшим новым подъемом в область более высоких относительных упругостей паров.

Брунауэр, Эммет и Теллер (БЭТ) обобщили теорию Ленгмюра для мономолекулярной адсорбции и применили ее к многослойной адсорбции, допустив, что при равновесии скорость конденсации молекул на поверхность S_0 первого слоя, пропорциональная величине P и S_0, должна равняться скорости испарения с поверхности S_1, пропорциональной величине S_1 и $e^{-E/RT}$,

$$a_1 \cdot P \cdot S_0 = b_1 \cdot S_1 \cdot e^{-E/RT}, \qquad \text{(III.40)}$$

где E – теплота адсорбции в первом слое; S_0 – поверхность адсорбента; S_1 – площадь поверхности 1-го слоя.

Этот механизм динамического равновесия был распространен на все последующие слои. В результате, общая поверхность адсорбента S_1, частично открытая и частично покрытая одним слоем S_0, двумя слоями S_1 и т.д., равна $\sum S_i$, а общее количество адсорбированного вещества

$$\chi = \chi_0 \cdot \sum_{i=1}^{\infty} i \cdot S_i, \qquad \text{(III.41)}$$

где χ_0 – количество адсорбируемого вещества, необходимое для покрытия плотным мономолекулярным слоем единицы поверхности $\chi_i = \chi_0 \cdot i \cdot S_i$. Последнее можно записать в виде:

$\chi_m = \chi_0 S$ – количество вещества, необходимое для покрытия всей поверхности плотным мономолекулярным слоем.

Обобщая соотношение (III.41) на весь процесс адсорбции, получаем уравнение изотермы адсорбции:

$$\chi = \chi_m \cdot \frac{\sum_{i=1}^{\infty} i \cdot S_i}{\sum_{i=1}^{\infty} S_i}. \qquad \text{(III.42)}$$

Для получения более удобной формы авторы БЭТ сделали еще одно допущение, что условия испарения и конденсации во втором и высших слоях те же, что и в нормальной жидкости.

Путем математических преобразований уравнение (III.42) преобразуется в известное уравнение изотермы адсорбции:

$$\frac{P/P_н}{\chi \cdot (1 - P/P_н)} = \frac{1}{C \cdot \chi_m} + \frac{(C-1) \cdot P/P_н}{C \cdot \chi_m}. \qquad \text{(III.43)}$$

Как указывалось выше (см. раздел II, гл. 2, § 1), константы уравнения (III.43) находятся графически.

Выразив χ_m через число молекул и умножив на величину ее «посадочной площадки» определяют удельную поверхность $S_{уд}$:

$$S_{уд} = \frac{\chi_m \cdot N \cdot A_m \cdot 10^{-20}}{M}, \qquad \text{(III.44)}$$

где $N = 6{,}02 \cdot 10^{23}$ мол/моль – число Авогадро; A_m – площадь поперечного сечения молекулы адсорбата; M – молекулярная масса адсорбата.

В отечественной литературе известны работы [240, 241], в которых применен метод низкотемпературной адсорбции азота с помощью вакуумной адсорбционной установки. Строили кривую зависимости количества адсорбированного вещества на образцах горных пород от относительного давления $P/P_н$. Удельную поверхность поровых каналов рассчитывали по формуле

$$S = \frac{n \cdot N \cdot a \cdot 10^{-20}}{V_m}, \qquad \text{(III.45)}$$

где n – площадь поперечного сечения молекулы азота; N – число Авогадро; 10^{-20} – переводной коэффициент Å в м; a – количество адсорбата в монослое, мкмоль; V_m – объем исследуемого образца, см^3.

По данным опытов рассчитана величина $S_{уд}$ коллекторов полимиктового типа Узеньского и Ярегского месторождений нефти: $S_{уд}$ = 1–7 м^2/см^3 и $S_{уд}$ = = 0,05–1,0 м^2/см^3, соответственно.

А.Л. Бродский [55] определял $S_{уд}$, использовав данные адсорбции по методу БЭТ применительно к отдельным фракциям пород-коллекторов. Окончательные расчеты производились по формуле

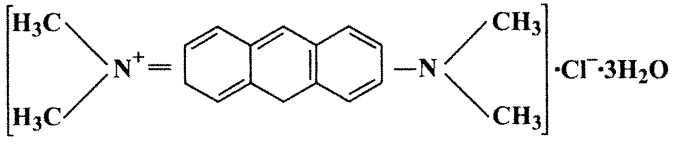
$$S_{уд} = (1 - K_п) \cdot \sum_{i=1}^{\infty} M_i \cdot S_i, \qquad \text{(III.46)}$$

где S_i – удельная поверхность i-й фракции, м^2/г; M_i – доля i-й фракции в объеме породы; $K_п$ – пористость, доли единицы.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПО АДСОРБЦИИ МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО

В связи с тем, что метиленовый голубой (МГ) обладает высокой сорбционной способностью, его чаще всего применяют при определении емкости катионного обмена и особенно в тех случаях, когда ионообменниками служат слоистые силикаты, у которых сорбция МГ протекает преимущественно по ионообменному механизму [620].

Молекула МГ имеет следующее строение:



и представляет собой параллелепипед с размерами граней 17,6×17,6×4,2 Å, т.е. при горизонтальной ориентации гранью 17,6×17,6 Å молекула занимает посадочную площадку в 135 Å^2, а при вертикальной (17,6×4,2 Å) – 75 Å^2. Неопределенность в «посадочном» поведении молекулы при адсорбции должна была насторожить исследователей. Тем не менее, к сожалению, этот метод определения удельной поверхности слоистых силикатов приобрел достаточно широкое распространение [184, 314, 360, 431, 484].

В работе [431] методика изучения сорбции МГ заключалась в следующем. К навескам (0,2 г) воздушно-сухих природных образцов монтмориллонита, каолинита и других сорбентов прибавляли по 20 мг раствора МГ известной концентрации. Систему тщательно перемешивали и через двое суток центрифугированием отделяли равновесный раствор от дисперсной фазы. Величину сорбции определяли по разности концентраций исходного и равновесного растворов. Последнюю фильтровали и находили колориметрированием на ФЭК–56 со светофильтром, соответствующим длине волны 582 нм. При расчете величин адсорбции исходной и равновесной концентраций адсорбтива вносилась по-

правка на содержание кристаллогидратной воды в красителе и влажность воздушно-сухих образцов.

Опыты показали, что наилучшей адсорбционной емкостью по отношению к МГ обладает монтмориллонит, что свидетельствует о замещении органическими катионами ионов, расположенных не только на внешней поверхности сорбента, но и в его межслоевых промежутках. Авторы [431] признают трудность выбора размера молекулярной площадки МГ, и то, что определение $S_{уд}$ этим методом «может дать только приблизительную величину», так как молекула МГ слишком велика.

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ $S_{уд}$ ПО ТЕПЛОТАМ СМАЧИВАНИЯ

Гаркинс и Джура [559] разработали метод определения $S_{уд}$ измерением теплот смачивания. Порошок пористого адсорбента помещали в ампулу, в которой поддерживалось давление насыщенного водяного пара, и выдерживали до равновесного состояния, после чего ампулу отпаивали и помещали в чувствительный электрический калориметр, в котором определяли теплоту смачивания поверхности водой. Использовался тот факт, что на поверхности адсорбата при насыщении ее паром образуется адсорбционная пленка, наружная поверхность которой, будучи достаточно удаленной от поверхности, должна обладать свойствами поверхности нормальной жидкости, т.е. поверхностным натяжением σ и полной поверхностной энергией:

$$E = \sigma - T\frac{\partial\sigma}{\partial T}. \qquad \text{(III.47)}$$

Значение E для воды равно 118,5 эрг/см^2.

При погружении порошка в жидкость (воду) наружная поверхность двусторонней пленки исчезает, что приводит к выделению теплоты смачивания:

$$q = 4{,}18\cdot10^7\cdot118{,}5\cdot S_{уд\ пл},$$

где $S_{уд\ пл}$ – удельная поверхность пленки, см^2/г, которая приравнена к $S_{уд\ пов}$, измеряемой на поверхности. Авторы метода показали, что расхождения между $S_{уд\ пл}$ и $S_{уд\ пов}$ незначительны. Хотя этот метод разработчики назвали абсолютным, он оказался пригодным только для непористых адсорбентов.

Этот метод был применен для определения $S_{уд}$ дисперсного тела в работе [235]. На сконструированном микрокалориметре Кальве определялась удельная теплота смачивания на образце порошка, предварительно выдержанного в атмосфере насыщенного пара жидкости до образования полимолекулярного слоя адсорбированных молекул. После этого навеску порошка с пленкой жидкости помещали в микрокалориметр на 30–40 мин при температуре 18–24 °С и при $P/P_н$ = 40–50 %. При таком относительном давлении десорбции первого монослоя воды не происходит.

После термостатирования исследуемый образец помещали в рабочую камеру калориметра с жидкостью (в данном случае водой), определяли теплоту смачивания и рассчитывали величину $S_{уд}$ по формуле

$$S_{уд} = Q / Q_0 P, \qquad \text{(III.48)}$$

где Q находилась по экзотермической кривой процесса смачивания по формуле

$$Q = N \cdot S^1.$$

Здесь N – постоянная калориметра, кал/см^2, найденная по калибровочной кривой прибора; S^1 – общая площадь между кривой тепловыделения и осью времени, определяется или из данных взвешивания или планиметрически.

После совместного решения уравнений (III.47) и (III.48) получили

$$S_{уд} = \frac{K \cdot N \cdot S^1}{P \cdot \left(\sigma_ж - \frac{d\sigma_ж}{\Delta T}\right)}. \qquad \text{(III.49)}$$

Если выразим $S_{уд}$ в м^2/г, то получим:

$$S_{уд} = \frac{10^6 \cdot N \cdot S^1}{239 \cdot P \cdot 116}. \qquad \text{(III.50)}$$

В работе [235] приведены примеры результатов расчетов по этой методике и сравнение с методикой БЭТ. Получено хорошее совпадение.

Процитированная работа представляет собой корректное воспроизведение метода БЭТ применительно к дисперсным твердым телам. Учитывая, что этот метод трудно осуществим экспериментально (необходим высокочувствительный калориметр типа Кальве), эта работа подтвердила как правильность физического подхода к определению $S_{уд}$ методом адсорбции, так и возможность осуществления такого эксперимента.

Формула расчета емкости монослоя для любого адсорбата (в м^2/г) уточнена следующим образом [102]:

$$S_{уд} = \frac{\chi_m \cdot N \cdot A_m \cdot 10^{-20}}{M}. \qquad \text{(III.51)}$$

Здесь A_m – площадь, занимаемую молекулой адсорбата в монослое, следует рассматривать как связующий параметр. Необходимо обратить внимание на то, что область применения уравнения БЭТ ограничивается только прямым участком и почти никогда не распространяется на величины $P/P_н > 0{,}5$. Точка перегиба (точка B) на изотерме адсорбции указывает на окончание заполнения монослоя. В тех случаях, когда точку B трудно установить, необходимо, как будет показано далее, продифференцировать кривую изотермы адсорбции.

МЕТОДЫ ОЦЕНКИ $S_{уд}$ ПО ДАННЫМ КАПИЛЛЯРНОЙ КОНДЕНСАЦИИ

Метод Кистлера, Фишера и Фримена

Эти методы основаны на теории капиллярной конденсации и считались в свое время (1943 г.) наиболее точными. Было использовано уравнение Больцмана, исходя из предположения, что конденсация пара будет происходить при данном $P/P_н$ только тогда, когда поверхность в элементе объема достигнет значений, при которых будет выполняться условие

$$\frac{P}{P_н} = e^{-\frac{M \cdot E}{R \cdot T}}, \qquad \text{(III.52)}$$

где M – молекулярный вес; E – работа, необходимая для того, чтобы удалить

1 г жидкости из этого элемента объема, т.е. выполнить работу против сил поверхностного натяжения. Обозначим: V – общий объем 1 г дисперсного вещества; S – его поверхность; b – объем его твердой части (скелета); $(V - b)$ объем жидкости в 1 г пористого вещества; $(V - b)d$ – ее масса, где d – плотность жидкости. Тогда, если $S/(V - b)d$ – поверхность, рассчитанная на 1 г жидкости, а $E = \frac{S \cdot \sigma}{(V-b) \cdot d}$ – работа, то уравнение (III.53) принимает вид:

$$\frac{P}{P_н} = e^{-\frac{M \cdot E}{RT}}. \qquad \text{(III.53)}$$

Для неоднородной структуры твердого пористого вещества последовательно конденсирующиеся количества жидкости будут смачивать разные поверхности. Тогда уравнение (III.53) записывается в виде:

$$\frac{P}{P_н} = e^{-\frac{M \cdot \sigma}{R \cdot T} \frac{dS}{dW}}, \qquad \text{(III.54)}$$

где W – масса сконденсированной жидкости; S – смоченная ею поверхность.

В более удобной форме уравнение (III.54) имеет вид

$$\frac{dS}{dW} = \frac{R \cdot T \cdot \ln \frac{P_н}{P}}{M \cdot \sigma} \qquad \text{(III.55)}$$

и является более общим для капиллярной конденсации по сравнению с уравнением Томсона – Кельвина. После интегрирования уравнения (III.55), получается формула для расчета величины $S_{уд}$:

$$S_{уд} = R \cdot T \cdot \int_{P}^{P_н} \ln \frac{P_н}{P} \cdot \frac{dW}{M \cdot \sigma}. \qquad \text{(III.56)}$$

Интеграл вычисляется графически. Нижний предел интегрирования определяется по окончании адсорбции мономолекулярного слоя, т.е. по уравнению Лэнгмюра.

Метод Гарвея

В основу расчета положена кривая зависимости сорбированного объема жидкости от эффективного радиуса поры, вычисляемого по уравнению Томсона – Кельвина. Элемент объема поры длиной l и расширяющейся по мере роста радиуса r, равен:

$$dV = \pi r^2 dl, \qquad \text{(III.57)}$$

а поверхность:

$$S = 2\pi \cdot \int_{l_1}^{l_2} r \cdot \sqrt{1 + \left(\frac{dr}{dl}\right)^2}\, dt. \qquad \text{(III.58)}$$

Если предположить, что между V и r на определенных участках структурной кривой существует линейная зависимость, т.е. $dV = k \cdot dr$, то из уравнения (III.58) можно исключить dl. Тогда:

$$S_{уд} = 2k \cdot \int_{r_1}^{r_2} \sqrt{1 + \left(\frac{\pi \cdot r^2}{k}\right)^2} \frac{dr}{r}. \qquad \text{(III.59)}$$

После интегрирования получим

$$\Delta S = K \cdot \left(1 - \ln\left(\frac{2k}{\pi \cdot r^2}\right)\right), \qquad \text{(III.60)}$$

а в интервале от r_1 до r_2:

$$\Delta S = 4{,}607 \cdot \frac{V_2 - V_1}{r_2 - r_1} \cdot \lg\left(\frac{r_2}{r_1}\right) - \text{уравнение Гарвея.} \qquad \text{(III.61)}$$

Здесь ΔS – поверхность всех капилляров с радиусом между r_1 и r_2.

Этот метод фактически эквивалентен методу Кистлера, Фишера и Фримена, и затруднения, связанные с оценкой адсорбированного вещества до начала капиллярной конденсации остались теми же [228].

Метод Дубинина

Используется уравнение Томсона – Кельвина:

$$R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{P}{P_н}\right) = \frac{2 \cdot \sigma \cdot V_m}{r}, \qquad \text{(III.62)}$$

которое позволяет вычислить радиус шарообразного мениска, над поверхностью которого насыщенный пар имеет давление P; σ – поверхностное натяжение; V_m – молярный объем жидкости.

По изотерме адсорбции определяется величина P и вычисляется радиус r, а по количеству сорбированного вещества X рассчитывается объем сконденсированной в порах жидкости:

$$W = X \cdot V_m. \qquad \text{(III.63)}$$

Строится зависимость $W = f(r)$, которая является структурной кривой.

В основу метода Дубинина положено допущение, что к началу капиллярной конденсации, принятой при $P/P_н$ = 0,3–0,5, завершается образование адсорбционной пленки.

Тогда в области капиллярной конденсации суммарный объем W жидкости равен

$$W = W_а \cdot W_к, \qquad \text{(III.64)}$$

где $W_а$ – объем адсорбированной пленки; $W_к$ – объем жидкости, заполнившей поры в результате капиллярной конденсации.

С помощью этого метода можно только приблизительно оценивать величину $S_{уд}$.

Приведенный краткий обзор методов определения удельной поверхности относится к изучению общей поверхности вне зависимости от типа адсорбента и его физико-химической неоднородности. Применительно к изучению удельной поверхности нефтесодержащих глинистых коллекторов эти методы мало информативны.

§ 6. МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ УДЕЛЬНОЙ ГИДРОФИЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ГОРНЫХ ПОРОД

В связи с тем, что для решения практических задач исследователя чаще всего интересует величина активной удельной поверхности, а не ее абсолютное значение, то наиболее широкое распространение получили адсорбционные методы определения $S_{уд}$. В работах [425, 430, 432, 433] показано, что метод БЭТ формально применим и к изотермам адсорбции паров воды для оценки удельной поверхности даже таких глинистых минералов, как вермикулит и монтмориллонит. Отсюда следует, что метод БЭТ тем более можно применить для изучения удельной поверхности глинистых пород, содержащих каолинит и гидрослюду.

Ранее было установлено, что глинистый коллектор листовато-тонкоплитчатого типа нижнемайкопских отложений Восточного Предкавказья характеризуется спорадической гидрофобностью поверхности, т.е. обладает фракционной смачиваемостью. Установленная значительная неоднородность поверхности по смачиваемости вносит определенные коррективы в существующие представления как о фазовом состоянии нефти в пустотном пространстве коллектора, так и о характере распределения ее по мощности нижнемайкопской глинистой толщи. Выше описан способ количественного определения коэффициента гидрофобности с помощью изучения механизма адсорбции воды на поверхности глинистых нефтесодержащих пород.

Известно, что первопричиной смачивания определенной жидкостью поверхности твердого тела является адсорбция молекул этой жидкости на границе их раздела. Использован тот общеизвестный факт, что молекулы воды в первый момент адсорбируются только на гидрофильных участках поверхности, оставляя гидрофобные участки последней непокрытыми. Механизм взаимодействия молекул воды с адсорбентом, а также структура воды в приповерхностном слое достаточно детально изложены выше.

Взаимодействие молекул воды с поверхностью начинается с заполнения мономолекулярного слоя. Долю общей поверхности, занятую молекулами воды в монослое при данной упругости пара и определенной температуре, называют коэффициентом заполнения $\theta_в$. Если обозначить площадь, занимаемую монослоем адсорбированных молекул воды на экстрагированной (предполагается полностью гидрофильной) породе через $S_в$, то $S_в = \theta_в$. Тогда разность между величиной $S_в$ и площадью $S_{нв}$, занимаемой монослоем воды на неэкстрагированной породе, можно принять за коэффициент заполнения поверхности молекулами нефти $\theta_н$. Отношение $\theta_н/\theta_в$ называется коэффициентом гидрофобности $K_{фб}$ поверхности. Чем больше это отношение, тем большую долю площади занимают молекулы углеводородов.

Момент завершения образования монослоя воды точно фиксируется с помощью дифференцирования кривой изотермы адсорбции. Было установлено, что при относительной упругости пара $P/P_н = 0{,}33$ завершается заполнение мо-

нослоя и в этот момент процесс адсорбции сильно замедляется: на дифференциальной кривой отмечается первый минимум.

Таким образом, способ адсорбции паров воды на поверхности глинистых нефтесодержащих пород, использованный ранее для характеристики смачиваемости, может быть успешно применен для расчета:

1) общей удельной поверхности $S_{уд}$, допустив, что общепринятая горячая экстракция образцов нефтесодержащих пород обеспечивает достижение гидрофильности поверхности;

2) фракционной (парциальной) гидрофильности поверхности $S_{уд\ нэ}$, предположив, что гидрофобные в пластовых условиях участки поверхности практически не претерпевают изменений при выбуривании кернового материала с применением бурового раствора на водной основе.

Безусловно, эти допущения требуют специальных экспериментальных и теоретических доказательств, и этот вопрос в какой-то мере обсуждался в разделах, касающихся подготовки керна к лабораторным исследованиям. Однако в качестве предворительной защиты правомерности сделанных допущений можно воспользоваться ссылками на то, что:

– использование широко применяемых для экстракции смесей растворителей, в том числе хлороформа, действительно обеспечивает достаточную гидрофильность поверхности;

– как установлено рядом зарубежных исследователей, применение бурового раствора на водной основе практически не изменяет пластовую характеристику смачиваемости, так как вода взаимодействует только с гидрофильными участками поверхности.

Формулы для расчета величин $S_{уд}$ и $S_{уд\ нэ}$, где $S_{уд\ нэ}$ – удельная поверхность неэкстрагированной породы, имеют вид:

$$S_{уд} = \frac{a_{m\ э} \cdot N \cdot \omega_B \cdot 10^{-16}}{M \cdot 10^4} = \frac{a_{m\ э} \cdot N \cdot \omega_B \cdot 10^{-20}}{M}; \qquad \text{(III.63)}$$

$$S_{уд\ нэ} = \frac{a_{m\ нэ} \cdot N \cdot \omega_B \cdot 10^{-16}}{M \cdot 10^4} = \frac{a_{m\ нэ} \cdot N \cdot \omega_B \cdot 10^{-20}}{M}, \qquad \text{(III.64)}$$

где $a_{m\ нэ}$ и $a_{m\ нэ}$ – емкость монослоя для экстрагированных и неэкстрагированных образцов пород, граммы адсорбата; $N = 6{,}02 \cdot 10^{23}$ мол/моль – число Авогадро; M – молекулярный вес адсорбата; $\omega_B = \omega_m$ – площадь, занимаемая молекулой адсорбата в заполненном монослое, Å^2.

В литературе имеются различные сведения о размерах «посадочной» площадки для молекул воды на различных адсорбентах.

Так, $\omega_m = 12{,}5$ Å^2– на аморфном силикагеле; $\omega_m = 10{,}4$ Å^2 – на гидроксиле кальция; $\omega_m = 11{,}4$ Å^2 – на гидросиликате кальция.

В наших расчетах были использованы данные работы [615], в которой для глин рекомендована величина $\omega_m = 10{,}8$ Å^2.

Величины $S_{уд}$ и $S_{уд\ нэ}$ были рассчитаны для значительного числа образцов глинистых пород нижнемайкопских отложений Восточного Предкавказья, по которым была получена количественная характеристика смачиваемости.

В качестве примера в табл. III.5 приведены сведения об общей удельной поверхности $S_{уд\ э}$ и гидрофильной $S_{уд\ нэ}$ поверхности некарбонатных ($C < 5$ %) глинистых коллекторов нижнемайкопских отложений Журавского месторождения в соотвествии с общепринятыми стратиграфическими подразделениями. Видно, что величина $S_{уд\ э}$ значительно выше величин $S_{уд\ нэ}$. Кроме того, отчет-

Таблица III.5

Значения общей $S_{уд\ э}$ и гидрофильной $S_{уд\ нэ}$ поверхностей слабокарбонатных глин ($C < 5$ %) нижнемайкопских отложений Журавского месторождения

№ п/п	Пористость $K_п$, %	Удельная поверхность $S_{уд}$, м^2/г					
		Баталпашинская свита				Хадумская свита	
		Выше репера		Ниже репера		Подсвита Морозкиной балки	
		$S_{уд\ нэ}$	$S_{уд\ э}$	$S_{уд\ нэ}$	$S_{уд\ э}$	$S_{уд\ нэ}$	$S_{уд\ э}$
1	9–10	–	–	24,1	53,3	34,5	38,4
2	10–11	–	–	27,9–86,5 / 62,6	77,4–101,4 / 90,2	41,6–42,3 / 41,9	48,1–48,8 / 48,5
3	11–12	26,0–103,4 / 61,0	54,6–109,2 / 85,2	42,3–85,2 / 70,2	65,7–101,3 / 83,6	46,2	107,3
4	12–13	67,2	87,8	97,1	102,6	81,1	85,0
5	13–14	71,1	87,3	–	–	–	–
6	14–15	79,7	118,3	–	–	–	–

Примечание. В числителе диапазон значений, в знаменателе – средние значения $S_{уд}$.

ливо заметно, что в интервалах незначительных изменений пористости $K_{по}$ величины как гидрофильной, так и общей удельной поверхности изменяются в достаточно широких пределах, что подтверждает существование довольно тесной «внутренней» связи $S_{уд\ нэ} = f(K_{фб})$ (рис. III.11), и что смачиваемость водой отдельных участков поверхности неоднородна.

Кроме этой связи, отмечается зависимость величины $S_{уд}$ от пористости глинистых пород. На рис. III.12 приведены зависимости $S_{уд} = f(K_{п\ о})$ для экстрагированных и неэкстрагированных образцов пород, различных литологических разностей, принадлежащих нижнемайкопским отложениям трех месторождений: Советского, Прасковейского и Журавского. Точки на графиках представляют собой величины $S_{уд}$, усредненные в пределах небольших изменений $K_п$ ($\Delta K_п$ = = 1 %). Видно, что глинистые коллекторы месторождения Советское характеризуются более высокой удельной гидрофильной поверхностью по сравнению с такими же коллекторами Прасковейского и Журавского месторождений. Карбонатные же разности пород характеризуются значительно меньшими величинами удельной гидрофильной поверхности (рис. III.13).

В табл. III.6 приведены пределы изменения и средние значения величин $S_{уд}$ для некарбонатных и карбонатных пород. Видно, что по мере увеличения карбонатности пород и перехода от глин карбонатных к мергелям (С > 5 %) и

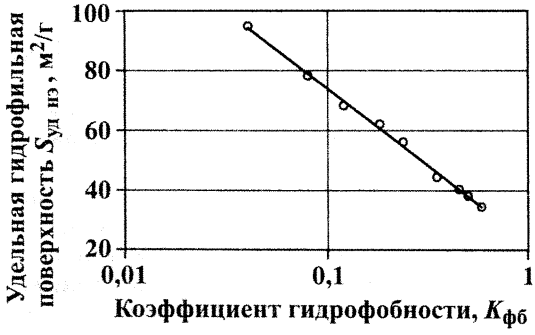


Рис. III.11. Зависимость удельной гидрофильной поверхности от коэффициента гидрофобности (на примере глин аргиллитоподобных листовато-тонкоплитчатого типа Восточного Предкавказья)

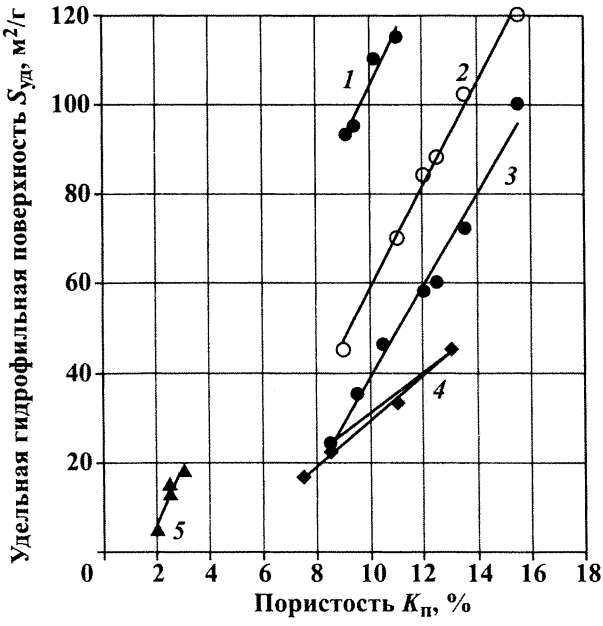


Рис. III.12. Связь удельной гидрофильной поверхности с пористостью пород нижнемайкопских отложений месторождений Восточного Предкавказья.
1 – Советская площадь, глины некарбонатные, неэкстрагированные; Журавская площадь: *2* – глины некарбонатные, экстрагированные; *3* – глины некарбонатные, неэкстрагированные; *4* – глины карбонатные, мергели, неэкстрагированные; *5* – Журавская, Прасковейская площади, доломиты, неэкстрагированные

доломитизированным карбонатным разностям уменьшается пористость и степень дисперсности этих пород (см. рис. III.12).

Экстрагирование глинистых пород приводит к некоторому повышению $S_{уд}$, что объясняется не только различием в количественной характеристике смачиваемости поверхности, но и тем, что в процессе экстракции может происходить неконтролируемое увеличение удельной поверхности за счет дополнительного расслоения породы и нарушения первоначальной структуры скелета.

Если исходить из соотношения удельной поверхности и проницаемости, которые по уравнению Козени – Кормана находятся в обратной взаимосвязи, то по более высокому значению $S_{уд}$ глинистых пород Советского месторождения можно судить об ухудшении их фильтрационных свойств по сравнению с аналогичными породами Журавского месторождения.

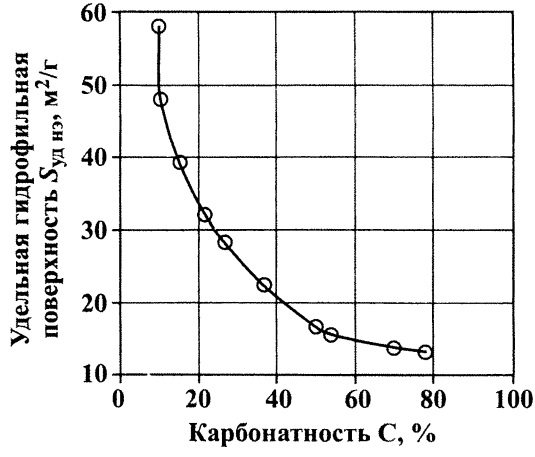


Рис. III.13. Зависимость удельной гидрофильной поверхности от карбонатности пород нижнемайкопских отложений Восточного Предкавказья

Таблица III.6

Пределы изменения и средние значения общей удельной ($S_{уд\ э}$) и гидрофильной ($S_{уд\ нэ}$) поверхностей глинистых и карбонатных разностей нижнемайкопских отложений Восточного Предкавказья

$K_п$, %	Удельная поверхность $S_{уд}$, м^2/г					
	Глины некарбонатные		Глины карбонатные (C = 10–25 %)		Мергели и доломиты	
	$S_{уд\ нэ}$	$S_{уд\ э}$	$S_{уд\ нэ}$	$S_{уд\ э}$	$S_{уд\ нэ}$	$S_{уд\ э}$
8–9	–	–	–	22,1	–	16,3–22,1 19,2
9–10	38,4–53,3 45,9	24,1–34,5 29,3	28,0–50,7 37,1	30,6–33,8 32,2	48,8–61,8 55,3	28,6–38,4 33,5
10–11	48,1–93,0 71,3	36,4–85,2 55,5	–	36,4–75,4 50,2	–	–
11–12	54,6–107,3 84,4	35,8–95,6 53,3	–	35,8–43,6 39,7	–	–
12–13	65,0–106,1 89,3	41,6–98,8 74,2	–	–	–	–
13–14	76,1–104,7 88,4	67,0–75,4 71,2	–	–	–	–
14–15	92,3–144,3 118,3	50,1–109,2 79,7	–	–	–	–
15–16	120,9	100,1	–	–	–	–

Примечание. В числителе диапазон значений, в знаменателе – средние значения $S_{уд}$.

Из рис. III.12 видно, что по мере увеличения пористости глинистых пород увеличивается удельная гидрофильная поверхность. При наличии нефти в пустотном пространстве глинистого коллектора более высокая гидрофильная поверхность свидетельствует о незначительном содержании связанной нефти и, следовательно, о более высокой потенциальной нефтеотдающей способности нефтесодержащей породы.

§ 7. ОЦЕНКА ОСТАТОЧНОЙ ВОДОНАСЫЩЕННОСТИ, СВЯЗАННОЙ И СВОБОДНОЙ НЕФТЕНАСЫЩЕННОСТИ СЛОЖНЫХ ГЛИНИСТЫХ КОЛЛЕКТОРОВ МЕТОДОМ АДСОРБЦИИ

В работах [37, 40] предложен метод изучения структуры связанной воды и лиофильности с помощью измерения адсорбции молекул воды на поверхности сложных глинистых коллекторов. Сложность глинистых нефтесодержащих пород нижнемайкопских отложений Восточного Предкавказья заключалась в том, что порода является существенно глинистой, не обладает жесткостью структуры скелета и плохо смачивается водой. Опыт изучения таких коллекторов в лабораторных условиях показал, что стандартные методы определения остаточных водо- и нефтенасыщенностей практически не пригодны вследствие указанных выше неординарных сложностей (тонкоплитчатая до листоватой текстура, разрушаемость образцов в процессе подготовки породы к опытам и т.д.).

Отмеченная повсеместно гидрофобность поверхности свидетельствует о необычности ее физико-химического состояния, что выдвигает этот фактор в ряд главнейших особенностей исследуемых глинистых коллекторов. Количественная характеристика лиофильности поверхности глинистых нефтесодержащих пород оказалась тем единственным показателем, который помог уточнить

основные подсчетные параметры путем определения объемов связанного и свободного нефтенасыщения.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНОЙ ВОДОНАСЫЩЕННОСТИ

Образец породы произвольной формы массой 20–30 г раскалывают на два примерно одинаковых кусочка, один из них экстрагируется, другой остается неэкстрагированным, затем сушкой при температуре не выше 100–105 °С доводят их до постоянной массы и ставят в бюксах в эксикатор с насыщенным раствором соли $SrCl_2$, поддерживающей при 25 °С относительную влажность $P/P_н$ = 0,71. Выбор указанной относительной влажности был обоснован выше при детальном рассмотрении различных форм связи воды с поверхностью исследуемого глинистого коллектора. В большой эксикатор с насыщенным раствором необходимой соли можно одновременно разместить до 30 образцов, отобрав их в достаточно большом интервале разреза, которые выдерживаются при постоянной температуре и относительной влажности до постоянной массы. Пористость и объем пор определяются на этих же образцах после завершения опыта по адсорбции. Производится расчет остаточной водонасыщенности обычным способом.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВЯЗАННОЙ И СВОБОДНОЙ НЕФТЕНАСЫЩЕННОСТИ

Выше было показано, что каждое значение относительной влажности на изотерме адсорбции соответствует определенному состоянию воды на поверхности исследуемого образца горной породы. Так, при $P/P_н$ = 0,33 завершается образование условного мономолекулярного слоя как на экстрагированном, так и на неэктрагированном образцах, что и позволяет рассчитать величину коэффициента гидрофобности.

Таким образом, для определения связанной и свободной нефтенасыщенности необходимо получить сведения о величине $K_{ф6}$, а также об объеме прочносвязанной воды при $P/P_н$ = 0,58, которая обладает аномальными физическими свойствами.

Свойства нефти в тонком приповерхностном слое также значительно отличаются от ее свойств в объеме [303], что объясняется существованием физической связи молекул нефти с поверхностью породы. Значительная часть площади поверхности естественных нефтесодержащих пород занята активными центрами, способными взаимодействовать только с углеводородами. Поскольку силовое поле твердой поверхности действует на значительном расстоянии, то, по аналогии с механизмом взаимодействия молекул воды с поверхностью, можно также предположить, что взаимодействие нефти с подложкой точно также начинается с образования монослоя и заканчивается полимолекулярным слоем.

Очевидно, что толщина слоя адсорбционно связанной с поверхностью нефти не должна превышать толщину слоя прочносвязанной воды, так как сила дальнодействия поверхности зависит не от типа адсорбата, а от энергетического спектра активных центров адсорбции по отношению к углеводородам. Принимая гроздеобразную модель взаимодействия полярных жидкостей с поверхностью твердого тела [404], можно предположить, что молекулы воды и нефти образующие соответствующие прочносвязанные слои, не оказывают подавляющего влияния друг на друга, т.е. взаимно не нарушают структуру гроздей разновидовых молекул. Такое допущение кажется вполне возможным, и

оно дает право четко разграничить объемы, занимаемые прочносвязанными слоями воды и нефти.

Ниже приведены расчетные формулы, позволяющие определить количественное содержание связанных и свободных объемов нефти с помощью опытных данных по объему связанной воды.

Выше показано, что о количественном соотношении участков поверхности, покрытой прочносвязанными слоями воды и нефти, свидетельствует величина коэффициента гидрофобности. Зная объем воды, прочносвязанной с полностью проэкстрагированной поверхностью, объем прочносвязанной нефти $V_{н\ св}$ можно определить из соотношения

$$V_{н\ св} = \frac{a_{р\ э}}{\rho_{в\ св}} \cdot K_{фб}, \qquad \text{(III.65)}$$

где $V_{н\ св}$ – объем связанной нефти, $см^3/г$; $a_{р\ э}$ – масса воды, адсорбированной на экстрагированной поверхности при относительной влажности $P/P_н$ = = 0,58, г/г; $\rho_{в\ св}$ – плотность связанной воды, $г/см^3$.

Если принять плотность связанной воды $\rho_{в\ св}$ = 1 $г/см^3$, то масса адсорбированной воды равен ее объему. Пересчет объема связанной нефти $V_{н\ св}$ в величину $K_{н\ св}$, выраженную в процентах от объема порового пространства $V_{пор}$, производится по формуле

$$K_{н\ св} = \frac{V_{н\ св}}{V_{пор}} \cdot P_{а\ с} \cdot 100, \qquad \text{(III.66)}$$

где $P_{а\ с}$ – масса абсолютно сухого исходного неэкстрагированного образца породы, г; $V_{пор}$ – объем его порового пространства.

Если же учитывать аномальную плотность адсорбированной воды, которая по [341] равна $\rho_{в\ св}$ = 1,22 $г/см^3$, то объем связанной нефти получается несколько меньшим.

Количественное содержание свободной нефти можно определить, исходя из следующих соображений. Объем пустотного пространства исходного образца породы состоит из объема, занимаемого приповерхностными прочносвязанными слоями воды и нефти, и объема, который может быть занят свободными водой и нефтью, в зависимости от геологических условий формирования залежи. Выше уточнялось, что глинистые коллекторы нижнемайкопских отложений Журавского месторождения свободной воды не содержат: при вскрытии этих отложений была получена чистая нефть. Следовательно, определение объема свободной нефти сводится в данном случае к определению объема свободного пустотного пространства, не занятого связанными водой и нефтью. Количественное содержание свободной нефти рассчитывается по формуле

$$K_{н\ своб} = 1 - \left(K_{в\ св\ нэ} + K_{н\ св}\right), \qquad \text{(III.67)}$$

где $K_{н\ св}$ – связанная нефть, доли единицы; $K_{в\ св\ нэ}$ – вода, связанная с поверхностью неэкстрагированного образца, доли единицы, определяется с помощью соотношения

$$K_{в\ св\ нэ} = \frac{V_{в\ св\ нэ} \cdot P_{а\ с} \cdot 100}{V_{пор}}. \qquad \text{(III.68)}$$

Из формул (III.67) и (III.68) видно, что количественное содержание воды, находящейся в состоянии прочной связи с поверхностью естественных горных пород, необходимо определять на неэкстрагированных образцах.

С этой точки зрения, общепринятая экстракция нефтесодержащих пород с целью определения в лабораторных условиях величин остаточной водонасыщенности любым методом не является, по нашему мнению, оправданной. Более того, как видно из изложенного выше материала, экстракция пород искажает истинную характеристику молекулярного состояния поверхности, преувеличивает действительное количество гидрофильных участков, с которыми должны взаимодействовать молекулы воды. Опыты показали, что вопрос подготовки образцов горных пород к опытам по определению их начальной нефтенасыщенности косвенными методами требует специальных исследований.

Правильность разработанной методики определения начальной нефтенасыщенности, дифференцируемой на связанную и свободную, подтверждается существованием тесной связи между коэффициентом гидрофобности и количеством $K_{н\ св}$ и $K_{н\ своб}$, определенными на достаточно большом числе образцов различного литологического типа.

В табл. III.7 в качестве примера приведены обобщенные результаты определения коэффициента гидрофобности $K_{фб}$, пористости и различных структурных форм связи воды с неэкстрагированной поверхностью исследованных пород. Комплексное исследование проведено на образцах различных литологических типов, слагающих разрез нижнемайкопских отложений Журавского месторождения в интервале глубин от 1876 до 2230 м. Изучены образцы пород из скважин № 62, 64, 65, 67, 73 и других, расположенных на разных участках площади.

Обобщение опытных данных производилось в пределах выделенных стратиграфических подразделений и в зависимости от типа литологической разности. В качестве дополнительного материала и для сравнения в таблице приведены результаты исследования образцов глинистых и карбонатных пород нижнемайкопских отложений Прасковейского месторождения.

Количество адсорбированной воды, определяемое в опытах в миллимолях на грамм породы, было пересчитано в величины $K_{о\ в}$, выраженные в процентах от $V_{пор}$. Из табл. III.7 видно, что величины $K_{фб}$, а также величины, характеризующие количественное содержание воды, адсорбируемой при определенных значениях относительных влажностей (a_m, $a_р$, $a_{0,71}$) изменяются в достаточно широких пределах, свидетельствуя прежде всего о неоднородной характеристике смачиваемости поверхности естественных горных пород и сложной структуре приповерхностного слоя воды.

Количество воды, связанной с поверхностью глинистых пород Журавского месторождения в условном монослое a_m (при $P/P_н$ = 0,33), изменяется в следующих пределах:

– для некарбонатных глинистых разностей a_m = 15,3–52,4 % от $V_{пор}$;

– для карбонатных глин a_m = 17,2–39,4 % от $V_{пор}$.

Отмечена достаточно четкая зависимость $a_m = f(K_{фб})$ для глин листоватых, тонкоплитчатых (рис. III.14). Точки на графиках получены усреднением значений a_m в узких пределах значений $K_{фб}$ (0,02–0,04; 0,04–0,06 и т.д.).

Видно, что по мере увеличения степени гидрофобизации поверхности емкость условного монослоя уменьшается по гиперболическому закону.

Высокая степень гидрофобизации поверхности глинистых пород свидетельствует о том, что значительная ее часть занята олеофильными активными центрами, с которыми могут взаимодействовать преимущественно молекулы

Таблица III.7

Значения адсорбции a_m, a_p, $a_{0,71}$ для различных литологических разностей нижнемайкопских отложений месторождений Журавское и Прасковейское (без учета $\rho_в$)

$K_{фб}$	$K_п$, %	Процент от $V_{пор}$			Литотип, стратиграфическое подразделение
		a_m	a_p	$a_{0,71}$	
Журавское					
0,04–0,61	10,8–15,2 / 12,4	15,3–41,9 / 30,1	36,9–56,4 / 50,5	41,7–78,0 / 67,3	Глина некарбонатная, листовато-тонкоплитчатая; баталпашинская свита выше репера
0,03–0,65	9,9–13,7 / 11,5	16,4–52,4 / 37,2	28,0–63,6 / 56,0	38,0–76,5 / 66,3	Глина некарбонатная, листовато-тонкоплитчатая; баталпашинская свита ниже репера
0,12–0,21	9,9–12,9 / 11,0	21,4–31,4 / 26,0	50,0–58,1 / 54,0	65,4–73,2 / 71,5	Глина некарбонатная, листовато-тонкоплитчатая; хадумская свита, подсвита Морозкиной балки
0,18–0,21	8,3–11,3 / 9,8	7,2–20,7 / 18,9	35,8–42,2 / 39,0	51,9–79,5 / 65,7	Глина карбонатная ($C_{гл}$ = 10,8–25,5 %), листовато-тонкоплитчатая; хадумская свита, подсвита Морозкиной балки
0,02–0,08	7,0–10,6 / 9,6	21,2–33,4 / 25,5	44,5–65,4 / 54,4	70,1–78,3 / 73,9	Глина карбонатная, листовато-тонкоплитчатая; пшехская свита
0,33	7,3	15,0	41,9	46,6	Мергель подсвиты Морозкиной балки
0,11	1,9	23,5	36,9	44,6	Доломит, баталпашинская свита, репер
Прасковейское					
0,15–0,17	10,7–13,2 / 12,2	25,4–31,7 / 28,5	50,5–67,9 / 59,2	59,5–86,2 / 72,8	Глина некарбонатная, листовато-тонкоплитчатая; баталпашинская свита выше репера
0,04	6,8	45,1	71,0	83,6	Глина некарбонатная, листовато-тонкоплитчатая; хадумская свита, подсвиты Морозкиной балки
0,05	2,5	40,5	59,0	73,6	Глина карбонатная, пшехская свита

Примечание. В числителе – пределы изменений, в знаменателе – среднее значение a_m.

углеводородов. Механизм взаимодействия углеводородных молекул с этими специфическими активными центрами можно, по-видимому, уподобить описанному выше механизму адсорбции молекул воды на твердой поверхности, т.е. механизму образования моно- и полимолекулярных слоев. В процессе адсорбции углеводородов также образуется приповерхностный слой, структура которого, по аналогии с водой, должна быть неоднородной.

Тесной аналитической связи величины $K_{фб}$ с пористостью и объемным весом не наблюдается. Очень широкий диапазон изменения величин $K_{фб}$ и отсутствие очевидной связи с емкостными свойствами глинистых пород позволяет сделать вывод о том, что коэффициент гидрофобности поверхности является ее изначальным свойством, которое связано, по-видимому, с механизмом образо-

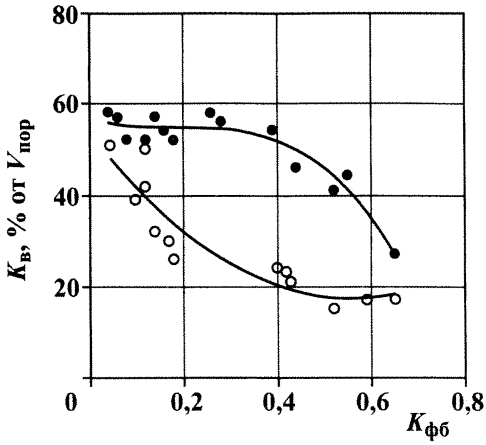


Рис. III.14. Зависимость количества адсорбированной воды в мономолекулярном a_m (*1*) и полимолекулярном a_p (*2*) слоях от коэффициента гидрофобности поверхности

вания нефти и обусловлено активным участием в этом процессе исходного породообразующего минерального и органического материала.

Величины $K_{фб}$ изменяются в пределах от 0,03 до 0,61, причем закономерность в чередовании прослоев с различными свойствами гидрофобности не обнаружена. Отмечено, однако, что промышленные притоки нефти в скв. 64 и 73 Журавского месторождения получены из интервалов, характеризующихся относительно невысокой степенью гидрофобизации ($K_{фб}$ = 0,03–0,27).

Достаточно четкая зависимость $a_m = f(K_{фб})$ позволяет ожидать существования аналогичной зависимости от $K_{фб}$ величины полимолекулярной адсорбции a_p. По мере увеличения степени гидрофобизации поверхности должна уменьшаться площадь, на которой должен образовываться полимолекулярный слой, а, следовательно, и объем прочносвязанной воды. Тем не менее, зависимость $a_p = f(K_{фб})$ (см. рис. III.14), где величина a_p рассчитана без учета повышенной плотности связанной воды, не повторяет форму кривой $a_m = f(K_{фб})$. Пределы изменения величин a_p для некарбонатных глин от a_p 40,8 до 65,5 % от $V_{пор}$; с учетом $\rho_{в\ св}$ = 1,22 г/см^3 величина a_p = 33,5–53,7 % от $V_{пор}$.

Полученные результаты экспериментальных исследований можно объяснить, по-нашему мнению, следующим образом. Механизм и направление строительства полимолекулярного слоя воды диктуется расстоянием от твердой поверхности, с одной стороны, степенью гидрофобизации поверхности и реальной занятостью углеводородами соседних гидрофобизированных участков – с другой. Ближе к поверхности преобладающее влияние оказывают силы взаимодействия с подложкой.

По мере удаления от поверхности в глубь пустотного пространства начинают преобладать силы притяжения между адсорбированными молекулами воды. Полимолекулярные слои воды, образовавшиеся на монослоях, начинают достраиваться не только в вертикальном, но и боковом направлениях. Если соседние гидрофобизированные участки не заняты в этот момент полимолскулярными слоями углеводородов, то слои воды начнут достраиваться и в горизонтальном направлении вплоть до слияния с соседними слоями. Именно такая ситуация сложилась в условиях эксперимента: гидрофобизированные участки поверхности не были заняты полимолекулярными слоями углеводородов, как это имеет место в естественных условиях пласта. И молекулы воды начинают покрывать эти участки. Из графика видно, что при невысокой степени гидрофобизации поверхности объем полимолекулярной адсорбции воды практически

не зависит от величины $K_{фб}$, что можно объяснить облегченностью условий для проявления действия водородных связей между молекулами воды соседних гидрофильных участков, расположенных относительно близко друг к другу. Так как расстояние, на котором действует молекулярное поле подложки, везде примерно одинаковое, то и объем образовавшегося полимолекулярного слоя будет также одного порядка. При этом гидрофобизированные участки поверхности оказываются погребенными под сплошным слоем прочносвязанной воды. Значительный разброс экспериментальных точек на кривой $a_р = f(K_{фб})$ объясняется не неточностями в определении $a_р$ или $K_{фб}$, а неточностью в определении исходного объема пустотного пространства образца породы при его гидростатическом взвешивании, в процессе которого некоторые потери в весе неизбежны.

По мере увеличения степени гидрофобизации поверхности слияние соседних полимолекулярных слоев воды затруднено. Строительство полимолекулярных слоев для каждого образца носит индивидуальный характер. Поэтому и величины $a_р$ для одного и того же значения $K_{фб}$ могут значительно отличаться от образца к образцу.

Практика начального этапа промышленной разведки Журавского месторождения нефти свидетельствует о том, что при опробовании ни в одной скважине свободная вода не была получена. Это дает основание поставить под сомнение возможность существования в глинистых коллекторах подобного типа так называемой рыхлосвязанной воды как переходной фазы. С другой стороны, нефтенасыщенность, оцениваемая только по количеству прочносвязанной воды, может восприниматься в некоторых случаях неправдоподобно высокой, если учитывать в среднем невысокие дебиты нефти. Четкая связь между $K_{о\,в}$ и $K_{фб}$ не отмечена. Замечено только, что при высокой степени гидрофобизации поверхности значение $K_{о\,в}$ уменьшается. Например, при $K_{фб}$ = 0,03–0,30 величина $K_{о\,в}$ = 78,0–66,1 % от $V_{пор}$, а при $K_{фб}$ = 0,30–0,65 величина $K_{о\,в}$ = 60,5–38,0 % от $V_{пор}$.

Практическое значение полученных результатов состоит в том, что, используя график зависимости $a_m = f(K_{фб})$, можно судить о характеристике смачиваемости поверхности, не производя специальных исследований на каждом новом образце глинистого коллектора. Достаточно определить только величину a_m на неэкстрагированном образце породы при $P/P_н$ = 0,33 и по графику, как калибровочному, установить величину $K_{фб}$. По величине $a_р$, характеризующей количество прочносвязанной воды в неэкстрагированном образце, можно судить о минимальной начальной нефтенасыщенности $K_{нн}$ глинистого коллектора.

Принятие величины $K_{о\,в}$ при $P/P_н$ = 0,71 как наиболее приемлемой, приравниваемой к неснижаемому водонасыщению, применительно к исследуемым коллекторам является в какой-то мере данью привычным методам подхода к оценке подсчетных параметров.

Однако для того, чтобы нарушить эту традицию, в настоящее время имеется еще недостаточное количество экспериментальных доказательств. Для получения ответа о действительном содержании воды в таком глинистом коллекторе в естественных условиях необходимо пробурить на нефильтрующемся безводном растворе хотя бы одну скважину в надежно продуктивных отложениях.

Таким образом, на основании полученных данных о величинах $K_{о\,в}$ и $K_{фб}$ можно определить количественное содержание связанного и свободного нефтенасыщения. Характер распределения свободных нефти и воды в пустотном пространстве коллектора можно представить в следующем виде. Если нефти мало, а воды много, то последняя покроет всю поверхность, в том числе и гидрофобные участки. Если же воды мало, то нефть в свою очередь покроет и гидрофоб-

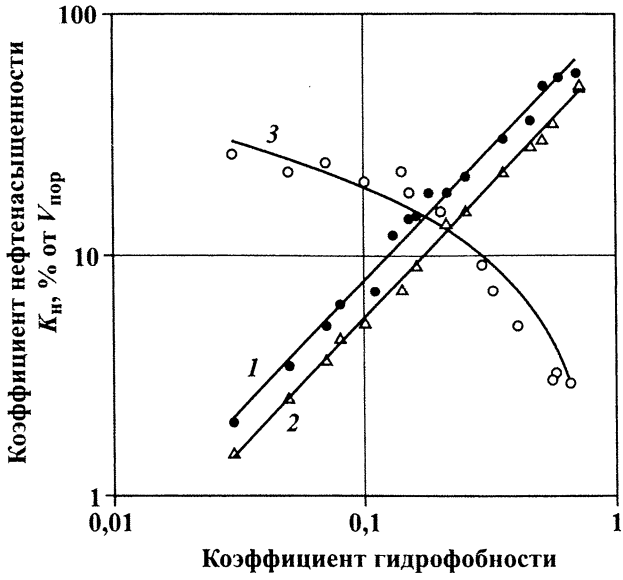


Рис. III.15. Зависимость нефтенасыщения от коэффициента гидрофобности поверхности:
1 – связанного, без учета плотности связанной воды; *2* – связанного, с учетом плотности связанной воды; *3* – свободного, без учета плотности связанной воды

ные и гидрофильные участки. При этом в местах, смоченных водой, молекулы нефти, не вступая во взаимодействие с твердой поверхностью, свободно перемещаются по гидрофильным участкам, играющим роль «смазывающих» слоев.

В исследуемых глинистых коллекторах, как упоминалось уже неоднократно, свободная вода на начальной стадии разведки не обнаружена. Следовательно, в случае низкой гидрофобности поверхности свободная нефть будет легче перемещаться по преимущественно гидрофильной поверхности, что и подтверждалось результатами испытания скважин.

Таким образом, объем свободной и связанной нефти в глинистом коллекторе непосредственно зависит от физико-химической характеристики поверхности: чем выше степень гидрофобизации, тем больше нефти находится в связанном состоянии и тем меньше свободной нефти содержится в пустотном пространстве.

Иными словами, начальная нефтенасыщенность естественных нефтесодержащих пород состоит из связанной и свободной нефти. Каждая из этих компонент нефтенасыщения находится в непосредственной связи со степенью гидрофобизации поверхности. Из рис. III.15 видно, что зависимость $K_{н\ св} = f(K_{фб})$ имеет билогарифмический характер. Точки на графике получены усреднением значений $K_{н\ св}$ в узких интервалах изменения $K_{фб}$ ($\Delta K_{фб} = 0{,}02$).

На рис. III.15 приведена также зависимость $K_{н\ своб} = f(K_{фб})$ (без учета аномальной плотности связанной воды). Приведенные графики зависимости подтверждают обсужденный выше механизм взаимодействия связанной и свободной нефти с характеристикой смачиваемости поверхности сложного глинистого коллектора.

Таким образом, результаты экспериментальных исследований показали, что метод адсорбции является одним из прямых физических методов, позволяющих на основании изучения лиофильности поверхности определять не только структуру, но и количественное содержание воды и нефти в приповерхностном слое сложных глинистых коллекторов. К несомненному достоинству метода адсорбции относится получение исчерпывающей информации по мно-

гим практическим вопросам, связанным с необходимостью наиболее точной оценки подсчетных параметров таких коллекторов.

Безусловно, столь высокая оценка достоинств и практической значимости предложенного автором [39] применения метода адсорбции при изучении глинистых коллекторов с межлистоватым пустотным пространством может быть воспринята как личностная оценка, утвердившаяся в сознании в процессе многотрудных поисков путей изучения таких необычных и сложных коллекторов. Но, не получив пока широкого распространения в практике лабораторных исследований, этот метод, как чисто физический, а, следовательно, наиболее точный, без сомнения, имеет будущее и найдет своих последователей. Ибо это один из самых простых путей исследования.

Глава 3
КАПИЛЛЯРНОСТЬ

§ 1. КАПИЛЛЯРНЫЕ СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ СРЕД

Изучению многофазных процессов, осложненных капиллярностью пористых сред, посвящено очень большое число работ отечественных и зарубежных авторов. Однако к значительным достижениям в этой области (после классических работ Лапласа, Юнга, Томсона – Кельвина и других [514, 518, 603, 604, 624]) можно отнести, пожалуй, только работы Б.В. Дерягина с соавторами, расширившими представления о физической сущности действия капиллярных сил на границе двух фаз. Понятие «капиллярность» относится к поверхностям раздела, которые достаточно подвижны для образования равновесной формы: мениски, капли, тонкие пленки и др.

С целью облегчения понимания современных сведений о законах капиллярности, целесообразно вкратце изложить их суть.

Известно, что условие равенства давлений двух соприкасающихся фаз обосновывается равенством сил, действующих на плоскую поверхность раздела со стороны обеих фаз. При этом пренебрегают влиянием поверхностных эффектов из-за их малости.

При наличии же искривленной поверхности раздела (например, мениска), появляются дополнительные силы, так как фазы имеют уже разные давления. Их разность названа поверхностным или капиллярным давлением $P_к$. Рассмотрим подробнее, каким образом появляется эта разность давлений.

Если взять жидкость и пар, находящиеся в равновесии, и допустить, что одна из фаз объемом V_1 представляет собой шар (V_1), погруженный в другую фазу (V_2), то в этом случае полный термодинамический потенциал Ω выражается, как известно, формулой

$$\Omega = -(P_1V_1 - P_2V_2) + \sigma \cdot dS, \qquad \text{(III.69)}$$

где $-(P_1V_1 - P_2V_2)$ – объемная часть потенциала; σ – поверхностное натяжение на границе двух фаз; S – площадь взаимодействия фаз.

Известно также, что если вода и пар находятся в равновесии, то химические потенциалы μ воды в жидком и парообразном состояниях равны. Это вы-

ражение общего закона равновесия фаз. Величина μ связана с изменением массы m системы и не зависит от условий, при которых осуществляется равновесие:

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial m}\right)_{V,T} = \left(\frac{\partial Z}{\partial m}\right)_{P,T} = \left(\frac{\partial U}{\partial m}\right)_{S,T}. \qquad \text{(III.70)}$$

Здесь F – свободная энергия; Z – общий изобарный потенциал; U – внутренняя энергия; S – энтропия системы.

Равенство (III.70) означает, что величина μ при постоянном V и T – есть изменение изохорного потенциала; при постоянном P и T – изменение изобарного потенциала; при постоянном S и T – изменение изостерического потенциала, соответствующих изменениям массы системы на единицу. Таким образом, давление двух фаз, находящихся в равновесии друг с другом, удовлетворяют уравнениям

$$\mu_1(P_1, T) = \mu_2(P_2, T) \equiv \mu, \qquad \text{(III.71)}$$

где μ – общее значение обоих химических потенциалов. При μ = const и T = const, величины P_1, P_2, σ и $(V_1 + V_2)$, где V_1 и V_2 – молекулярные объемы, должны быть постоянными. Тогда условие для минимального значения полного термодинамического потенциала в такой системе имеет вид

$$d\Omega = -(P_1 - P_2)\cdot dV_1 + \sigma \cdot dS = 0. \qquad \text{(III.72)}$$

Если V_1 – жидкая фаза, а V_2 – газовая фаза, то, подставив в (III.72) $V_1 = 4/3\ \pi \cdot r^3$ и $S = 4\pi \cdot r^2$ и продифференцировав, получим известное уравнение Лапласа, определяющее величину поверхностного или капиллярного давления $P_к$:

$$P_к = P_1 - P_2 = \frac{2\sigma}{r}. \qquad \text{(III.73)}$$

Здесь $r > 0$ и $r < 0$ – для выпуклых и вогнутых поверхностей, соответственно. Значения для каждого P_1 и P_2 вычисляют, исходя из следующих соображений.

Общее давление P_0 обеих фаз при плоской поверхности определяют из соотношения

$$\mu_1(P_0, T) = \mu_2(P_0, T), \qquad \text{(III.74)}$$

а при искривленной поверхности

$$\mu_1(P_1, T) - \mu_2(P_0, T) = \mu_2(P_2, T) - \mu_2(P_0, T). \qquad \text{(III.75)}$$

Если рассматривать молекулярные объемы, то величины $P_1 - P_0 = \delta P_1$ и $P_2 - P_0 = \delta P_2$ – малы, т.е. можно записать равенство

$$V_1 \cdot \delta \cdot P_1 = V_2 \cdot \delta \cdot P_2, \qquad \text{(III.76)}$$

где в рассматриваемом случае V_1 и V_2 – молекулярные объемы жидкости и пара соответственно.

Применив к ним уравнение (III.73) в виде

$$\delta \cdot P_1 - \delta \cdot P_2 = 2\sigma / r, \qquad \text{(III.77)}$$

находят искомые δP_1 и δP_2:

$$\delta \cdot P_{ж} = \frac{2\sigma}{r} \cdot \frac{V_г}{V_г - V_{ж}},$$

$$\delta \cdot P_г = \frac{2\sigma}{r} \cdot \frac{V_{ж}}{V_г - V_{ж}}. \qquad \text{(III.78)}$$

Если капля жидкости находится в паре, то величина $V_{ж} << V_г$, и ею можно пренебречь в знаменателе уравнений (III.78).

Принимая пар в качестве идеального газа, значения $V_г$ определяют из известного для идеального газа соотношения

$$V_г = T / P_г \approx T / P_0. \qquad \text{(III.79)}$$

Подставив эти значения $V_г$ в уравнения (III.78), получим

$$\delta \cdot P_{ж} = 2\sigma / r. \qquad \text{(III.80)}$$

$$\delta \cdot P_г = 2\sigma \cdot V_{ж} \cdot P_0 / r \cdot T. \qquad \text{(III.81)}$$

Отсюда видно, что давление пара над каплей жидкости, находящейся в паре, превышает давление насыщенного пара над плоской поверхностью жидкости, увеличиваясь с уменьшением радиуса капли.

Однако при достаточно малых размерах капли величина $\delta P_г / P_0$ уже не мала и, следовательно, формулами (III.80) и (III.81) пользоваться уже не корректно вследствие сильной зависимости объема пара от давления.

Учитывая, что жидкость малосжимаема и влияние изменения давления в ней незначительно, левую часть уравнения (III.75) можно заменить на $V_{ж}\delta P_{ж}$, а правую часть заменить на значение химического потенциала в виде

$$\mu = T \cdot \ln P_г + \chi(T), \qquad \text{(III.82)}$$

где $\chi(T)$ – член соотношения, учитывающий зависимость системы от температуры.

Тогда получается соотношение

$$\delta \cdot P_{ж} = P_{ж} - P_0 = \frac{T}{V_{ж}} \cdot \ln \frac{P_г}{P_0}. \qquad \text{(III.83)}$$

Но так как $\delta P_{ж} >> \delta P_г$, то разность $(P_{ж} - P_0)$ можно заменить на $(P_{ж} - P_г)$ и, использовав уравнение (III.73), получим окончательно следующее соотношение:

$$\ln \frac{P_г}{P_0} = \frac{2\sigma \cdot V_{ж}}{r \cdot T}, \qquad \text{(III.84)}$$

где величина $P_0 = RT/V_{ж}$ – характеристическое давление для конденсированной фазы. Другими словами, это то давление, которое потребовалось бы, чтобы сжать вещество этой фазы до ее молярного объема $V_{ж}$ в условиях подчинения уравнению состояния идеального газа.

Уравнение (III.84) – уравнение Томсона – Кельвина. Для случая искривленной поверхности в виде мениска уравнение Кельвина можно также получить, исходя из следующих соображений. Мениск находится в равновесии только тогда, когда капиллярное давление $P_к$ уравновешено каким-либо внешним воздействием. Так, для системы жидкость – пар величина $P_к$ обуславливает изменения в давлении пара жидкости, которая образует мениск, от P_0 до P, где P_0 – давление насыщенного пара над ровной поверхностью, P – давление насыщенного пара над искривленной поверхностью.

Согласно законам термодинамики изменение механического давления при постоянной температуре приводит к изменению молярной свободной энергии G:

$$\Delta G = \int V \cdot dP. \qquad \text{(III.85)}$$

Если молярный объем V считать постоянным и заменить ΔP на выражение $\Delta P = P_к = 2\sigma/r$, то уравнение (III.85) принимает вид

$$\Delta G^1 = 2\sigma \cdot V / r. \qquad \text{(III.86)}$$

Обычно свободную энергию вещества связывают с упругостью его паров. Считая пар идеальным газом, величину свободной энергии описывают выражением

$$G^1 = G^{1,0} + R \cdot T \cdot \ln P. \qquad \text{(III.87)}$$

Здесь G^1 и $G^{1,0}$ – молярная свободная энергия жидкости и пара соответственно.

Тогда:

$$\Delta G^1 = G^{1,0} + R \cdot T \cdot \ln P - G^{1,0} - R \cdot T \cdot \ln P_0 = R \cdot T \cdot \ln \frac{P}{P_0}. \qquad \text{(III.88)}$$

Для сферической поверхности радиуса r

$$R \cdot T \cdot \ln \frac{P}{P_н} = -\frac{2\sigma \cdot V}{r}. \qquad \text{(III.89)}$$

Уравнение (III.89) – также уравнение Томсона – Кельвина, где $P_н$ – давление насыщенного пара.

Свободная энергия, отнесенная к единице площади поверхности, эквивалентна поверхностному натяжению, определяемому как сила, деленная на единицу длины, т.е. эти два термина равнозначны.

Отрицательный знак в уравнении (III.89) свидетельствует о том, что величина P будет меньше $P_н$, если $\theta < 90°$. Это условие выполняется для большинства систем жидкость – твердое тело. Поэтому при одной и той же температуре давление пара над жидкостью, находящейся в капилляре, меньше этого давления над плоской поверхностью жидкости. Если твердое тело, имеющее цилиндрические поры r, находится в атмосфере пара, давление которого постепенно увеличивается, то пар должен конденсироваться в жидкость, как только его давление P достигнет значения, определяемого уравнением Томсона – Кельвина.

И наоборот, если поры уже содержат жидкость, испарение не начнется до тех пор, пока давление пара в системе не упадет до величины P, также определяемой уравнением Томсона – Кельвина и которая меньше величины давления насыщенного пара.

В случае, если радиусы капилляров неодинаковые и пористая среда находится в атмосфере пара при фиксированном давлении P, то конденсация будет происходить в порах с радиусом, равным или меньшим r, рассчитываемым по формуле Томсона – Кельвина.

Таким образом, если граница раздела жидкость – пар проходит в сечении поры, характеризуемым Кельвиновским радиусом $\rho_к$, то разница давлений в жидкой и газовой фазах определяется уравнением Лапласа, а парциальное давление пара – жидкости – уравнением Томсона – Кельвина. Эти уравнения являются фундаментальными соотношениями в физико-химии поверхностных явлений. Уравнение Томсона – Кельвина представляет собой термодинамическую зависимость давления насыщенного пара (или растворимости в окружающей среде) на границе раздела сосуществующих фаз от кривизны $1/r$ поверхности раздела, т.е. от размера (радиуса r) малых капелек, пузырьков, кристаллов и т.д.

При данной температуре в равновесных условиях это уравнение часто записывается следующим образом:

$$\frac{P_r}{P_0} = \exp\left(\frac{2\sigma_{1,2}}{r} \cdot \frac{V_1}{R \cdot T}\right) = \exp\frac{P_\sigma}{P_0}, \qquad \text{(III.90)}$$

где P_r и P_0 – давление насыщенного пара для искривленной и плоской ($1/r = 0$) поверхности соответственно; $P_\sigma = 2\sigma_{1,2}/r$ – капиллярное давление, в случае выпуклых поверхностей $r > 0$ (капельки, кристаллы), в случае вогнутых поверхностей (пузырьки) $r < 0$; $P_0 = RT/V_1$ – характеристическое давление для конденсированной фазы.

Величины капиллярных давлений $P_к$, точно так же, как пористость и проницаемость породы, являются макроскопическим свойством пористой среды, и изучение $P_к$ обязательно должно входить в комплекс анализа кернового материала.

В настоящее время многие исследователи пытаются разносторонне использовать экспериментальные данные по $P_к$ и сопоставить их с такими характеристиками пористой среды, как структурные особенности, удельная поверхность, а также проницаемость и относительная проницаемость.

Согласно рекомендации классического источника [628], методика изучения $P_к$ в лабораторных условиях должна предусматривать в качестве основного требования насыщение исследуемого образца пластовыми жидкостями в таких условиях, при которых происходило первоначальное формирование продуктивного пласта.

Однако последующие исследования [509, 514, 518, 624] показали, что характер изменения величин пластовых $P_к$ можно получить более простыми способами:

1) способом восстановления стационарного состояния (метод измерения $P_к$ в лабораторных условиях);

2) центрифугированием;

3) нагнетанием ртути и др.

Методы определения величин $P_к$ с помощью полупроницаемой перегородки и центрифугированием были рассмотрены в разделе I.

§ 2. ВЛИЯНИЕ СМАЧИВАЕМОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ГОРНОЙ ПОРОДЫ НА КАПИЛЛЯРНЫЕ ДАВЛЕНИЯ

Выше приведены общие сведения о физической сущности и природе возникновения капиллярного давления на поверхности раздела двух фаз. Известно, что если поверхность раздела соприкасающихся фаз плоская, то условие равновесия обеспечивается равенством давлений, действующих на плоскую поверхность раздела со стороны обеих фаз. При наличии же искривленной поверхности раздела появляются дополнительные силы, так как фазы имеют уже разные давления. Разность этих давлений названа поверхностным или капиллярным давлением $P_к$ и определяется уравнением Лапласа:

$$P_к = P_1 - P_2 = 2\sigma / r,$$

где P_1 и P_2 – давления в первой и второй фазах; σ – поверхностное натяжение между двумя фазами; r – радиус кривизны поверхности раздела: при $r > 0$ – выпуклая поверхность; при $r < 0$ – вогнутая.

Если же каплю воды нанести на плоскую поверхность твердого тела, то, как известно, капля воды примет форму, зависящую от характеристики смачиваемости поверхности. Угол θ, образованный касательной по отношению к искривленной поверхности капли воды, назван контактным и может изменяться от 0 до 180°.

Если угол θ изменяется в пределах между 0 и 60–75°, то система определяется как гидрофильная; если θ находится между 105 и 180°, то система гидрофобная. В диапазоне θ = 75–105° система характеризуется как нейтральная или с промежуточной смачиваемостью.

На примере таких фаз, как нефть и вода, можно показать, что при изменении кривизны поверхности капиллярное давление будет увеличиваться, чтобы сбалансировать влияние сил поверхностного натяжения. Уравнение Лапласа принимает вид:

$$P_к = P_1 - P_2 = \sigma \cdot \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right), \qquad \text{(III.91)}$$

где r_1 и r_2 – радиусы кривизны поверхности, перпендикулярные друг другу. При таком определении $P_к$ радиусы кривизны, направленные вовнутрь воды, являются отрицательными, а направленные внутрь нефти – положительными, т.е. в зависимости от кривизны поверхности величина $P_к$ может быть положительной или отрицательной.

Если применяются жидкости, отличные от воды и нефти, то $P_к$ обычно определяется как

$$P_к = P_{нсм} - P_{см},$$

где $P_{нсм}$ – давление в несмачивающей жидкости; $P_{см}$ – давление в смачивающей жидкости.

Таким образом, радиус кривизны поверхности и, следовательно, $P_к$ определяется локальной геометрией пор, смачиваемостью и «историей» насыщения пористой среды жидкостями.

Однако вывод аналитического выражения этой непростой взаимосвязи между перечисленными факторами оказался очень сложным. Поэтому обычно идут по пути экспериментального определения $P_к$. Единственным условием, при

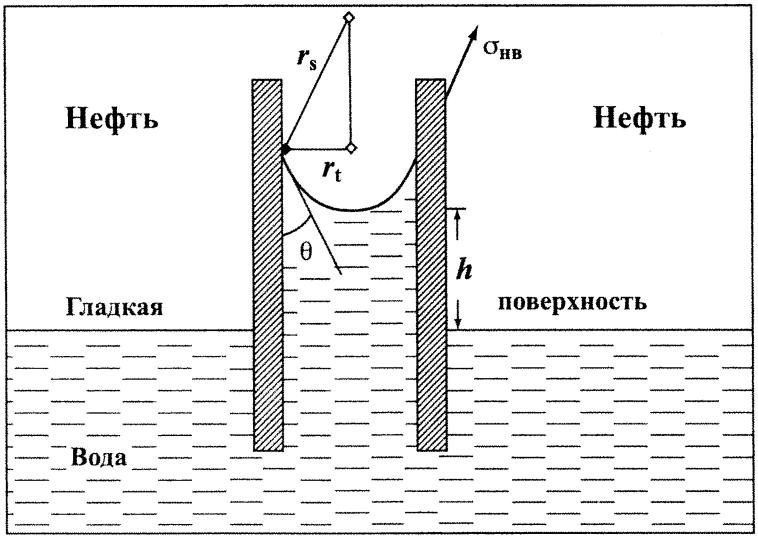


Рис. III.16. Схематическое изображение капиллярной трубки радиуса r_t для расчета величины $P_к$ во взаимодействии с поверхностными силами

котором величина $P_к$ может быть рассчитана, является замена сложной геометрии пор горной породы капиллярной трубкой определенного радиуса. Это условие схематически изображено на рис. III.16, где показана гладкая поверхность между водой и нефтью и поверхность, имеющая контактный угол θ по отношению к воде в капиллярной трубке радиусом r_t. Если капиллярная трубка довольно узка, то поверхность раздела может быть аппроксимирована как часть сферы с радиусом r_s. Так как поверхность принята сферической, то оба радиуса кривизны также равны r_s. Но радиус сферической поверхности r_s больше, чем радиус капиллярной трубки r_t. Соотношение между этими радиусами выражается следующим образом:

$$\frac{r_t}{r_s} = \cos\theta \text{ или } \frac{1}{r_s} = \frac{\cos\theta}{r_t}. \qquad \text{(III.92)}$$

Подставив (III.92) в уравнение (III.91) и полагая, что оба радиуса кривизны равны r_s, получим выражение для капиллярного давления в величинах радиуса трубки и поверхностных сил:

$$P_к = \frac{2\sigma \cdot \cos\theta}{r_t}. \qquad \text{(III.93)}$$

Чтобы уравновесить направленные вверх силы, обусловленные действием поверхностного натяжения σ, давление в нефти над гладкой поверхностью должно быть бóльшим, чем давление в воде (ниже поверхности): эти силы ответственны за подъем искривленной поверхности в капиллярной трубке относительно гладкой поверхности.

Если же поверхность гидрофобна, то $\theta > 90°$, $\cos\theta < 0$, а силы поверхностного натяжения действуют вниз, перемещая искривленную поверхность в капиллярной трубке ниже гладкой поверхности (например, в системе ртуть – воздух давление ртути больше давления воздуха).

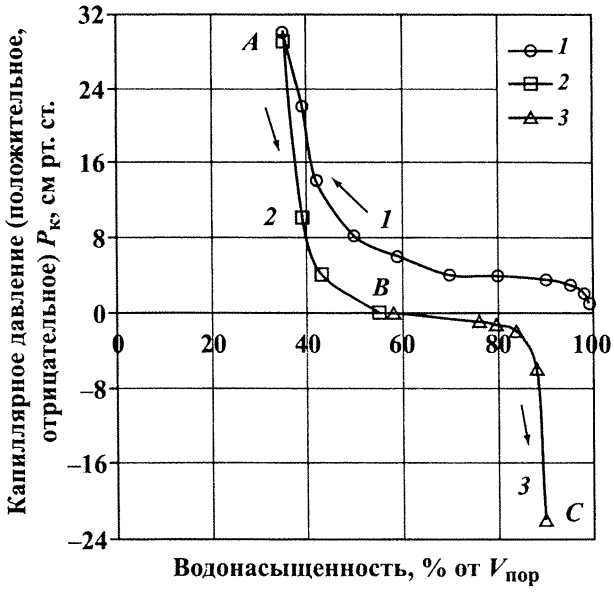


Рис. III.17. Полная кривая зависимости капиллярного давления $P_к$, полученная на гидрофильном керне.
Точки: *A* – неуменьшающаяся насыщенность смачивающей жидкости; *B* – $P_к = 0$ для несмачивающей жидкости; *C* – неуменьшающаяся насыщенность несмачивающей жидкости; *1* – дренирование; *2* – самопроизвольная пропитка; *3* – принудительная пропитка

В связи с тем, что единственную равновесную величину θ можно измерить только на гладкой, очень чистой поверхности и что это не всегда осуществимо, на практике чаще всего измеряют (и добиваются воспроизводимости) так называемый наступательный угол $\theta_{наст}$, который является максимальным и получается при продвижении жидкости вперед (или вверх по отношению к гладкой поверхности); отступающий угол $\theta_{отс}$ является минимальным и образуется при движении жидкости вниз (по отношению к гладкой поверхности).

Разницу ($\theta_{наст} - \theta_{отс}$) называют гистерезисом контактного угла, она может достигать значительных величин (до 60°). Причиной гистерезаса θ может быть шероховатость поверхности, ее неоднородность и др. Гистерезис θ является одной из причин гистерезиса капиллярных давлений, измеренных при увеличении насыщенности или при уменьшении последней.

Гистерезис капиллярных давлений, обусловленный гистерезисом контактных углов, отмечается в случаях, различающихся по направлению изменения насыщенности: при дренировании и пропитке. При дренировании несмачивающая жидкость вытесняет смачивающую, при пропитке – наоборот, смачивающая жидкость вытесняет несмачивающую. При этом образуются различные кривые капиллярных давлений.

Кривая $P_к$ при дренировании получается при уменьшении насыщенности смачивающей фазы от ее максимума до неуменьшающегося минимума насыщенности при увеличивающемся капиллярном давлении от нуля до достаточно большой положительной величины. Для получения кривой $P_к$ при пропитке необходимо увеличивать насыщенность смачивающей фазы. На рис. III.17 приведен пример кривой $P_к$, измеренной на естественном образце породы для жидкостей нефть – вода в процессе дренирования и пропитки.

На кривой пропитки отчетливо различаются два участка [505]:

1) первый соответствует кривой **самопроизвольной** пропитки, которая начинается в точке максимального $P_к$ в момент окончания процесса дренирования и заканчивается при пересечении в точке, где $P_к = 0$;

2) второй участок кривой – **принудительная** пропитка, на которой $P_к$ уменьшается от нуля до значительной отрицательной величины.

Отмечается значительный гистерезис кривой $P_к$, причиной которого является гистерезис контактного угла θ. В процессе дренирования несмачивающая жидкость вытесняет смачивающую, т.е. выталкивает жидкость, которая покрывала поверхность твердого тела. Следовательно, по определению, контактный угол θ между жидкостями является отступающим углом. А в процессе пропитки важное значение приобретает уже наступательный угол $\theta_{наст}$, так как насыщенность смачивающей фазы увеличивается, а несмачивающей – уменьшается.

Таким образом, на рис. III.17 приведен пример трех участков полной кривой капиллярного давления для гидрофильной пористой среды. Кривая дренирования (кривая *1*) строится при постепенном увеличении капиллярного давления от $P_к = 0$ до значительной положительной величины, при этом вытесняемая смачивающая фаза (вода) остается непрерывной вплоть до максимального значения $P_к$, при котором прекращается гидравлическая непрерывность смачивающей фазы, а насыщенность достигает значения неуменьшающейся. При последующем постепенном уменьшении величины $P_к$ до нуля смачивающая фаза самопроизвольно впитывается (кривая *2*). В точке $P_к = 0$ (точка *B*) несмачивающая фаза (нефть) все еще непрерывна благодаря дополнительной нефти, полученной по мере увеличения отрицательной величины $P_к$. Но насыщенность нефтью продолжает уменьшаться пока не наступит момент ее полного разъединения и кривая $P_к$ не станет вертикальной. На участке с отрицательными значениями $P_к$ давление в воде (смачивающей фазе) больше, чем давление в несмачивающей фазе, что заставляет воду входить в образец породы. Это насильственная или вынужденная пропитка. Следует, однако, заметить, что факт более высокого давления в воде не означает, что теперь нефть стала смачивающей жидкостью. Здесь структура пор и смачиваемость обеспечивает отрицательное капиллярное давление даже в тех случаях, когда керн сильно гидрофобен.

По мере того, как $P_к$ становится все более отрицательным, насыщенность нефтью непрерывно уменьшается и наступает момент, когда нефть будет полностью разъединена, а кривая $P_к$ также становится вертикальной, но уже в отрицательной области.

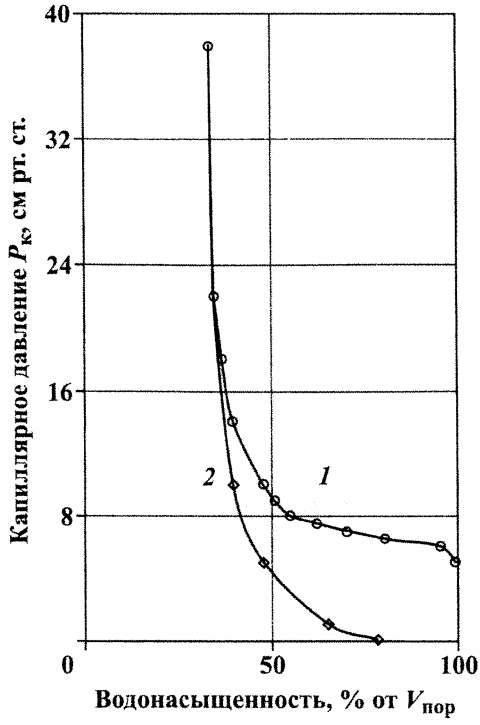
При этом достигается насыщенность, при которой теряется непрерывность несмачивающей фазы, и которая также может быть названа неуменьшающейся насыщенностью для нефти.

В связи с тем, что выделяют различные степени смачиваемости поверхности, целесообразно, на наш взгляд, подробнее рассмотреть поведение кривых $P_к$ в зависимости от разных характеристик смачиваемости.

КРИВЫЕ $P_к$ В СИЛЬНО ГИДРОФИЛЬНЫХ СИСТЕМАХ

На рис. III.17 и III.18 приведены графики для сильно гидрофильных систем, на рис. III.19 – для гидрофобных и на рис. III.20 – для сильно гидрофобных. Образцы пород сначала очищались толуолом, затем насыщались смачивающей их жидкостью: рассолом (рис. III.18), очищенной нефтью (рис. III.19). Оба образца (см. рис. III.17 и III.18) были сильно гидрофильны. Сильная степень смачиваемости водой на рисунках предопределила величины площадей под кривыми дренирования (кривая *1*) и принудительной пропитки (кривая *3*), которые различаются между собой.

Рис. III.18. Кривая капиллярного давления $P_к$, полученная на сильно гидрофильном керне; $K_{пр} = 28{,}2 \cdot 10^{-3}$ мкм^2.
Система: нефть и вода [604]: *1* – дренирование; *2* – самопроизвольная пропитка



Вследствие благоприятного изменения свободной энергии очень незначительная работа затрачивается в процессе пропитки, когда вода вытесняет нефть. И, наоборот, большая работа требуется в процессе дренирования, когда несмачивающая жидкость вытесняет смачивающую. Было показано [604], что работа,

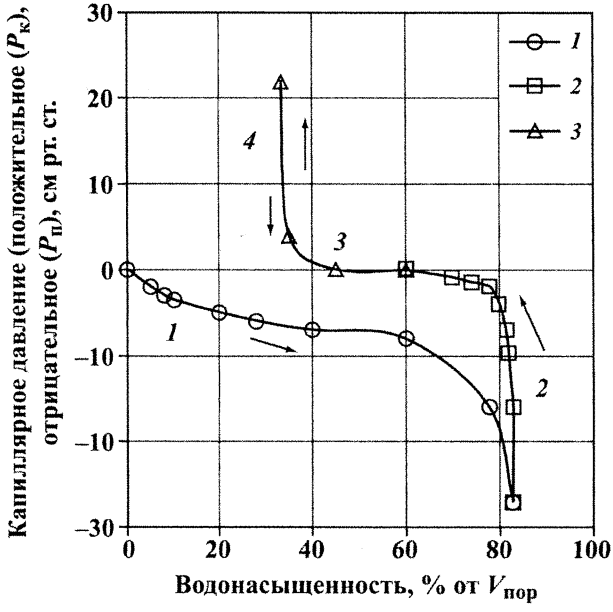


Рис. III.19. Полная кривая зависимости капиллярного давления $P_к$, полученная на гидрофобном керне.
Система: нефть и вода: *1* – дренирование; *2* – самопроизвольная пропитка; *3* – принудительная пропитка

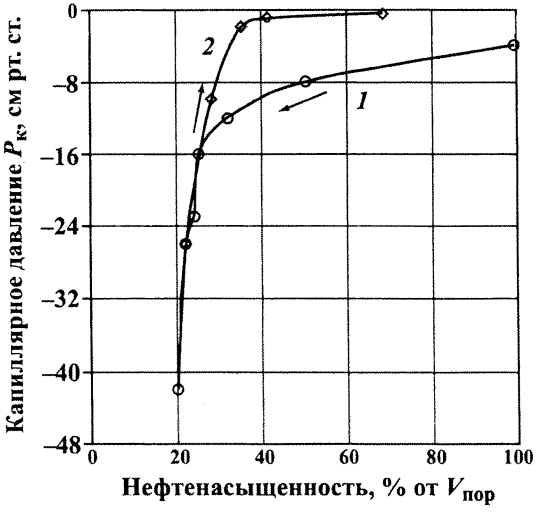


Рис. III.20. Кривая капиллярного давления $P_к$, полученная на сильно гидрофобном керне; $K_{пр} = 48{,}2 \cdot 10^{-3}$ мкм^2:
1 – дренирование; *2* – самопроизвольная пропитка

необходимая для того, чтобы одна жидкость вытеснила другую из керна, соответствует площади под кривой капиллярного давления. Для нефти, вытесняющей воду (кривая *1*), необходимая внешняя работа

$$\Delta W_{внеш} = -K_п \cdot V_{об\,к} \cdot \int_{S_{в1}}^{S_{в2}} P_к \cdot dS_в, \qquad \text{(III.94)}$$

где $V_{об\,к}$ – общий объем керна; $S_в$ – водонасыщенность.

Точно также работа, необходимая для того, чтобы вода вытеснила нефть (кривая *3* принудительной пропитки), равна

$$\Delta W_{внеш} = -K_п \cdot V_{об\,к} \cdot \int_{S_{в1}}^{S_{в2}} P_к \cdot dS_н. \qquad \text{(III.95)}$$

Из рис. III.17 видно, что площадь под кривой $P_к$ при дренировании относительно велика, так как большая часть работы затрачивается нефтью, чтобы вытеснить воду. Если же керн (см. рис. III.18) очень сильно гидрофилен, то большая часть воды впитывается обратно в керн самопроизвольно и остаточная нефтенасыщенность достигается при $P_к = 0$. Водонасыщенность $S_в$ после самопроизвольной пропитки равна почти 80 % от $V_{пор}$, в то время как менее гидрофильный керн (рис. III.17) после самопроизвольной пропитки показал $S_в = 55$ % от $V_{пор}$, а далее дополнительная вода может быть втянута в керн под действием только внешних сил (рис. III.17, кривая *3*).

Однако, как видно из рисунков, площадь под кривой пропитки (см. уравнение (III.95)) немного меньше, чем площадь под кривой дренирования (см. уравнение (III.94)), что свидетельствует о том, что необходимо затратить больше работы при вытеснении воды нефтью, чем для вытеснения нефти водой.

КРИВЫЕ $P_к$ В СИЛЬНО ГИДРОФОБНЫХ СИСТЕМАХ

На рис. III.19 и III.20 приведены кривые $P_к$, измеренные на сильно гидрофобных образцах пород. Образец породы, показанный на рис. III.19, был об-

работан органохлорсиланом. Другой образец, показанный на рис. III.20, был сильно гидрофобным в естественном состоянии даже после того, как был очищен толуолом и высушен. Оба образца сначала насыщались нефтью, затем, по мере увеличения $P_к$, в области отрицательных значений была получена кривая *1* – дренирование (см. рис. III.19 и III.20). Так как нефть – смачивающая жидкость, то потребовалось затратить бóльшую работу, чтобы втолкнуть воду в керн (это видно по бóльшей площади под кривой *1* (уравнение (III.95)). Поведение нефти в роли смачивающей жидкости отличается от роли смачивающей воды. Это становится заметнее, если «перевернуть» график нормального $P_к$, т.е. если построить график функции $P_к$ от нефтенасыщенности: отмечается сильное сходство с рис. III.17 для гидрофильного образца, смачиваемого водой. Точно также, если рис. III.19 «перевернуть», то он будет похож на рис. III.18 для гидрофильного керна.

Кривая *2* на рис. III.19 и III.20 является кривой самопроизвольной пропитки для нефти, измеренной при $P_к$, уменьшающейся до нуля: нефть впитывается самопроизвольно почти так же, как вода пропитывает гидрофильный керн. Кривая *3* на рис. III.19 – кривая вынужденной пропитки нефти. Видно, что $P_к = (P_н - P_в)$ увеличивается до большой положительной величины. Как и раньше, площади под кривыми $P_к$ показывают, что работа, необходимая для вытеснения нефти, намного меньше, чем работа, необходимая для обратного вытеснения, т.е. когда несмачивающая жидкость вытесняет смачивающую из керна. Кривая *4* на рис. III.19 показывает, что вода не будет впитываться, если $P_к$ будет уменьшаться до нуля.

Таким образом, по мере того, как система порода – нефть – рассол становится более нейтральной по смачиваемости, переходная зона и площадь под кривой $P_к$ уменьшаются. Это объясняется тем, что для дренирования необходима меньшая работа, так как уменьшается поверхность породы для смачивающей фазы.

КРИВЫЕ $P_к$ ДЛЯ СЛАБОГИДРОФИЛЬНОЙ СИСТЕМЫ

Рассмотрим теперь поведение слабогидрофильной системы. Как и для сильногидрофильной системы, большая часть воды может быть вытеснена нефтью при любом данном $P_к$, создавая низкую водонасыщенность. Иначе говоря, при любом данном $P_к$ нефть приобретает способность занимать все меньшие и меньшие поры по мере того, как уменьшается смачиваемость системы водой. Более того, количество смачивающей воды, впитываемой в процессе самопроизвольной пропитки также уменьшалось бы по мере того, как система становилась бы более нейтральной по смачиваемости, так как при этом уменьшаются силы внедрения (или наступательные силы).

Поведение в ***слабогидрофобной системе*** аналогично. По мере того, как смачиваемость поверхности изменяется от сильно гидрофобного к нейтральному, площадь под кривой дренирования уменьшается. Опыты показали, что приложение внешней силы всегда необходимо для того, чтобы одну жидкость вытеснить другой, обусловливая определенную площадь под кривой $P_к$.

Теоретические соображения о механизме влияния смачиваемости на $P_к$

Выше указывалось, что аналитическое описание кривой $P_к$, выраженное уравнением (III.93), было получено для системы капиллярных трубок и двух

пар жидкостей (нефть – рассол и воздух – рассол). Стояла задача аппроксимации этого уравнения на более сложные системы.

Решение этого уравнения можно представить в следующем виде:

$$\left(\frac{P_к}{\sigma}\right)_1 \Big/ \left(\frac{P_к}{\sigma}\right)_2 = \frac{\cos\theta_1}{\cos\theta_2}. \qquad \text{(III.96)}$$

В работе [598] утверждалось, что лучшая корреляция может быть достигнута при использовании уравнения

$$P_к = \frac{2\sigma \cdot f(\theta)}{r_t}. \qquad \text{(III.97)}$$

Тогда соотношение между давлениями $P_к$, измеренными с двумя различными парами жидкостей, приобретает вид

$$\left(\frac{P_к}{\sigma}\right)_1 \Big/ \left(\frac{P_к}{\sigma}\right)_2 = \frac{f(\theta_1)}{f(\theta_2)}. \qquad \text{(III.98)}$$

Однако дальнейшие опыты показали, что это уравнение тоже действительно только для капиллярных трубок и только до тех пор, пока θ не достигнет 90°. Чтобы иметь возможность сравнить кривые $P_к$, измеренные на различных кернах различных пластов, пользуются эмпирической функцией Леверетта (1941 г.)

$$J(S_в) = \frac{P_к}{\sigma} \cdot \sqrt{\frac{K_{пр}}{K_п}}, \qquad \text{(III.99)}$$

где $K_{пр}$ – абсолютная проницаемость; $K_п$ – пористость.

В этом случае все данные по капиллярным давлениям по пласту сводятся к одной кривой.

В работе [602] изучали влияние смачиваемости на $P_к$ на образцах из химически инертного пористого тефлона, применяя набор чистых жидкостей, имеющих различные величины θ на границах с воздухом. В этих опытах исключалось влияние геометрического фактора. Наиболее важный результат заключался в том, что кривая $P_к$ дренирования не зависела от смачиваемости для истинных углов $\theta_т$ в пределах $\theta_т$ = 7–50°. Другими словами, значением cos θ в уравнении (III.96) можно пренебречь.

Авторы [603, 609] сравнили все кривые $P_к$ для случая θ = 0, полагая, что $f(\theta_2) = f(0) = 1$. Тогда уравнение (III.98) приобретает вид

$$\left(\frac{P_к}{\sigma}\right)_1 \Big/ \left(\frac{P_к}{\sigma}\right)_{\theta=0} = f(\theta_1). \qquad \text{(III.100)}$$

Сравнивая истинный контактный угол $\theta_т$, измеренный на гладкой, плоской поверхности, с кажущимся контактным углом $\theta_а$, рассчитанным из уравнения (III.100), получили

$$\cos\theta_а = f(\theta_т);\ \theta_а = \cos^{-1}\left[f(\theta_т)\right]. \qquad \text{(III.101)}$$

Отсюда видно, что если бы модель капиллярных трубок была действительна, то угол $\theta_а$ был бы равен $\theta_т$. Найдено, что когда $\theta_т$ = 90°, то расчетный $\theta_а$ изменяется от 37 до 43°, по мере изменения насыщенности.

Опыты других авторов [659] также подтвердили тот факт, что кажущийся контактный угол θ_a имеет меньшую величину, чем истинный $\theta_т$.

Влияние кривизны поверхности на кажущийся контактный угол

Имеется несколько причин, почему $P_к$, в особенности $P_к$ – дренирования, относительно не чувствителен к θ. Первой причиной является то, что использование фактора cos θ предполагает, что пористая среда может быть смоделирована как пучок круглых трубок. Но, как показали исследования [621], отклонение геометрии пор от пучка круглых капилляров, изменяет влияние θ на $P_к$. Трещины, широкие поровые отверстия и большие поры могут сильно влиять на внутреннюю форму кажущегося контактного угла [553].

Во-вторых, естественные образцы горных пород содержат большое количество острых краев, на которых имеется широкий диапазон допустимых контактных углов [545]. Угол, который образует поверхность жидкость/жидкость, при таком остром крае зависит от насыщенностей жидкостями и от геометрии на входе в пору больше, чем правильные локальные поверхностные условия [552].

Третья причина нечувствительности θ – шероховатость поверхности керна. Поверхностная шероховатость уменьшает кажущийся контактный угол, если последний измерен на гладкой плоскости, и увеличивает кажущийся контактный угол, когда истинный контактный угол θ больше чем 90°.

ОДНОРОДНО СМАЧИВАЕМЫЕ СИСТЕМЫ

Пороговое капиллярное давление при вытеснении и пропитке

Рассмотрим керн, содержащий смачивающую фазу в небольшом количестве и донасыщенный нефтью. Если керн сильно гидрофилен, то под действием капиллярных сил начнется самопроизвольная пропитка смачивающей жидкости и вытеснение несмачивающей. Скорость и количество пропитки зависит от смачиваемости, вязкости, поверхностного натяжения, истории насыщения, начальной водонасыщенности [645].

Если керн сильно гидрофилен, то достаточно большой объем смачивающей жидкости впитывается быстро, так как интенсивно уменьшается свободная поверхностная энергия. После окончания пропитки в керне остается неуменьшающаяся насыщенность несмачивающей фазы.

Если же керн насыщен смачивающей жидкостью на 100 %, то для того, чтобы несмачивающую жидкость втолкнуть в керн, необходимо относительно высокое капиллярное давление $P_к$, так как в этом случае увеличивается свободная поверхностная энергия.

Это $P_к$ названо давлением вытеснения или *пороговым давлением.*

Если гидрофильность керна меньшая, то количество и скорость спонтанно впитываемой смачивающей фазы уменьшается, вместе с тем снижается величина давления вытеснения, с которым несмачивающая фаза входит в керн. Как только система достигает нейтральной смачиваемости, ни одна из жидкостей не будет самопроизвольно впитываться.

Таким образом, если исходить только из условий смачиваемости, то самопроизвольная пропитка будет происходить при любом контактном угле < 90°, так как имеются некоторые движущие силы, чтобы вытеснить несмачивающую

фазу. Тем не менее, экспериментально было показано, что самопроизвольная пропитка в однородно смачиваемом керне прекращается при более низком значении контактного угла [595] вследствие влияния структуры пор, т.е. требуется некоторое положительное давление вытеснения, чтобы втолкнуть в керн как преимущественно смачиваемую, так и несмачиваемую жидкости.

Было показано, что имеется большой диапазон значений θ, для которых ни одна из жидкостей не будет впитываться: «Взаимодействие смачиваемости и структуры оказывают влияние на процесс самопроизвольной пропитки по мере увеличения θ».

Еще одним доказательством взаимодействия структуры пор и смачиваемости является факт, установленный [501]: во многих случаях кажущийся контактный угол оказывается бóльшим, чем истинный, измеренный по капле на пористой поверхности, т.е. получено подтверждение о влиянии структуры пор на смачиваемость.

Фракционная и смешанная смачиваемость

Имеется очень много работ, посвященных изучению пропитки воды в систему со смешанной смачиваемостью. Так, Ш.К. Гиматудинов [88] показал, что пропитка воды в систему прекращается, если более чем 50 % поверхности гидрофобно. Точно также, пропитка нефти прекращается, если более 50 % поверхности является гидрофильной. Но на скорость пропитки оказывало влияние, когда <50 % зерен было гидрофобным.

Краткие выводы

В качестве обобщения можно сделать следующие выводы. Стало очевидным, что если пласт имел промежуточную смачиваемость или был гидрофобен, а опыты были проведены на проэкстрагированных образцах пород, то форма кривой $P_к$ будет не соответствовать реальным условиям и покажет более высокую мощность переходной зоны.

Вторая ошибка может быть связана с низкой оценкой начальной водонасыщенности. Начальная водонасыщенность в пластовых условиях может быть или более высокой или более низкой, чем эта же величина, определенная на очищенном керне, т.е. все зависит от того, насколько смачиваемость водой очищенного керна сопоставима с природными условиями.

Это становится очень важным, если керн имеет в природных условиях или фракционную или смешанную смачиваемость. Игнорирование условий смачиваемости, особенно в случае трещинного пласта может способствовать недооценке (или переоценке) нефтеотдачи. При осуществлении заводнения трещинного пласта нефтеотдача в матрице контролируется капиллярными силами и гравитацией: в гидрофильных породах капиллярные силы будут помогать дренированию нефти, в то время как в гидрофобной породе они тормозят этот процесс [647].

Таким образом:

1) зависимость $P_к = f(S_в)$ контролируется взаимодействием смачиваемости, структуры пор и порядка насыщения системы жидкостями. Доказано, что пористая среда не может быть смоделирована пучком капиллярных трубок. В связи с тем, что не существует простой связи между указанными выше параметрами, кажущийся контактный угол, рассчитанный по кривой $P_к$ (или только по

кривой дренирования), будет лишь грубой (приблизительной) оценкой истинного θ;

2) опыты показали, что в однородно смачиваемой пористой среде капиллярное давление дренирования нечувствительно к смачиваемости при $\theta < 50°$. Это объясняется влиянием геометрии пор и исключительно грубой поверхностью пористой среды, которая сводит к нулю влияние контактного угла. Точно также, кривая $P_к$ спонтанной пропитки, измеренная в однородно смачиваемом керне, нечувствительна к смачиваемости при $\theta < 20°$.

Наиболее близкими к пластовым условиям являются измерения $P_к$, выполненные на естественных или восстановленных кернах с нефтью и водой. Опыты, выполненные с жидкостями воздух – вода или ртуть – вакуум, где одна из жидкостей является сильно смачивающей, могут быть применимы только к сильно гидрофильным пластам.

§ 3. МЕТОДИКА ОЦЕНКИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НАЧАЛЬНОЙ ВОДОНАСЫЩЕННОСТИ ПО МОЩНОСТИ НЕФТЯНОГО ПЛАСТА ИЗМЕРЕНИЕМ КАПИЛЛЯРНЫХ ДАВЛЕНИЙ НА ОБРАЗЦАХ ПОРОД-КОЛЛЕКТОРОВ

Физическое обоснование метода

Метод основывается на общеизвестном факте важной роли, которую играют капиллярные силы при установлении равновесия и движении жидкостей в пористых средах. Измерение капиллярных давлений на образцах пород – это метод моделирования в лабораторных условиях установившегося (стационарного) равновесного распределения пластовых жидкостей по мощности нефтяной залежи в процессе формирования последней.

Теоретического решения задачи распределения нефти и воды по мощности залежи с учетом влияния неоднородности по коллекторским свойствам пород до вскрытия продуктивного горизонта пока не существует. Известны фундаментальные работы Б.В. Дерягина, посвященные общей теории капиллярности пористых сред. Решали задачу о капиллярном подъеме жидкости в единичных капиллярах и пористых средах, применяя три различных независимых метода: статический, энергетический и кинетический [326].

При использовании статического метода задача отыскания равновесных высот капиллярного подъема сводится к решению системы двух уравнений, первое из которых представляет собой обычное уравнение равновесия сил тяжести и поверхностного натяжения, действующих на жидкость (или равенство гидростатического и капиллярного давлений), а второе характеризует зависимость высоты подъема мениска от геометрии капилляра. Для случая смачивающей жидкости ($\cos\theta = 1$) эта система уравнений имеет вид

$$\rho \cdot g \cdot h = 2\sigma / r; \quad h = f(r), \tag{III.102}$$

где σ – поверхностное натяжение жидкости на границе с паром; ρ – плотность жидкости; g – ускорение силы тяжести; h – высота подъема мениска над плоским уровнем жидкости; r – радиус капилляра.

Для простоты обычно r принимается равным радиусу кривизны мениска, форма которого считается сферической.

Графическое или аналитическое решение этой системы позволяет найти высоты подъема жидкости в различных капиллярах, форма которых описывается уравнением $h = f(r)$.

Задача отыскания равновесных высот капиллярного подъема жидкости энергетическими и кинетическими методами более сложна и здесь не рассматривается.

Таким образом, в основе метода оценки распределения начальной водонасыщенности по мощности нефтяного пласта лежит классическая теория равновесия между гравитационными и капиллярными силами:

$$P_к = \frac{h \cdot (\rho_в - \rho_н)}{10}, \qquad \text{(III.103)}$$

где $P_к$ – капиллярное давление, кг/см^2; h – высота в пласте выше уровня, на котором $P_к = 0$ (или точки в пласте от уровня «зеркала воды»), м; $\rho_в$ и $\rho_н$ – плотность воды и нефти.

Уравнения (III.102) и (III.103) означают, что на одном и том же горизонтальном уровне капиллярные давления равны между собой и уравновешены гравитационными силами и что распространение водонасыщенности $S_в$ по мощности продуктивного пласта неравномерно: на одном и том же уровне водонасыщенность меньше в высокопроницаемых и больше в малопроницаемых породах.

По количественному содержанию воды по мощности залежи последняя делится на две зоны:

– зону, расположенную непосредственно над уровнем, на котором $P_к = 0$, характеризующуюся наличием гравитационно-подвижной воды, и которую обычно называют переходной водонефтяной зоной; высота этой зоны равна высоте максимального капиллярного поднятия воды в поровых каналах [356];

– зону, лежащую выше уровня максимального капиллярного поднятия воды – нефтяную зону; содержание воды в этой зоне соответствует неснижающемуся объему воды на кривых $P_к = f(K_{о\,в})$, полученному в лабораторных условиях измерением величин $P_к$ на образцах пород с различной проницаемостью и пористостью.

При подсчете запасов нефти и газа следует учитывать различное содержание воды в первой и второй зонах; особенно это важно в тех случаях, когда нефтяной пласт имеет значительную мощность. Если окажется, что зона с гравитационно-подвижной водой мала по сравнению с мощностью вышележащей зоны, то пригодны любые лабораторные методы определения неуменьшающегося объема воды, приравниваемого к объему связанной и капиллярно-удерживаемой воды.

Таким образом, мощность переходной зоны можно определить на основании соотношений между капиллярными давлениями и водонасыщенностью, полученных экспериментально в лабораторных условиях. В основе пересчета лабораторных данных по $P_к = f(K_{о\,в})$ лежит предположение, что радиусы кривизны поверхностей раздела двух жидких фаз, характеризующие $P_к$, определяются только насыщенностью смачивающей жидкости и что имеются заметные изменения градиента давления в пласте при переходе от зоны чистой воды к зоне «чистой» нефти [9].

Иными словами, предполагается, что

$$P_к = \sigma_м \left[f\left(K_{о\,в}\right) \right]_м = \sigma_н \left[f\left(K_{о\,в}\right) \right]_н, \qquad \text{(III.104)}$$

где $K_{о\ в}$ – насыщенность смачивающей фазой; $\sigma_м$, $\sigma_н$ – межфазное натяжение для модели и натуры, т.е. кривая зависимости $P_к = f(K_{о\ в})$ имеет одинаковый характер как для лабораторных, так и для пластовых условий:

$$f(K_{о\ в}) = P_{к\ лаб} / \sigma_{лаб} = P_{к\ пл} / \sigma_{пл} \qquad \text{(III.105)}$$

или

$$P_{к\ пл} = P_{к\ лаб} \cdot \sigma_{пл} / \sigma_{лаб}. \qquad \text{(III.106)}$$

Отсюда следует, что на основании лабораторных данных о величинах $P_{к\ лаб}$, возникающих в исследуемых породах на границе вода – воздух, можно определить распределение начальной водонасыщенности по высоте залежи, начиная от уровня, на котором $P_к = 0$, т.е. на линии ВНК.

В качестве примера в табл. III.8 приведены результаты определения мощности переходной зоны продуктивных гидрофильных пластов в некоторых скважинах месторождений Величаевское и Зимняя Ставка Восточного Ставрополья.

Ниже приведен пример расчета мощности переходной зоны на основании лабораторных данных $P_{к\ лаб} = f(K_{о\ в})$ для образца № 2 месторождения Зимняя Ставка. Из кривой $P_{к\ лаб} = f(K_{о\ в})$ (в табл. III.8 график не приведен) видно, что, например, при $K_{о\ в} = 42{,}7$ % величина $P_{к\ лаб} = 0{,}264$ кг/см^2, а $K_{о\ в} = 38{,}2$ % водонасыщенность становится неуменьшающейся. После точки перегиба кривой эта водонасыщенность остается практически постоянной, несмотря на повышение $P_к$ до 1,0 кг/см^2.

В связи с тем, что в настоящее время отсутствуют экспериментальные данные о величинах межфазных натяжений на границе нефть – вода в условиях высоких давлений и температур указанных месторождений ($P_{пл} = 300$ кг/см^2 и $t = 130$ °С), применили экстраполяцию результатов работ [273, 276]. В работе [273] было установлено, что σ на границе малополярная нефть – вода при давлении $P_к = 250$ кг/см^2 и температуре $t = 80$ °С практически равна σ, измеренному при атмосферном давлении и температуре $t = 20$ °С.

Измерения межфазного натяжения σ исследованных нефтей нижнего мела Восточного Ставрополья на границе с пластовой водой, выполненные на приборе П.А. Ребиндера при атмосферном давлении и температуре $t = 25$ °С, показали, что в среднем $\sigma = 19{,}6$ эрг/см^2.

Принимая во внимание, что нефти исследуемого региона по содержанию неуглеводородосодержащих компонентов являются, подобно нефтям, описанным в [273], малополярными, можно экстраполировать полученные результаты и на более высокие давления и температуры.

Зависимость $P_{к\ лаб} = f(K_{о\ в})$ была получена методом восстановленного стационарного состояния вытеснением из образца воды воздухом. Межфазное натяжение воды на границе с воздухом $\sigma = 72$ эрг/см^2. При помощи уравнения (III.106) подсчитываются $P_{к\ пл}$ для любой водонасыщенности (см. табл. III.8).

Например, для $K_{о\ в} = 42{,}7$ % от $V_{пор}$ $P_{к\ пл} = 0{,}164 \cdot 19{,}6/72 = 0{,}072$ кг/см^2. Плотность воды и нефти в пластовых условиях исследуемых месторождений определялась пикнометрически [115] и оказалась равной $d_в = 1{,}03$ г/см^3 и $d_н = 0{,}729$ г/см^3, соответственно.

Согласно зависимостям (III.103) и (III.106) водонасыщенность $K_{о\ в} = 42{,}7$ % находится от ВНК ($P_к = 0$) на расстоянии (в м)

Таблица III.8

Примеры определения мощности переходных зон продуктивных пластов в некоторых скважинах нефтяных месторождений Восточного Ставрополья

Номер образца	Площадь, номер скважины; пласт; интервал отбора; $K_п$, %; $K_{пр}$, 10^{-3} мкм^2	Водонасыщенность $K_{о\,в}$, % от $V_{пор}$	Капиллярное давление, $P_к$, кг/см^2		Расстояние от уровня с $P_к = 0$, м	Отметки ВНК, м; переходная зона, м	Интервал испытаний, м, результаты	Порода
			Лабораторное	Пластовое				
1	Величаевская, 33; VIII; 3072–3075 м; $K_п$ = 17,1; $K_{пр}$ = 140,0	93,0 78,6 69,6 65,3 58,4 57,2 52,3 49,7 45,7 43,0	0,026 0,105 0,132 0,158 0,184 0,237 0,263 0,289 0,395 0,930	0,007 0,029 0,036 0,043 0,050 0,065 0,072 0,079 0,107 0,350	0,2 0,9 1,2 1,4 1,7 2,1 2,4 2,6 3,6 11,7	3079– для пласта $VIII_1$; 3083,5– для пласта $VIII_2$	3071–3078 нефть, воды 0,4 %	Песчаник разнозернистый, кварцевый, с глинисто-карбонатным цементом
2	Зимняя Ставка, 18; $VIII_3$; 3118–3120 м; $K_п$ = 20,0; $K_{пр}$ = 44,0	95,6 84,8 68,4 56,7 49,7 45,0 42,7 39,8 38,2 38,1	0,026 0,039 0,132 0,158 0,184 0,210 0,264 0,316 0,434 1,0	0,007 0,020 0,036 0,043 0,050 0,057 0,072 0,086 0,118 0,272	0,24 0,36 1,20 1,43 1,66 1,89 2,39 2,85 3,92 9,03	3120– по промысловым данным	3112–3120 нефть, воды 0,6 %	Песчаник мелкозернистый, алевритовый, с частыми прослоями глины темно-серой

$$h = \frac{10P_{к\,лаб}}{d_в - d_н} = \frac{10 \cdot 0,072}{0,301} = \frac{0,72}{0,301} = 2,39.$$

На рис. III.21 приведена кривая зависимости $P_{к\,пл} = f(K_{о\,в})$ для изученного типа пород, а также содержание и распределение водонасыщенности по мощности нефтяного пласта как функции расстояния от ВНК $K_{о\,в} = f(h)$.

Мощность переходной зоны определяли по графику (рис. III.21), выделяя интервал h, в котором имеют место значительные изменения водонасыщенности по мере незначительного изменения $P_{к\,пл}$.

Ниже точки, соответствующей значению неуменьшающейся водонасыщенности, расположена переходная зона, из которой может быть добыта вода вместе с нефтью, если капиллярные силы на этом участке преодолены движущими силами пласта. В приведенном примере $h \approx 3$ м, величину h можно также подсчитать, пользуясь данными табл. III.8. Таким образом, зная глубину отбора исследуемого образца породы, на основании полученных экспериментальных данных можно определить и линию ВНК.

Некоторые исследователи считают, что водонефтяной контакт (ВНК) – это вся переходная зона нефтяного пласта, в которой водонасыщенность изменяется от максимального значения в водонасыщенной части пласта и до минимального в нефтяной [397].

Уровень ВНК обычно определяется при помощи каротажных диаграмм и данных испытания скважин на приток нефти. Каротажные методы позволяют пока выделять только границы переходной зоны в целом. Предлагается также применение гидромеханических методов. В то же время справедливо считается,

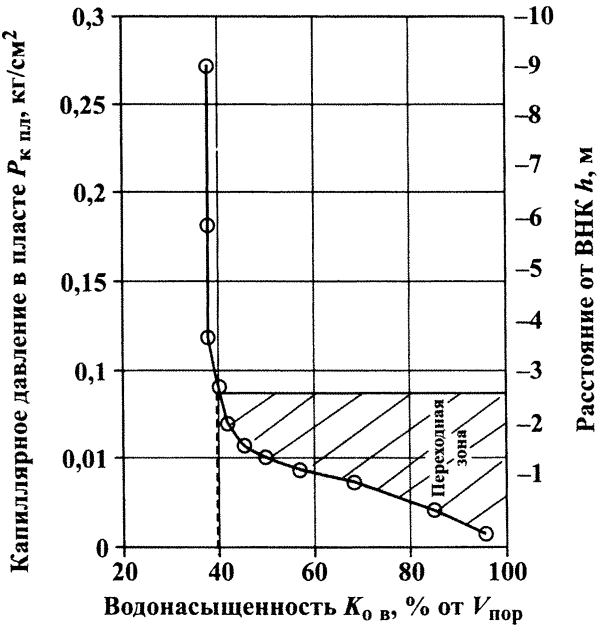


Рис. III.21. Зависимость капиллярного давления в пласте от водонасыщенности и распределения воды по мощности пласта, образец № 2, Зимняя Ставка

что эта переходная зона от чистой воды к чистой нефти под действием приложенных градиентов давления разделяется на три гидродинамически разные части:

1) нижнюю с однофазным движением воды при неподвижной нефти;

2) среднюю с одновременным движением воды и нефти;

3) верхнюю с однофазным движением нефти при неподвижной воде.

Таким образом, признается, что и в доэксплуатационный период начальная водонасыщенность неравномерно распределена по мощности нефтяного пласта. Определение ВНК как всей переходной зоны делает невозможным точную отбивку более узкой области, что вносит значительные ошибки в определение эффективной мощности продуктивного пласта. Если мощность переходной зоны значительна, то ошибка в отбивке ВНК соответственно возрастает.

В пласте следует различать два уровня воды:

1. Уровень свободной поверхности, на которой $P_к = 0$. Этот уровень с нулевым капиллярным давлением можно назвать физической линией ВНК.

2. Уровень, ниже которого фазовая проницаемость для воды значительно выше фазовой проницаемости для нефти, находящейся выше первого уровня.

Первый уровень является горизонтальной поверхностью, соответствующей статическим условиям пласта. Второй по мере уменьшения проницаемости пласта занимает все более высокое положение. Действительное положение первого и второго уровней воды может быть определено при комплексном рассмотрении данных электрокаротажа, опробования скважин испытателем пласта, а также данных капиллярного давления и относительной проницаемости.

Таким образом, в основу определения и расчета мощности переходной зоны положены реально существующие в природных условиях физические зависимости между капиллярным давлением и водонасыщенностью и условие статического равновесия между фазами, действующими в ненарушенном пласте. Зная глубину отбора исследуемого образца породы на основании полученной

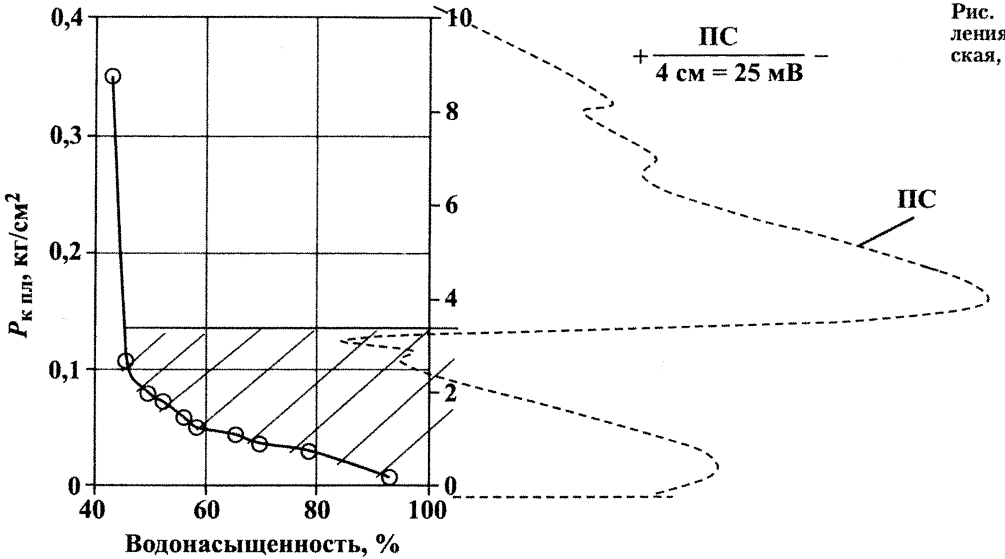


Рис. III.22. Сопоставление кривой капиллярного давления в пласте и показаний ПС, площадь Величаевская, образец № 1, $K_{пр} = 140 \cdot 10^{-3}$ мкм^2

зависимости $P_{к\ пл} = f(K_{ов})$, можно определить физическую линию ВНК. Эта зависимость может быть применена для определения места перфорирования скважин с целью уменьшения добычи воды из переходной зоны.

Следует учитывать, что капиллярная характеристика пород нефтяного пласта не одинакова для пород всех типов, составляющих залежь, и соотношение $P_{к\ пл} = f(K_{ов})$, полученное для данного образца, может не соответствовать капиллярной характеристике по всей мощности пласта. Для пластов, сложенных неоднородными по проницаемости породами, капиллярные характеристики будут различаться между собой.

Однако для всех типов пород на одном и том же расстоянии от ВНК капиллярные давления равны между собой вне зависимости от проницаемости породы, в то время как водонасыщенность по данным $P_к$ определяется размером пор или проницаемостью породы.

Профиль верхней границы переходной зоны определяется степенью неоднородности пласта выше уровня с нулевым капиллярным давлением. Для более точного определения профиля этой границы в каждой разведочной скважине необходимо проводить исследования зависимости $P_{к\ пл} = f(K_{ов})$ на нескольких образцах, отобранных по всей мощности пласта и особенно из его нижней части. Эти исследования необходимо проводить сразу же после их отбора с тем, чтобы дать своевременные рекомендации об условиях испытания скважин на приток нефти.

В работе [109] приведены конкретные примеры определения мощности переходных зон, сопоставление с показаниями ПС, зависимости $P_{к\ пл} = f(K_{ов})$, результаты определения ВНК по лабораторным и промысловым данным, а также сопоставление (рис. III.22) с испытаниями пласта.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДАННЫХ ПО ИЗУЧЕНИЮ КАПИЛЛЯРНЫХ ДАВЛЕНИЙ

Методика и порядок проведения лабораторных исследований и обработки экспериментальных данных заключается в следующем.

Мощности переходных зон определяют, как правило, для межконтурных и нефтяных скважин, в которых по результатам испытаний фиксируется нефть с незначительным, как правило, количеством воды. Например, результаты испытания скв. 33 Величаевского месторождения в интервале 3071–3078 м показали нефть с незначительным количеством воды, а в интервале 3088–3090 м ($VIII_3$ пласт на рис. III.22 не показан) – воду без признаков нефти. При подсчете запасов пласты $VIII_1$ и $VIII_2$ в этой скважине приняты полностью нефтенасыщенными, а разделяющие их малопроницаемые прослои посчитали «сухими». Эффективная нефтенасыщенная мощность оценена следующим образом: пласт $VIII_1$ – 9 м; $VIII_2$ – 2,8 м [109].

Изучение VIII пласта в целом показало, что капиллярная характеристика почти не изменяется при переходе от одного прослоя к другому, так как слагающие породы не различаются между собой по литотипу. Следовательно, можно произвести привязку результатов исследований величин $P_{к\ пл} = f(K_{ов})$ к $VIII_2$ пласту.

Линия нулевых капиллярных давлений (физическая линия ВНК, $P_к = 0$) обычно выбирается по минимуму ПС или КС. В данном случае физическая линия ВНК проведена по уровню 3085 м, исходя из следующих соображений: $VIII_3$ пласт полностью водонасыщен, а породы, слагающие малопроницаемый прослой между $VIII_2$ и $VIII_3$ пластами, являются гидрофильными. Следова-

тельно, под действием капиллярных сил эти прослои должны быть обязательно заполнены водой. Вода, заполняющая породы-неколлекторы, не может двигаться под действием существующих в пласте перепадов давлений, но эта вода способна передавать гидростатическое давление в жидкости, поддерживать непрерывность водонасыщенности поровых каналов, слагающих водоплавающие залежи.

Таким образом, уровень 3085 м можно считать физической линией ВНК. Пласт $VIII_2$ в других скважинах Величаевского месторождения на таких же гипсометрических отметках, как и скв. 33 является нефтеносным. Если считать пласт $VIII_2$ нефтеносным, то, как видно из графика (см. рис. III.22), этот пласт попадает в переходную зону, мощность которой $h \approx 5$ м.

Водоносный малопроницаемый прослой между пластами $VIII_1$ и $VIII_2$ надежно разделяет нефть этих залежей и может быть также принят в качестве физической линии ВНК. На этом уровне $P_к = 0$ и, следовательно, в пласте $VIII_1$ также имеется переходная зона.

Приведенный пример детальной интерпретации экспериментальных исследований капиллярных давлений показывает практическое значение этих исследований, а также целесообразность постановки более широких испытаний на образцах пород, отобранных в интервале, который будет подвергнут перфорации. Предложенная методика оценки эффективной мощности пласта имеет убедительное физическое обоснование.

Ради объективности анализа работ, посвященных обсуждаемой проблеме, необходимо упомянуть мнение автора [41], не рекомендующей пользоваться зависимостью $P_к = f(K_{ов})$, полученной на единичных образцах горных пород в лабораторных условиях, как не отражающей реального распределения начальной водонасыщенности по мощности неоднородного нефтяного пласта. В основе такого негативного отношения к капилляриметрическому методу лежит убеждение автора в том, что этот метод не учитывает «концевого эффекта», имеющего место в пластовых условиях и состоящего в том, что «...в нижней части участков пласта, расположенных на определенном расстоянии от ВНК и обладающих меньшей проницаемостью, чем у окружающей их среды, остаточная водонасыщенность будет больше той, которая характерна для литологически однотипной, но однородной породы с той же проницаемостью, расположенной на той же высоте».

Другими словами, в реальных неоднородных пластах распределение воды по мощности залежи зависит прежде всего «от взаимного расположения и размеров участков с разными коллекторскими свойствами относительно друг друга и относительно ВНК. В этих участках с аномально повышенной водонасыщенностью фазовая проницаемость для воды будет более высокой, что повлияет на коэффициент охвата залежи заводнением».

С пониманием физической сути влияния литологической неоднородности пласта (как микро- так и макронеоднородности) на распределение воды между определенными участками, необходимо согласиться. Однако это понимание все-таки относится к объяснению влияния локальной неоднородности. Учет влияния хаотического характера распределения различных литологических участков (линз, включений, тонких прослоев и т.д.) на охват заводнением практически осуществить пока что трудно.

Обработка же данных метода капиллярных давлений носит статистический характер и находится, по нашему мнению, на том же уровне обработки, что и другие промысловые данные, которыми пользуются при составлении проектов разработки, внося при этом очень полезные коррективы.

Практическое применение этой методики изложено в работе [454], посвященной вопросам моделирования нефтенасыщенности в коллекторах, но, к сожалению, во-первых, без ссылки на первоисточник [109], и, во-вторых, с ошибкой в графическом представлении зависимости $K_в = f(H_{у\,с\,в}, K_{пр})$, где $H_{у\,с\,в}$ – уровень свободной воды – показан в качестве функции, а водонасыщенность $K_в$ – в качестве аргумента. Та же ошибка повторена при графическом изображении зависимости $W_с = f(H_{у\,с\,в}, K_{пр})$, где $W_с$ – доля воды в потоке.

Предлагая метод моделирования нефтенасыщенности в пластовых условиях необходимо было соблюсти определенную корректность при использовании исходных данных. Например, в работе [454] не указывается, как получена величина $(\sigma \cdot \cos\theta)_{лаб} = 0{,}045$ Н/м. Надо полагать, что величины σ и $\cos\theta$ были измерены в лабораторных условиях. Далее, при ссылке на то, что величина $(\sigma \cdot \cos\theta)_{пласт} = 0{,}026$ Н/м взята «по справочным данным», не указан такой ценный справочник в списке литературы.

При решении таких серьезных вопросов нельзя допускать неточности, граничащие с небрежностью.

В зарубежной работе [593] на примере изучения образцов карбонатных пород убедительно показано достаточно эффективное использование данных по величинам $P_к$, полученным как при дренировании, так и при пропитке.

Выше показано, что величины $P_к$, полученные при дренировании гидрофильных пород полезно использовать для определения начального распределения водонефтенасыщенности по высоте залежи и уточнения таким образом объемов нефти при подсчете геологических запасов. К сожалению, практика получения экспериментальных данных о капиллярных давлениях при пропитке, не нашла пока что широкого применения. А эти данные так же эффективно могут быть использованы при моделировании процессов вытеснения нефти водой при заводнении и уточнении коэффициентов вытеснения гидрофобных систем.

В работе [593] приведены результаты исследования влияния капиллярных сил на коэффициент охвата залежи заводнением при различных условиях смачиваемости. Исследование было выполнено с целью объяснения поведения процесса заводнения крупной залежи в карбонатных породах на Ближнем Востоке.

Залежь представляет собой чередование прослоев проницаемых и малопроницаемых (от 0,1 до 1000 мД) пород с гетерогенной смачиваемостью, которая в опытах была воспроизведена. Было показано, что в процессе вытеснения нефти водой в гидрофобном коллекторе в расчетах недостаточно учитывать влияние только вязкостных и гравитационных сил, так как в процессе вытеснения устанавливаются квазиравновесные условия между упомянутыми силами и капиллярными силами вследствие существования дополнительного влияния межпластовых перетоков [547], что, как известно, не принимается во внимание при составлении проектов разработки.

В работе [593] смоделировано несколько комбинаций вязких, гравитационных и капиллярных сил в условиях контрастной изменчивости проницаемости пропластков, а также характеристики смачиваемости.

Обнаружено существование значительных перетоков нагнетаемой воды между Верхней (более проницаемой) зоной и Нижней (менее проницаемой), в результате чего вода преждевременно обводняла нижнюю зону, блокируя в ней нефть.

Положив в основу модель, имитирующую неоднородность проницаемости по мощности залежи и, следовательно, начальное распределение нефти и воды

при дренировании, а также при пропитке (в начале заводнения), просчитали три варианта вытеснения нефти водой при условиях: $P_к > 0$, $P_к = 0$ и $P_к < 0$.

В результате исследований получено, что при $P_к > 0$ (при дренировании) отмечен хороший охват заводнением: фронт заводнения двигался почти одновременно по всей мощности залежи. При $P_к = 0$ фронт заводнения продвигался быстрее в высокопроницаемой зоне, но охват по мощности все еще оставался хорошим. Однако при $P_к < 0$ основная часть нагнетаемой воды продвигалась в Верхней, более проницаемой зоне, в то время как вода в Нижней зоне продвигалась очень медленно, оставляя нефть неизвлеченной.

Таким образом, если не учитывать влияние капиллярных сил в процессе разработки, то динамика добычи нефти, начиная с момента заводнения, окажется неверной, не учитывающей участки с оставшейся в пласте нефти.

Механизм действия капиллярных сил на охват заводнением представляется следующим образом. До начала заводнения величины $P_к$ на границе раздела высоко- и низкопроницаемых слоев равны между собой. В начале заводнения вблизи нагнетательной скважины преобладают силы вязкости, и фронт воды устремляется по высокопроницаемым прослоям. Но вода начинает поступать и в низкопроницаемые прослои, откуда под действием тех же преобладающих вязкостных сил начинает перетекать в соседние высокопроницаемые слои, оставляя «свою» нефть невытесненной.

В результате возникает ситуация, при которой вода в высокопроницаемом слое неизбежно будет контактировать с нефтью в низкопроницаемом. Разные величины капиллярных давлений, присущие высоко- и низкопроницаемым прослоям, вызывают возникновение разности давлений в водной и нефтяной фазах, которая принуждает воду перетекать обратно из высокопроницаемого в низкопроницаемый прослой, вытесняя из него нефть и выравнивая фронт продвижения воды. Этот процесс происходит до тех пор, пока не установится равновесие между тремя действующими силами, и характерен как для гидрофильного, так и для гидрофобного коллектора. Различие заключается в том, что так как низкопроницаемый прослой в случае гидрофобного коллектора имеет более высокое отрицательное $P_к$, то капиллярное равновесие устанавливается при очень низкой водонасыщенности в низкопроницаемом прослое и когда ощутимый переток может происходить только тогда, когда в высокопроницаемом прослое нефтенасыщенность приближается к остаточной.

В работе [593] приведен рисунок, демонстрирующий эффективность вытеснения для случаев гидрофильного, нейтральной смачиваемости и гидрофобного коллектора. Из рисунка видно, что в исследуемом коллекторе, где высокопроницаемая зона находится в верхней части залежи, гравитационные и капиллярные силы действуют в одном направлении: вытеснение нефти из Нижней зоны. При $P_к = 0$ только сила тяжести способствует движению воды вниз, что опять же благоприятно для Нижней зоны. Но для гидрофобных слоистых коллекторов капиллярные силы действуют против гравитационных сил, что приводит к появлению барьера для движения воды вниз ($P_к < 0$). Низкопроницаемый, да еще и гидрофобный прослой не пропускает воду вниз. Особенно сильный барьер возникает в маломощном коллекторе.

В цитируемой работе были исследованы различные варианты взаимодействия вязких, гравитационных и капиллярных сил при вытеснении нефти водой из различных по степени изменения коллекторов по проницаемости. Выявлены оптимальные варианты. Например, увеличение приницаемости низкопроницаемых слоев в Верхней зоне в 4 раза значительно увеличило эффективность вытеснения в Нижней зоне, так как в этом случае Верхняя зона действует как

один большой гравитационный напор, и отрицательное капиллярное давление не может препятствовать перетоку воды, поскольку гравитационные силы преобладают.

Таким образом, достаточно убедительно показано, что капиллярное давление может оказывать значительное влияние на эффективность вытеснения и добычу нефти.

Оказалось, что течение жидкостей в гетерогенном по проницаемости и смачиваемости пласте контролируется «хрупким балансом» вязких, гравитационных и капиллярных сил, и что предварительное получение кривых капиллярных давлений на образцах пород при моделировании дренирования и пропитки может помочь в уточнении динамики работы пласта при заводнении.

§ 4. КАПИЛЛЯРНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ

Изложенные выше базисные сведения о физической сущности процессов адсорбции и смачиваемости поверхности твердого тела касались «незамкнутого» пространства. Отличительной особенностью дисперсных систем является их капиллярно-пористое строение. Наличие пор и каналов различных размеров и форм, а также характеристика смачиваемости поверхности обуславливает специфичность механизма поглощения, удержания и испарения влаги в такой системе.

Капиллярная конденсация (КК) – образование жидкой объемной фазы в смачиваемых данной жидкостью капиллярах, порах, микротрещинах адсорбента или в местах контакта его частиц. Процесс капиллярной конденсации является заключительным этапом общего адсорбционного процесса молекул жидкости в условиях насыщенных паров последней.

Первый этап – образование мономолекулярного слоя, второй – полимолекулярная адсорбция, третий – капиллярная конденсация. Первые два процесса, отражающие два различных механизма взаимодействия молекул адсорбата с поверхностью твердого тела, обусловлены действием электрических сил и сил притяжения и зависят от энергетической неоднородности поверхности. Процесс капиллярной конденсации зависит уже не от спектра адсорбционных центров поверхности, а от формы и размеров пустотного пространства, а также от характеристики смачиваемости изучаемой дисперсной среды. К вышеуказанным силам добавляется действие сил поверхностного натяжения, представляющих собой притяжение молекул тонкой адсорбированной пленки молекулами более глубоких внутренних слоев адсорбента. Это капиллярные силы, которые начинают действовать уже с момента образования на поверхности твердого тела полимолекулярного слоя жидкости.

Под действием капиллярных сил нарастающая пленка сорбированной воды будет стремиться принять форму наименьшей поверхности. В месте соприкосновения двух частиц пленка начнет утолщаться – образуются мениски. По мере дальнейшего увеличения относительной влажности на поверхности мениска начнется активная конденсация водяного пара. Этот процесс капиллярной конденсации, идущий сначала на вогнутых участках поверхности частиц, налагаясь на процесс продолжающейся сорбции молекул воды на выпуклых участках поверхности и суммируясь с ним, заставляет изотерму адсорбции резко загибаться кверху.

Таким образом, *основной признак капиллярной конденсации – появление мениска*. Таково схематическое описание современных представлений об адсорбционном процессе молекул жидкости в пористых средах и в условиях насыщенных паров последней.

Изучением механизма капиллярной конденсации занимались многие исследователи [636]. Один из основных вопросов – вопрос о пределах размеров пор, в которых возможна КК. По классификации, основанной на механизмах адсорбционных и капиллярных процессов, протекающих в порах, последние подразделяются на следующие разновидности: микропоры с радиусом $r < 6–7$Å; супермикропоры $6–7 < r < 15–16$ Å; мезопоры $15–16 < r < 1000–2000$ Å и макропоры $r > 1000–2000$ Å. Здесь r – эквивалентные радиусы пор, равные удвоенным отношениям площадей нормальных сечений пор к их периметрам [169, 170]. Исследуя адсорбцию паров воды на активированных углях, автор [169] определил, что КК происходит в переходных порах, эффективные радиусы которых обычно заключаются в пределах от 20 до 150 Å, т.е. капиллярная конденсация приводит к объемному заполнению сжиженным паром именно эту разновидность пор. По данным зарубежного автора [583], микропоры < 20 Å; мезопоры – 20–500 Å; макропоры > 500 Å.

В химии адсорбентов принята несколько иная классификация дисперсных структур по размерам пор, заполняющихся жидкостью при адсорбции [365]:

1) *макропористые адсорбенты* – эффективный радиус $r_п$ превышает 100–200 нм (> 10^{-5} см или 0,1 мкм). Эти поры не заполняются жидкостью при КК паров, а служат транспортными порами для паров адсорбата;

2) *переходнопористые адсорбенты* с $r_п$ от 1,5–6 до 100–200 нм (~10^{-7}–10^{-5}см или 0,001–0,1 мкм) – в них происходит полимолекулярная адсорбция паров и КК; нижняя и верхняя границы размеров пор ограничены возможностью проявления в них капиллярной конденсации;

3) *микропористые адсорбенты* с $r_п$ < 1,5–1,6 нм (<10^{-7} см или 0,001 мкм); по линейным размерам эти поры соизмеримы с адсорбируемыми молекулами; адсорбция в микропорах отличается от поверхностной: большая кривизна поверхности влияет на проявление адсорбционных сил во всем адсорбционном пространстве, и заполнение его происходит не послойно, а во всем объеме микропор, при существенном повышении энергии адсорбции и адсорбционного потенциала.

Изучая процесс сорбции водяного пара почвой, А.А. Роде [387] следующим образом представлял этот процесс: «Уже при самых минимальных значениях относительной упругости водяного пара (~1 %) идет образование мономолекулярного слоя адсорбированной воды и происходит оно за счет электростатических сил притяжения со стороны частиц твердого тела. Эти силы велики, так как начальный участок кривых сорбции быстро поднимается, что указывает на очень прочную связь этого слоя с поверхностью. В пределах до $P/P_н$ = 0,35–0,4 образуется полимолекулярный слой за счет действия преимущественно ван-дер-ваальсовых сил, исходящих от внешнего слоя уже сорбированных диполей воды, а также продолжающих действовать сил притяжения твердой поверхности. В интервале 0,4–0,8 сорбция происходит исключительно за счет сорбированных ранее диполей воды, а в точке 0,8 вода начинает сорбироваться в большем количестве, начинается капиллярная конденсация и изотерма адсорбции резко загибается кверху».

Простейший механизм КК, по мнению А.А. Роде, достаточно отчетливо можно представить, если рассмотреть узкий капилляр, в котором происходит сорбция паров воды. На стенке капилляра сначала образуется мономолекуляр-

ный слой, затем полимолекулярный, а по мере увеличения относительной влажности на стенке капилляра появляются капельки жидкости, находящиеся с полимолекулярным слоем в равновесии. Дальнейшее увеличение относительной влажности приводит к образованию новых капель или увеличению ранее образовавшихся до тех пор, пока капли не сольются, образуя мениск или жидкую объемную фазу.

Приведенные представления, хотя в основном и правильные, но слишком упрощены, так как не учитывают основного фактора, влияющего на механизм капиллярной конденсации – формы и размера поровых каналов дисперсной среды.

Вопросы теории капиллярной конденсации рассматривались во многих работах [102, 132–134, 145, 169, 324, 463]. Первые сведения по теории КК в отечественной литературе приведены в работе Б.В. Дерягина [134] на примере единичного конусообразного капилляра, закрытого с одного конца. Если такой капилляр приведен в соприкосновение с паром, то при наличии одновременных адсорбции и капиллярной конденсации часть капилляра будет заполнена капиллярно-сконденсированным паром, ограниченным мениском, а стенки остальной, более широкой части капилляра будут покрыты смачивающей пленкой толщиной h, образовавшейся в результате адсорбции.

Теория капиллярной конденсации, развитая Б.В. Дерягиным, могла бы явиться в дальнейшем инструментом при разработке практических методов определения размеров поровых каналов исследуемых дисперсных систем. К сожалению, эта теория в достаточной мере пока не используется в связи с кажущейся сложностью вычислений.

В работе [463], посвященной изучению многофазных процессов в пористых средах, также уделено большое внимание проблемам капиллярности, и, в частности, определению формы мениска в капилляре. Исходя из тех же условий образования и существования мениска при частичном заполнении капилляра жидкостью (трехфазная граница раздела жидкость – газ – твердое тело), авторы считают, что в любой точке мениска в состоянии равновесия имеется два главных радиуса кривизны: r_1 и r_2. Условием равновесия мениска в отсутствие внешнего поля служит постоянство его средней кривизны K:

$$1/r_1 + 1/r_2 = 2\overline{K} = \text{const}. \qquad \text{(III.106)}$$

Другими словами, мениск в состоянии равновесия должен иметь такую форму, чтобы сумма $(1/r_1 + 1/r_2)$ была постоянной в каждой точке поверхности.

Поверхность мениска по всему периметру капилляра образует постоянный контактный угол θ (угол смачивания) с твердой поверхностью. Величина этого угла определяется балансом сил на трехфазной границе (уравнение Юнга):

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{т-г} - \sigma_{т-ж}}{\sigma_{ж-г}}. \qquad \text{(III.107)}$$

Для смачивающих жидкостей $\theta > 0$ и мениск имеет вогнутую форму $1/r_1 + 1/r_2 < 0$. Для несмачивающих жидкостей $\theta < 0$ и $1/r_1 + 1/r_2 > 0$ – мениск выпуклый.

Уравнение (III.106) с граничным условием (III.107) определяет равновесную форму мениска в капилляре и соответствующее значение средней кривизны.

Форму мениска наиболее просто можно рассчитать только для кругового цилиндрического капилляра радиуса ρ. Мениск такого капилляра представляет собой часть сферы, главные радиусы кривизны которой выражаются через радиусы сферы и угол смачивания:

$$r_1 = r_2 = \rho / \cos\ \theta, \qquad \text{(III.108)}$$

и средняя кривизна:

$$2K = -\frac{\cos\ \theta}{\rho}.$$

Для приблизительного расчета радиуса капилляра более сложной формы вводят понятие кельвиновского радиуса $\rho_к$ – эквивалентного радиуса цилиндрического капилляра, равновесный мениск которого имеет ту же среднюю кривизну, что и равновесный мениск в исследуемом сложном коллекторе. По определению [102]:

$$\rho_к = -\frac{2\cos\ \theta}{1/r_1 + 1/r_2} = -\frac{\cos\ \theta}{K}. \qquad \text{(III.109)}$$

Знак «–» указывает на зависимость величины $\rho_к$ от формы поверхности раздела: вогнутой или выпуклой.

Наличие искривленной поверхности раздела между фазами приводит к появлению дополнительных сил, в результате чего давления обеих фаз уже не будут одинаковыми, т.е. поверхностное натяжение продуцирует перепад гидростатического давления через поверхность в виде

$$\Delta P = P_ж - P_г = \sigma_ж \cdot \left(1/r_1 + 1/r_2\right) = -\frac{2\sigma_{ж-г} \cdot \cos\ \theta}{\rho_к}. \qquad \text{(III.110)}$$

Эта разность названа поверхностным или капиллярным давлением $P_к$.

Капиллярное давление «растягивает» смачивающую жидкость ($P_к < 0$, когда $\cos\ \theta > 0$) и «сжимает» несмачивающую ($P_к > 0$, когда $\cos\ \theta < 0$). В случае смачивающей жидкости (с вогнутым мениском) $P_к$ направлено в сторону газовой фазы и способствует заполнению капилляра жидкостью. Если жидкость несмачивающая (выпуклый мениск), то $P_к$ направлено в сторону жидкой фазы и способствует вытеснению жидкости из капилляра.

Для большей части капиллярно-пористых адсорбентов, имеющих поры и капилляры различных размеров и форм, характерно наличие адсорбционного гистерезиса, проявляющегося в том, что десорбционная ветвь изотермы адсорбции смещена относительно адсорбционной ветви в область более низких значений $P/P_н$. Кроме того, для изотерм с гистерезисом характерно наличие точки горизонтального участка при $P/P_н \approx 1$.

Многие авторы считают, что основной причиной гистерезиса является капиллярная конденсация: при одной и той же относительной влажности воздуха при обезвоживании некоторые капиллярные пространства могут оказаться заполненными капиллярно-сконденсированной водой, в то время как при обводнении эти пространства не будут содержать подобной воды, вследствие того, что для образования соответствующего мениска требуется предварительное увеличение относительной влажности до значительно большей величины.

По мнению [219, 229], процесс КК состоит из двух этапов. Первый этап связан с сорбцией молекул адсорбата вокруг мест контакта твердых частичек и протекает, как правило, обратимо. Начало второго этапа КК характеризуется частичным заполнением капилляра жидкостью, т.е. образованием мениска, – трехфазной границы раздела. Критическим моментом в процессе конденсации является момент, когда при постепенном повышении давления паров седловидные мениски, продвигаясь навстречу друг другу, сомкнутся в горле поры и сконденсированная жидкость скачкообразно заполнит полость поры и горла. Это второй этап конденсации.

Однако десорбция или опорожнение пор происходит в три этапа: снижение давления паров до момента прорыва мениска во внутреннюю часть поры, затем скачкообразное опорожнение горл и полости поры и опорожнение клиновидной части пор. Очевидно, что заполнение полости поры и ее опорожнение происходит при разных относительных давлениях пара – заполнение происходит при той кривизне, которую имеет седлообразный мениск в момент смыкания менисков в горле поры, а опорожнение совершается при той кривизне, которую имеет сферический мениск, вписанный в горло поры. Так как кривизна сферы больше кривизны седла, то сорбционная ветвь изотермы всегда лежит правее десорбционной.

Отсюда можно сделать вывод, что как крутой подъем изотермы, так и крутой спуск ее связан с размером горла поры, так как первый соответствует моменту смыкания седлообразных менисков в горле поры, а второй – моменту прохождения через него сферического мениска. Следовательно, не имеет значения, какой ветвью гистерезиса пользоваться для определения размеров горла, так как область крутого подъема изотермы позволяет определить кривизну седла, а крутого спуска – кривизну сферы, т.е. обе величины можно использовать для вычисления размера горла. К таким выводам пришел автор [219], произведя математические расчеты на моделях шаров с различными способами упаковки. Следует отметить, что предложенное объяснение гистерезиса капиллярной конденсации не лишено физического смысла и привлекает своей простотой.

В работе [214] рассмотрен энергетический аспект процесса адсорбции–десорбции – изучалось изменение энергии при изменении объема жидкости при конденсации и испарении. Приведен следующий вариант объяснения существованию минимумов и максимумов на кривых дифференциальных теплот адсорбции. Жидкость в открытом капилляре под действием вогнутых менисков находится в растянутом состоянии. При $P/P_н \approx 1$ эти мениски выпрямятся и жидкость перейдет в нормальное состояние, что равносильно сжатию. При этом, помимо теплоты конденсации пара выделится теплота этого сжатия, т.е. на кривой ДТА фиксируется максимум. В процессе же десорбции сначала образуются мениски, которые растянут всю жидкость, а, следовательно, дополнительно к теплоте испарения поглотится теплота этого растяжения, т.е. на кривой отмечается минимум.

Основываясь на своей версии объяснения причины гистерезиса КК, А.А. Исирикян следующим образом истолковывает противоречивые результаты опытов, полученные зарубежными исследователями: в одних опытах подтверждалась сжимаемость пленки воды (потенциальная теория Поляни), а в других – растяжение (теория капиллярной конденсации Зигмонди).

Оказалось, что при адсорбции паров на тонкодисперсных адсорбентах (активированных углях) процесс адсорбции начинается и заканчивается при непосредственном контакте молекул адсорбата и адсорбента так, что для КК не ос-

тается свободного пространства. При этом адсорбционные молекулы укладываются более компактно.

В случае широкопористых адсорбентов процесс адсорбции не заканчивается образованием монослоя, а продолжается образованием в широких порах сначала полимолекулярных слоев, а затем капиллярно-конденсированной жидкости: в момент завершения КК требуется добавление очень небольшого количества жидкости, чтобы залить вогнутые мениски. При этом резко уменьшается кривизна менисков, увеличивается гидростатическое давление, т.е. жидкость в порах резко сжимается, а на кривых ДТА появляется максимум. Как правило, этот момент наступает тогда, когда величина $P/P_н$ растет быстро, а адсорбция – медленно. Сделан вывод, что сорбция в пористых средах происходит в три этапа:

1) моно- и полимолекулярная адсорбция;
2) капиллярная конденсация;
3) сжатие жидкости в порах.

Резкой границы между этими этапами нет. Третий этап особенно резко выделяется в случае однопористых адсорбентов.

Причину появления гистерезисной петли при изучении адсорбции и десорбции воды на поверхности глуховецкого совершенного каолинита авторы работы [432] объясняли не столько влиянием обменных катионов, как считал Р.Т. Мартин [592], сколько нежесткостью субмикроскопической структуры каолинита. После $P/P_н = 0{,}65$ на поверхности каолинита в виде островков появилась капиллярно-конденсированная жидкоподобная фаза, по границам которой возникало двумерное давление, которое оказалось вполне достаточным для разрыхления текстуры сорбента и появления дополнительных активных центров, участвующих в десорбционном процессе и способствующих появлению аномального гистерезиса. По мнению же [205], процесс капиллярной конденсации в глинах начинается только при $P/P_н > 0{,}9$. Существует также мнение, что более высокое положение десорбционной ветви для паров воды вызывается необратимым поглощением некоторого количества воды. Авторы работы [176] объясняют явление необратимой сорбции как одну из форм набухания скелета сорбента. Природа необратимой сорбции паров воды силикагелем и осадочными породами объясняется этими авторами следующим образом: при сорбции паров воды и заполнении пор конденсированной водой в последних образуются вогнутые мениски жидкой воды.

Стремление жидкости, ограниченной вогнутым мениском, уменьшить свою поверхность, вызывает некоторое растяжение жидкости и, как ответ на это действие, сжатие скелета адсорбента. Другими словами, скелет породы подвергается сжатию, причем давление, оказываемое на него, достигает нескольких десятков и даже сотен атмосфер. Под действием такого давления может произойти смещение твердых частиц и защемление молекул воды между ними.

Как видно из изложенного, несмотря на значительное число работ, посвященных изучению механизма конденсации, отсутствует единая точка зрения о физической причине гистерезиса, и, следовательно, о справедливости формулы Кельвина как универсальной зависимости давления насыщенного пара от кривизны поверхности жидкости. Еще К.В. Чмутовым (1949 г.) были поставлены опыты, показавшие, что в капиллярах и щелях конденсация происходит при более низких давлениях насыщенного пара, чем это требует формула Кельвина. Объяснить причину этого явления можно только в том случае, если представить, что переход пара в жидкость (конденсация) происходит либо на поверх-

ности уже образовавшейся жидкости в более узкой части капилляра, либо на стенках капилляра, образуя пленку, которая, находясь в неустойчивом равновесии, переходит в более устойчивый столбик жидкости.

В поисках ответа на эти вопросы были поставлены опыты по выяснению механизма конденсации воды в капиллярах и щелях [451, 136]. Полемизируя с К.В. Чмутовым, автор работы [451, 452] пишет: «Если механизм конденсации описывается первым случаем, то конденсация должна происходить только в закрытых с одного конца капиллярах, и столбик жидкости, возникнув на дне, будет постепенно увеличиваться, заполняя капилляр. Если же наблюдается второй случай, то конденсация может происходить и в открытых с обеих сторон капиллярах, независимо от того, имеется ли открытый или закрытый капилляр».

Опыты показали, что пар конденсируется на стенках капилляра, образуя пленку, которая вследствие разности гидростатических давлений переходит в столбик объемной жидкости. Но, с другой стороны, опытами Б.В. Дерягина и др. [136] было доказано, что граничная пленка обладает свойствами, отличными от свойств объемной жидкости. Эти отличия определяются не только тем, что молекулы воды находятся в поле поверхностных сил твердого тела, но и структурой расположения молекул, т.е. она должна быть более упорядоченной, что связано с более высокой (по абсолютной величине) энергией взаимодействия между молекулами, и, следовательно, внутренняя энергия такой жидкости находится на более низком энергетическом уровне. Такая жидкость после перехода в столбик объемной жидкости сохранит свою структуру. Иначе говоря, столбик сконденсировавшейся в капилляре жидкости обладает меньшей внутренней энергией. Следовательно, давление насыщенного пара над ней будет также меньше.

При адсорбции паров полярных жидкостей на гладких поверхностях был отмечен скачкообразный переход от адсорбционных слоев к объемной фазе [136]. Н.Н. Федякин также показал, что в атмосфере насыщенного пара на адсорбционной пленке появляются капельки жидкости, находящиеся с ней в равновесии. Причиной образования капелек может быть только увеличение химического потенциала слоев жидкости, сконденсировавшейся на пленке, которые, являясь лабильными, переходят в более устойчивое состояние.

Высказано предположение, что в капиллярах может быть и другая причина перехода от пленочной жидкости в объемную – неустойчивость цилиндрической пленки. В этом случае переход из пленки в столбик жидкости будет происходить до тех пор, пока поверхностное натяжение жидкости в пленке не будет в 2 раза больше, чем в столбике, а это значит, как известно из формулы Гиббса, что увеличение поверхностного натяжения ведет к уменьшению упругости насыщенного пара.

Таким образом, жидкость, переходя из пленки в столбик, оставляет на стенке пленку с более низкой упругостью пара, чем у объемной жидкости. Н.Н. Федякин пришел к следующим выводам. Некоторые жидкости могут конденсироваться в капиллярах при давлениях пара ниже насыщенного:

– это обуславливается тем, что жидкость в образовавшейся пленке на стенках капилляров обладает иной структурой, чем объемная;

– вследствие неустойчивости цилиндрической пленки на стенках капилляра, они переходят в столбики жидкости, заполняющие объем капилляра;

– свойства жидкости, которые она имела в пленке, частично или полностью сохраняются и в столбике, этим и объясняется понижение давления насыщенного пара над жидкостью, сконденсировавшейся в капиллярах.

Изучая процессы адсорбции – десорбции исследователи всякий раз сталкиваются с вопросом о справедливости использования методов термодинамики обратимых процессов. Капиллярная конденсация и десорбция в пористо-капиллярных средах относятся к числу процессов, представляющих собой последовательность необратимых переходов между устойчивыми равновесными состояниями. Для таких процессов характерно явление гистерезиса, которое обнаруживается, как только изменяется направление процесса в любом равновесном состоянии. Такие процессы обычно называют процессами с перманентным гистерезисом. Сорбционный гистерезис, наблюдаемый при капиллярной конденсации и десорбции воды в горных породах, относится именно к такому процессу. Однако, несмотря на необратимость, при его изучении в пористых средах применяются методы термодинамики обратимых процессов.

Справедливость такого подхода доказана в работе [324]. К экспериментальным данным по теплотам адсорбции в области гистерезиса были применены расчеты, выполненные по уравнениям термодинамики для обратимых процессов. Исходя из того, что каждая экспериментальная точка соответствует некоторому устойчивому равновесному состоянию адсорбционной системы, а в области гистерезиса переходы между соседними экспериментальными состояниями на изотерме адсорбции необратимы, можно сделать вывод, что обратимые окрестности соседних экспериментальных равновесных состояний не перекрываются, т.е. «между ними всегда имеется хотя бы один участок, отвечающий необратимому спонтанному переходу».

Иными словами, фактическая экспериментальная изотерма адсорбции представляет собой последовательность многократно чередующихся участков обратимой адсорбции и вертикальных ступенек, которые соответствуют необратимым изменениям в системе.

В связи с тем, что реальная пористая среда содержит огромное количество пор и каналов различного размера и формы, а капиллярная конденсация в изотермических условиях происходит при определенном давлении P, зависящем от размеров и формы каждой поры, процесс объемного заполнения отдельной поры при капиллярной конденсации является необратимым и происходит спонтанно. «Таким образом, при капиллярной конденсации на истинной изотерме адсорбции должны наблюдать до $\sim 10^{16}$ скачков, каждый из которых отвечает спонтанной конденсации в каждой поре. При этом каждому элементарному спонтанному переходу соответствует сорбция $\sim 10^4$ молекул воды. Между этими скачками имеются пологие участки обратимой сорбции в порах, не заполненных капиллярным конденсатом» [324].

Принимая во внимание приведенные рассуждения, можно считать доказанным справедливость применения уравнений термодинамики обратимых процессов к обработке экспериментальных данных по адсорбции – десорбции в связи с изучением удельной поверхности горной породы.

§ 5. ГРАНИЧНЫЕ СЛОИ. ТОНКИЕ ПЛЕНКИ

В системе горная порода – вода – нефть выделяются три границы раздела: минеральная поверхность (порода) – вода, порода – нефть, нефть – вода. На каждой из этих границ раздела существуют сложные поверхностно-молекулярные взаимодействия, различающиеся не только составом контактирующих компонентов, но и механизмом взаимодействия. Резкой границы между

этими парами компонентов не существует: их разделяют слои, называемые исследователями школы Б.В. Дерягина граничными.

В пределах этих слоев и осуществляются сложные физико-химические взаимодействия, характерные только для парных компонент, с одной стороны, и управляемые условиями функционирования всей системы, как единого целого, с другой. Но отдельные элементы системы, входя в организованную совокупность (систему) и подвергаясь различным внешним воздействиям, изменяют свои свойства, тем самым определяющим образом влияют на свойства всей системы на уровне кооперативных межмолекулярных взаимодействий. И, тем не менее, изучение каждой границы раздела заслуживает индивидуального рассмотрения, тем более, что свойства твердых и жидких граничных слоев характеризуются определенными различиями, которые можно отнести к различиям в механизмах взаимодействия контактирующих компонентов:

1) на поверхности твердых тел имеются заряженные точечные дефекты и их скопления, которые индуцируют в граничных слоях различные поляризационные структуры;

2) в жидких граничных слоях установлено существование полиморфных форм, различающихся по своему молекулярному и, следовательно, электронному строению.

Например, рассматривая граничный слой жидкости с твердой поверхностью, многие исследователи пришли к выводу, что поверхностные явления имеют трехмерный характер. При взаимодействии реальная структура твердого тела имеет значение не с точки зрения геометрической структуры, а с точки зрения расположения активных центров, точечных дефектов и их скоплений, электрически активных участков поверхности твердого тела. Говоря о точечных дефектах, имеют в виду взаимодействие на атомном уровне: активные участки определяются размерами, знаком и величиной заряда.

Граничный слой порода – нефть

Среди исследований свойств и толщины граничного слоя нефти на поверхности горной породы наиболее фундаментальными являются работы [303, 388, 459, 460]. Установлено, что граничный слой образован в результате адсорбции активных компонентов нефти на поверхности породообразующих минералов, следствием чего и является гидрофобизация поверхности. Именно образование адсорбционного слоя активных компонентов нефти ведет к построению на его основе граничного слоя нефти, вязкость которого на порядок выше вязкости нефти в объеме, а толщина в ряде случаев соизмерима с радиусом поровых каналов.

Экспериментально было установлено, что адсорбция асфальтенов (мг/см^2) из нефти на глине меньше, чем на кварце, в 1,7 раз, а на известняке – в 4,5 раза. Основной целью исследований было установление количества остаточной нефти, которая остается в пласте при достаточно большом градиенте вытеснения. Получено, что даже при ΔP = 4000 кг/см^2/м на поверхности образца горной породы остается твердообразный граничный слой толщиной 0,3 мкм. При градиенте ΔP = 5 кг/см^2/м толщина граничного слоя нефти составляет уже 1 мкм, но в реальных условиях это будет соответствовать 2–3 мкм.

Таким образом, для пор радиусом 7–12 мкм и толщины слоя 2 мкм остаточная нефть составит ~40 %. А.И. Русанов [392, 393] также показал, что толщина граничного слоя нефти зависит от ее физико-химических свойств, т.е.

более плотные нефти, с большим содержанием асфальтенов образуют граничные слои большей толщины.

Основные выводы, сделанные в работе [303] сводятся к следующему:

– на границе с твердой фазой в реальных условиях формируются граничные слои нефти толщиной до 5 мкм;

– формирование граничных слоев протекает во времени;

– при формировании граничных слоев наблюдается своеобразное фракционирование смол и асфальтенов по их молекулярным весам;

– свойства граничных слоев изменяются по толщине.

По мере приближения к твердой поверхности возрастает количество высокомолекулярных соединений, а также возрастает вязкость нефти.

В работе [385] исследовались толщина и свойства граничного слоя, образованного на молотом силикагеле (гидрофильная поверхность) и активированном угле (гидрофобная поверхность) предельных углеводородов (очищенное вазелиновое масло) и очищенной от воды и примесей нефти Арланского месторождения. Было получено, что нефть образует значительно более толстые и прочные граничные слои, чем предельные углеводороды как на гидрофобной, так и на гидрофильной поверхности, и что толщина граничного слоя нефти не зависит от химического состава твердой поверхности.

Целью экспериментальных исследований естественных нефтенасыщенных песчаников каменноугольного и девонского возраста Арланского месторождения было изучение химического состава граничного слоя нефти, образованного на поверхности породы за длительный период формирования залежи [459, 460].

Образцы песчаника подвергались последовательной холодной экстракции до полного удаления остаточной нефти и продуктов ее окисления. В качестве экстрагирующих растворителей применялись бензол, хлорбензол и хлороформ; учитывая, что эти жидкости обладают высокой растворяющей способностью по отношению к битумам, асфальтенам и металлпорфириновым комплексам, экстрагирование вели вплоть до выхода чистого растворителя.

После полного удаления остаточной нефти и продуктов ее окисления песчаники исследовались на содержание горючих компонентов методом двойного сожжения. Анализ показал, что по элементному составу относительное процентное содержание горючих элементов в песчанике соответствует нефтяному коксу с высоким содержанием серы.

Кокс, как известно, это нерастворимое в органических растворителях вещество, состоящее из плотно ассоциированных парамагнитных молекул. Однако, снятые ЭПР-спектры, а затем прокаливание песчаников до 600 °С не показали присутствия парамагнитных молекул, характерных для кокса. Было высказано предположение, что в результате эволюции граничный слой в зонах контакта породы с нефтью (в период длительного формирования залежи) подвергся структурной и химической перестройке с образованием уплотненного продукта, названного авторами карбено-карбоидным слоем. Этот продукт не образуется при искусственном контактировании пористой среды с пластовой нефтью.

Полученные результаты имеют большое практическое значение при определении характеристики смачиваемости поверхности коллектора нефти и при выборе вытесняющего агента, в особенности, при выборе поверхностно-активных веществ, применяемых при вторичной добыче нефти.

Влияние присутствия связанной воды на адсорбцию асфальтенов нефтесодержащими породами изучалось в работе [30]. Исследовали адсорбцию асфальтенов из их бензольных растворов на поверхности чистых песчаников девона и

карбона Башкирии и на полимиктовых песчаниках Западной Сибири. Получили, что адсорбции асфальтенов на песчаниках Башкирии близки, а на известняках – ниже, чем на песчаниках. Большее количество адсорбированных асфальтенов показали полимиктовые песчаники.

На этих же образцах исследовалось влияние связанной воды на адсорбцию асфальтенов. Показано, что содержание в поровом пространстве связанной воды значительно снижает адсорбцию асфальтенов. Для песчаников и известняков палеозоя величина адсорбции снижается в 2,5–3 раза, а для полимиктовых песчаников мезозоя Западной Сибири – почти в 10 раз.

Другими словами, в последнем случае связанная вода в большей мере изолирует адсорбционные центры поверхности минералов от углеводородной жидкости по сравнению с обезвоженной поверхностью.

Граничный слой вода – нефть

Изучению свойств поверхностной пленки, образующейся при вытеснении нефти водой, уделено недостаточно внимания. Наиболее известной оказалась работа [577], посвященная исследованию граничного слоя нефть–вода. К этому времени уже имелись доказательства жесткости поверхностных пленок нефти, образующихся на границе вытеснения нефти водой, и того, что высокая температура не предотвращала их образования.

В цитируемой работе [577] при разработке метода исследования исходили из того, что если нерастворимая пленка («монослой») распространяется на поверхности воды, то поверхностное натяжение системы должно уменьшиться. Тогда, если применить барьер «растеканию» пленки, т.е. ограничить движение молекул в пределах определенной площади, то поверхностное натяжение должно уменьшиться. При этом можно было считать, что молекулы пленки оказывают двумерное давление в плоскости поверхности, равное разности между σ_0 – чистой поверхности и σ – поверхностным натяжением поверхности, содержащей пленку:

$$\Pi = \sigma_0 - \sigma,$$

где Π – поверхностное давление, дин/см. Это весы Лангмюра.

При постановке этого эксперимента ставилась задача выяснить:

– состав межфазной пленки, являющейся, по-видимому, сложной смесью молекул, адсорбированных из нефти;

– химический состав, структуру и концентрацию нефти в объеме, так как в противном случае концентрация нефти в пленке не может быть оценена;

– является ли пленка монослойной или полислойной.

В опытах использованы весы Лангмюра; измерялось относительное давление пленки и модуль сжимаемости пленки. Получено, что:

1) разные нефти на границе нефть – вода образовывали межфазные пленки, физические свойства которых различались между собой;

2) значения измеренных параметров оказались зависящими от ионного состава и pH воды, а также от наличия неионных полярных молекул как в воде, так и в нефти;

3) образование естественных пленок в пористой среде при вытеснении нефти водой влияет на нефтеотдачу.

Пленка нефти представляет собой ориентированный монослой: углеводородные концы молекул ориентированы по направлению к нефтяной фазе. По-

этому при пониженной температуре закачиваемой воды такая пленка может способствовать росту и отложению кристаллов парафина.

Используя тот факт, что существует два механизма, при котором вода может двигаться сквозь поровое пространство и вытеснять нефть (под действием капиллярных сил и градиента давления), упомянутый автор следующим образом описывает ситуации, которые могут возникнуть в процессе перемещения воды. Для обоих механизмов вытеснения важное значение имеет, в каком направлении движется граница раздела: если граница раздела движется по направлению к твердой поверхности и прижимается к последней, то граничный слой приобретает свойства мембраны, жестко разделяющей нефть и воду. Тогда капиллярные силы не могут долго существовать, так как это подобно ситуации, когда любая жидкость становится более плотной (конденсируется) и может наступить состояние твердого тела. Опыты показали, что при некоторых условиях площадь границы раздела может уменьшиться ~ на 10 %, а это вполне достаточно, чтобы изменить состояние фаз.

Если же поверхность раздела жидкостей перемещается под действием градиента давления, то пленка может быть сжата до разрушения при градиенте ~10–20 дин/см. В случае, если граница раздела сжимается до состояния конденсированной фазы, а потом создаются условия для ее расширения, то пленка разрывается, и эти отдельные кусочки пленки восстанавливаются до нормального состояния, характерного для первоначального адсорбционного равновесия, и также могут препятствовать движению жидкостей в порах. Безусловно, здесь большую роль уже играют геометрия пор, распределение пор по размерам, характеристика смачиваемости и т.д. Но учесть эти свойства в совокупном взаимодействии очень трудно. Высказано предположение, которое было подтверждено работами [30, 303], что наиболее вероятными молекулами, образующими твердые пленки, являются смолы и асфальтены пластовых нефтей.

Показано [577], что даже небольшие добавки ПАВ уменьшают жесткость пленки. Примерно так же действует и NaCl: при добавлении в воду даже небольших количеств натриевой соли пленка не образовывалась. Оказалось также, что изменение pH воды в пределах от 5,5 до 8,5 не влияло на поведение пленки. Но при pH = 1,4 и pH=11,3 достигаются наиболее низкие давления разрыва. При pH = 12,6 пленки нефти не образовывались.

Состояние граничного слоя вода – нефть изучалось в работе [274]. Установлено, что толщина этого слоя зависит от поверхностного натяжения σ: ПАВ нефти могут привести к прорыву водной пленки, первоначально покрывающей твердую фазу.

Граничный слой вода – порода

Изучению структуры и свойств воды в слоях, прилегающих к межфазной границе раздела вода – твердая подложка, посвящено большое количество экспериментальных и теоретических работ, среди которых основополагающими являются работы школы Б.В. Дерягина с соавторами. Большой интерес к изучению свойств граничного слоя вода – твердая подложка связан с тем, что, как показали многочисленные экспериментальные исследования, свойства воды в тонких слоях и тонких порах существенно отличаются от свойств воды в объеме, и что эти отличия играют важную роль в различных технологических процессах (флотация, массоперенос в дисперсных системах, опреснение воды и т.д.) [16, 148].

Показано, что основную роль в изменении структуры воды в тонких граничных слоях играет действие твердой поверхности. К основным причинам, способным вызвать образование граничных слоев с особой структурой относятся: силы Ван-дер-Ваальса, электростатические силы и силы водородных связей молекул воды с атомами твердой подложки. В работе [600] отмечено, что хорошо смачивающие жидкости образуют граничные слои с повышенной плотностью, а плохо смачивающие – с плотностью пониженной по сравнению с объемной фазой. Однако было замечено, что влияние электрического поля на структуру граничных слоев оказалось не столь заметным. Значительно сильнее на структуру и свойства граничных слоев влияют деформируемые сетки водородных связей в воде под действием природы и числа активных центров твердой поверхности, способных образовывать эти связи с молекулами воды.

Для изучения толщины и свойств граничных слоев воды применялись различные экспериментальные методы. Оказалось, что спектральные методы (ЯМР, ИКС, рентгеноструктурный анализ) могут быть эффективно использованы только для изучения адсорбционных монослоев молекул, находящихся в непосредственном контакте с твердой поверхностью. По данным ЯМР [429], толщина граничного слоя воды составляет около 75 Å. В силикагелях граничный слой воды более упорядочен под действием гидрофильности поверхности, обусловленной большей концентрацией ОН-групп и влияющей на толщину слоя [633].

Таким образом, различными методами экспериментально доказано, что существует тесная связь между числом гидроксильных групп на поверхности кварца и толщиной слоя воды с измененной структурой. Было получено, что ослабление и разрушение водородных связей под действием температуры приводит к снижению толщины граничных слоев.

Методы исследования граничных слоев воды подразделяют на равновесные и неравновесные. К равновесным методам относятся пикнометрические измерения плотности жидкости, исследования оптической анизотропии граничных слоев, а также измерения сил взаимодействия, возникающих при равновесном сближении и перекрытии граничных слоев соприкасающихся частиц или плоских поверхностей, т.е. проявления так называемой структурной составляющей расклинивающего давления тонких пленок жидкости. Пленки, в которых существенное значение приобретают эффекты, возникающие вследствие взаимного влияния границ, называют тонкими пленками.

Экспериментальные исследования структуры граничных слоев различными методами показали, что изменения строения приповерхностного слоя касается не только первого мономолекулярного слоя, но и последующих слоев молекул на расстоянии 10–20 Å и более от поверхности. Основное внимание уделялось изучению структуры и протяженности граничного слоя. В работе [137] показано, что толщина этого слоя зависит от степени гидрофильности поверхности.

Авторы работы [174] исследовали взаимодействие толщины граничного слоя воды и двойного электрического слоя (ДЭС). Основная предпосылка исследований: как изменения свойств растворителя предопределяют изменение стандартного химического потенциала иона. Ожидалось, что изменение последнего приведет к тому, что строение ДЭС у гидрофильной поверхности качественно будет иным, чем у гидрофобной. В частности, гидрофильностью поверхности может быть объяснено возникновение ДЭС даже в отсутствие поверхностного заряда.

Для установления связи между граничным слоем и структурой равновесного ДЭС было введено понятие нерастворяющего объема, заключающегося в

том, что концентрация электролита вблизи гидрофильной поверхности уменьшается по сравнению с объемными значениями. Существование нерастворяющего объема было подтверждено ранее методом ЯМР [260].

По мнению [174], возникновение нерастворяющего объема объясняется аномалией диэлектрических свойств связанной воды, обусловленной снижением подвижности молекул воды в граничном слое, а, следовательно, и снижением их способности ориентироваться под воздействием электрического поля. Приведены результаты исследования этого вопроса в системе глинистый минерал–вода – соль. Получено, что толщина частично нерастворяющего слоя равна ~ 1 нм, а растворимость в этом слое понижена ~ в 10 раз. Этот вывод о толщине слоя пониженной растворимости согласуется с представлениями о строении равновесного ДЭС у гидрофильной поверхности.

Авторы [174] следующим образом объясняют взаимосвязь свойств граничного слоя воды и ДЭС. Так как вблизи гидрофильной поверхности вода претерпевает структурные изменения, вследствие чего изменяются многие другие свойства воды, в том числе и свойство не растворять вблизи твердой поверхности веществ, диффундирующих к последней из объема, то естественно предположить, что это свойство не растворять должно проявляться также и по отношению к противоионам диффузного слоя, так как механизм растворения противоионов такой же, как и механизм растворения веществ других компонентов.

Таким образом, одним из убедительных доказательств существования граничного слоя является наличие структурной составляющей расклинивающего давления.

В связи с доказанным фактом существования граничных слоев воды значительной толщины возникает вопрос о характере ее фильтрации сквозь глины и другие тонкодисперсные системы, а также вопрос о сохранении (или не сохранении) его свойств ньютоновской жидкости: физико-химический механизм фильтрации воды сквозь поры высокодисперсных пород разного минералогического состава до сих пор остается неясным, что не дает возможность однозначно решить вопрос о гидравлической связи между водоносными горизонтами, разобщенными глинистыми водоупорами. В какой мере и в каких условиях они являются водоупорами и в какой мере и каким образом возможен в геологическом аспекте обмен между ними жидкими флюидами разной природы?

Исследования скорости фильтрации воды в тонких порах стеклянной мембраны со средним радиусом пор 1–5 нм показали, что, несмотря на то, что граничные слои воды имеют повышенную вязкость (~ на 50 %), вода ведет себя как ньютоновская жидкость, т.е. в основном подчиняется закону Дарси:

$$V_ф = K_ф J,$$

где $K_ф$ – коэффициент фильтрации; J – градиент напора.

Но иногда наблюдалось отклонение от этой закономерности; тогда вводилась поправка, названная начальным градиентом J_0, т.е. $V_ф = K_ф (J - J_0)$. При $J \le J_0$ течение воды не происходило, что связывалось с влиянием капиллярного осмоса, особенно в тех случаях, когда исследовалась фильтрация воды сквозь глины.

Изучению влияния осмотических процессов на фильтрацию растворов электролитов в глинах посвящена работа [269]. Предполагалось, что процесс фильтрации растворов в глинах существенным образом может изменяться вследствие изменения баланса действия поверхностных сил, а также структуры граничных слоев воды и диффузных адсорбционных слоев ионов.

Действительно, под воздействием градиента напора и фильтрационный и капиллярно-осмотический потоки действуют обычно одновременно. При этом скорость фильтрации может изменяться, если возникает градиент концентрации и развивается встречный капиллярно-осмотический поток, который тормозит скорость фильтрации, что и приводит к отклонению от закона Дарси, и, следовательно, к возникновению начального градиента J_0.

Механизм взаимодействия фильтрационного и капиллярно-осмотического потоков зависит от соотношения концентраций по сечению тонких пор. Концентрации раствора в случае перекрытия диффузных слоев распределяются неравномерно. Известно, что концентрация растворов C_1 в тонких порах не равна концентрации раствора C_0 в объеме. Поэтому направление возникающего капиллярно-осмотического потока зависит от величины соотношения C_1/C_0. При $C_1/C_0 > 1$, т.е. при положительной адсорбции поток направлен в сторону меньшей концентрации; при $C_1/C_0 < 1$ – в сторону большей концентрации раствора, что наиболее характерно для глинистых систем.

В осуществлении этого механизма имеет большое значение размер пор в глинах. Если поры настолько малы, что становятся недоступными для молекул растворенного вещества (идеальная полупроницаемая мембрана), т.е. при $C_1 = 0$, то перенос воды происходит только за счет перепада осмотического давления по обе стороны глинистой мембраны в сторону раствора с бóльшей концентрацией.

Следует отметить, что теоретические разработки, связанные с явлениями капиллярного осмоса в высокопористых системах [271] пока что не нашли практического применения к глинистым породам. В частности, пока не научились отделять капиллярно-осмотический поток от фильтрационного. В работе [269] сделана попытка разделить влияние этих потоков. Получено, что если не учитывать скорость осмотических процессов, возникающих при фильтрации растворов солей различных концентраций, то значение коэффициента фильтрации K_Φ может двукратно занижаться или завышаться. Отмечено также, что с увеличением плотности глины интенсивность осмотических процессов возрастает.

Таким образом, физические и физико-химические свойства граничных слоев вода – порода имеют большой практический интерес, что и послужило основой для появления теории расклинивающего давления.

§ 6. РАСКЛИНИВАЮЩЕЕ ДАВЛЕНИЕ

Расклинивающее давление – наиболее важное свойство тонкого приповерхностного слоя смачивающей жидкости было открыто в 1935 г. Б.В. Дерягиным и М.М. Кусаковым [139]. Количественно это свойство характеризовалось величиной равновесного расклинивающего давления P, зависящего от толщины h тонкого слоя жидкости, разделяющего поверхности двух плоскопараллельных тел, и первоначально определялось «как давление P, с которым действует в состоянии равновесия слой жидкости на ограничивающие их тела, стремясь их раздвинуть».

В работах [131, 143] дается уточнение этого понятия: «О величине расклинивающего давления следует судить по добавочной силе N, которую надо прилагать к твердым телам, разделенным прослойкой жидкости толщиной h, для сохранения равновесия в дополнение к силам, находимым из уравнений гидростатики и классической теории капиллярности. Очевидно, что деля эту допол-

нительную силу, сжимающую тонкий слой, на его площадь, мы и находим расклинивающее давление последнего, уравновешиваемое этой силой. Если, наоборот, для поддержания равновесия окажется необходимым приложить к обоим телам дополнительную силу, стремящуюся их раздвинуть и утолщить разделяющую их прослойку, то расклинивающему давлению необходимо будет в этих случаях приписать отрицательный знак». Из этого определения следует, что расклинивающее давление P зависит только от природы обоих твердых тел и жидкости, из которой образован тонкий слой между ними, температуры, давления в системе и толщины слоя h. Опыты этих авторов показали, что величина P начинает заметно отклоняться от нуля для значений $h = 10^{-4} - 10^{-5}$ см и меньше.

Таким образом, для обеспечения равновесной толщины тонкого слоя жидкости необходимо приложить некоторое давление, отличное от давления в объемной жидкой фазе, из которой образован тонкий слой. Это избыточное давление и названо *расклинивающим давлением* (РД).

Было замечено, что даже небольшое уменьшение внешнего давления приводит к обратному утолщению жидкой прослойки и установлению нового равновесия при большей толщине слоя. Это – термодинамическое равновесие, обусловленное действием поверхностных сил особого рода, зависящих от толщины слоя и расстояния между ограничивающими его фазовыми поверхностями.

Если тонкая смачивающая пленка образована между твердой поверхностью и газообразной фазой, то «расклинивающее давление равно взятому с обратным знаком скачку давления между гидростатическим давлением P_1 в самом слое (равным давлению P_1 в соседних участках объемной жидкой фазы, с которой тонкий слой сообщается), и давлением P_2 в объеме прилегающей газовой среды» [135].

Отсюда видно, что в состоянии равновесия гидростатическое давление тонкого смачивающего слоя жидкости несколько меньше гидростатического давления в соседних точках газовой фазы.

Следует особо обратить внимание на то, что «равновесие имеет место за счет действия молекулярных сил на поверхности раздела пленка – газ, отталкивающих эту поверхность в сторону газовой фазы» [135]. Другими словами, РД приложено к фазовой границе раздела, а не к элементам объема самого тонкого слоя жидкости.

На протяжении нескольких десятилетий Б.В. Дерягиным с соавторами раскрывалась природа сил расклинивающего давления и уточнялась его физическая сущность. Это было вызвано не только тем, что появились работы, искажающие физический смысл природы расклинивающего действия тонких смачивающих пленок, но и тем, что учение о РД фактически дополняло классическую теорию капиллярности Гиббса [132–134, 137].

Известно, что исходные положения теории поверхностных явлений, разработанной Дж. В. Гиббсом, основаны на введении понятия межфазных сгущений экстенсивных величин: масс компонентов, свободной энергии и энтальпии [86].

Иными словами, в термодинамике гетерогенных систем Гиббса указанные экстенсивные величины определяются суммированием членов, пропорциональных объемам фазы и площадям поверхности раздела. Однако это верно при условии, что ни в одном месте системы переходные слои, принадлежащие разным поверхностям раздела, не перекрываются.

Очевидно, что всякая физическая поверхность раздела представляет собой зону конечной толщины, в которой действуют поверхностные силы и происходит перестройка молекулярной структуры, в результате чего концентрация

компонентов и объемная плотность свободной энергии и энтропии в точках переходной зоны должны отличаться от их значений вне этой зоны, т.е. за пределами действия поверхностных сил. Действительно, в реальной ситуации (например, в случае коллоидов и дисперсных систем) при сближении двух частиц может происходить перекрытие их поверхностных зон. В таком случае возникают сильные взаимодействия, зависящие от степени перекрытия. Если перекрытие происходит в области плоскопараллельной прослойки, то взаимодействие однозначно характеризуется изменением давления в ней по сравнению с давлением в той объемной фазе, частью которой является эта прослойка.

Иначе говоря, если в системе имеется такая прослойка, в которой вследствие малой толщины происходит перекрывание переходных зон между этой прослойкой и двумя фазами, ею разделяемыми, то в результате такого перекрывания нарушается аддитивность вкладов «гиббсовских» экстенсивных величин, вносимых двумя перекрытыми зонами. Очевидно, что для учета этих нарушений необходимо к свободной энергии G Гиббса прибавить член вида $AG(h)$, где A – площадь прослойки; h – ее толщина; G – межфазная свободная энергия. Дополнение члена $AG(h)$ означает, что изменение толщины прослойки в равновесном процессе требует затраты работы. При малом изменении толщины должно выполняться равенство

$$dG(h) = -\Pi(h) \cdot dh. \qquad \text{(III.111)}$$

Из этого уравнения следует, что $\Pi(h)$ – это давление, которое надо приложить к тонкому слою, чтобы сохранить его равновесную толщину или изменить ее в термодинамическом равновесном процессе. В связи с тем, что рассматривается изобарно-изотермический процесс, величина $\Pi(h)$ представляет собой давление, избыточное по сравнению с давлением в той фазе, частью которой является рассматриваемая прослойка.

Отсюда можно сделать вывод, что основным определением расклинивающего давления является:

$$\Pi(h) = P - P_0, \qquad \text{(III.112)}$$

где P – давление на поверхности прослойки (предполагаемые плоскопараллельными); P_0 – гидростатическое давление в фазе, утонченную часть которой представляет прослойка.

Как указывалось выше, существование РД было впервые установлено экспериментально работами [138]. В дальнейшем были рассмотрены различные слагающие РД, зависящие от степени перекрывания зон действия поверхностных сил и эффектов различной природы: ионно-электростатическая, молекулярная, адсорбционная, структурная и стерическая.

Чтобы лучше понять природу сил расклинивающего давления, можно в первую очередь рассмотреть жидкость, содержащую ионы. Известно, что наиболее общим и важным слагающим в сумме сил, действующих в такой системе, являются силы отталкивания, возникающие при перекрытии ионных сфер, образованных в тонком слое на двух его фазовых границах раздела. Если тонкий слой заключен между двумя одинаковыми по природе поверхностями, то на каждой из них расположен одинаковый по знаку и строению двойной слой ионов. Естественно предположить, что при утоньчении этого слоя периферийные части обоих ионных слоев начинают взаимно перекрываться, и, следовательно, должны появиться силы электрического отталкивания. Но так как толщина

ионных сфер обратно пропорциональна корню квадратному из концентрации электролита, а отталкивание наблюдается только при перекрытии ионных сфер, то радиус действия соответствующих сил, будучи одного порядка с эффективной толщиной двойных ионных слоев, также будет меняться обратно пропорционально величине $\sqrt{C}$. Расчеты показали [135], что при толщине тонкого слоя много меньше толщины двойных ионных слоев ионная слагающая РД будет также изменяться обратно пропорционально $\sqrt{h}$, где h – толщина водной пленки.

С другой стороны, из теории взаимодействия молекулярных сил известно, что на близких расстояниях молекулярное притяжение должно возрастать обратно пропорционально третьей степени этого расстояния. Следовательно, при достаточно больших давлениях можно преодолеть действие ионной слагающей РД и перейти при толщине, меньшей некоторой критической толщины $h = h_0$, в область таких слоев, для которых эта ионная слагающая делается меньше, чем молекулярное притяжение, и, результирующее РД, равное в данном случае разности ионного отталкивания и молекулярного притяжения, делается отрицательным. Это означает, что частицы должны слипаться.

Таким образом, сила, которую нужно приложить для преодоления электростатического отталкивания, препятствующего слипанию, будет тем меньше, чем больше концентрация электролита. В работе [363] экспериментально и расчетами показано, что величины РД уменьшаются по мере повышения концентрации электролита. Было получено, что, например, KCl создает более высокое РД, чем NaCl. Сделан вывод, что поверхностно-ориентированная фаза обладает большей растворимостью по отношению к KCl, чем по отношению к NaCl.

Эффект уменьшения РД по мере повышения концентрации электролита объяснялся тем, что в этом случае толщина соответствующего барьера будет мала вследствие того, что сила ионного электростатического отталкивания станет заметной только на таких малых расстояниях, на которых молекулярное притяжение оказывается уже достаточно большим, так как изменяется обратно пропорционально корню кубическому из толщины зазора.

Таким образом, ионно-электростатическая слагающая расклинивающего давления Π_e возникает при перекрывании диффузных ионных сфер, образующихся на обеих поверхностях прослойки. Математическое исследование этой составляющей показало, что равнодействующая максвелловских сил натяжений, действующих на каждую пластинку, сводится к их взаимному отталкиванию. В работе [352] было экспериментально подтверждено существование ионно-электростатической составляющей РД.

Молекулярная составляющая $\Pi_м$ расклинивающего давления обусловлена силами дисперсионного взаимодействия подложки и газа через пленку жидкости и «возникает согласно теории Лифшица при перекрывании вблизи поверхностей раздела таких зон, в которых (в отличие от областей, расположенных внутри фаз, далеко от поверхностных слоев) тензор электромагнитного флуктуационного поля анизотропен и неоднороден» [147].

Согласно этой теории на расстояниях h, не превышающих 200–300 Å, сила притяжения F двух одинаковых тел, разделенных прослойкой, равна

$$F = -\Pi_м = \frac{A}{6\pi \cdot h^3}, \qquad \text{(III.113)}$$

где $\hbar$ – постоянная Планка.

Для больших расстояний (>500 Å), когда полностью сказывается так называемое электромагнитное запаздывание, сила притяжения F имеет вид

$$F = B / \hbar^4. \qquad \text{(III.114)}$$

В теории устойчивости лиофобных коллоидов обычно ограничиваются этими двумя слагаемыми РД, суммируя их и используя в виде

$$N(H) = \pi \cdot r \cdot \int_h^\infty \Pi(h) \cdot dh, \qquad \text{(III.115)}$$

где $N(H)$ – сила взаимодействия сферических частиц радиуса r, разделенных зазором H.

Учет ионно-электростатической Π_e и молекулярной $\Pi_м$ составляющих РД составляет физическую основу теории устойчивости пленок и коллоидных систем.

Как показали исследования [140, 141, 144] при перекрывании диффузных адсорбционных слоев, расположенных у поверхностей прослойки раствора недиссоциирующего вещества в растворителе, на молекулярное притяжение, наблюдаемое в отсутствии растворенного компонента, накладывается третья, адсорбционная Π_a слагающая расклинивающего давления. В отличие от случая перекрывания ионных диффузных слоев эта слагающая в зависимости от природы растворителя и растворенного вещества может иметь как положительный, так и отрицательный знак. Положительная адсорбционная слагающая может превысить молекулярное притяжение, тогда результирующее РД окажется положительным и сведется к отталкиванию.

На основании макроскопической теории молекулярных сил существование адсорбционной слагающей Π_a доказано проведенными численными расчетами изотерм молекулярной и адсорбционной составляющих РД тонких прослоек и смачивающих пленок бинарных растворов. Проанализировано влияние энергии адсорбции и концентрации объемного раствора на устойчивость некоторых коллоидных систем и смачивающих пленок.

Выше было показано, что лиофильные поверхности вследствие образования водородных связей, диполь-дипольных и других взаимодействий способны изменять структуру прилегающих граничных слоев полярных жидкостей по сравнению со структурой в объеме.

Изменения структуры воды в приповерхностных слоях влияют не только на ее физические свойства, но и вызывают изменения величины РД. Эти изменения возникают при перекрытии приповерхностных (граничных) слоев в достаточно тонких прослойках, что приводит к структурным изменениям в прослойке, изменяется ее свободная энергия F_s, которая начинает зависеть от толщины прослойки h. Термодинамически этот эффект описывается выражением [148, 149]

$$\Pi_s = -\left(\frac{\partial F_s}{\partial h}\right)_T, \qquad \text{(III.116)}$$

где Π_s – структурная составляющая РД, величина и знак которой зависит от характера структурной перестройки, происходящей при перекрытии граничных слоев.

Исходя из известного термодинамического соотношения:

$$\Delta F_s = \Delta H_s - T \cdot \Delta S_s, \qquad \text{(III.117)}$$

где ΔH_s – изменение энергии межмолекулярных связей; T – абсолютная температура; ΔS_s – изменение энтропии в прослойке при изменении взаимной ориентации молекул и степени упорядоченности расположения молекул; видно, что знак производной $\partial F_s/\partial h$ зависит от изменений энтропии и энтальпии прослойки воды при изменении ее толщины h. В зависимости от того, как меняется структура жидкости в прослойке при ее утончении, могут возникать силы структурного отталкивания ($\Pi_s > 0$) или притяжения ($\Pi_s < 0$).

Однако структурные силы по разному проявляют себя в зависимости от характера смачиваемости поверхностей:

– в прослойке воды между гидрофильными поверхностями структурные силы вызывают отталкивание поверхностей и здесь величина $\Pi_s > 0$;

– в прослойках воды между гидрофобными поверхностями структурные силы вызывают притяжение поверхностей, и здесь $\Pi_s < 0$.

Работами Б.В. Дерягина с соавторами [136, 144] и теоретически и экспериментально показано, что между структурными силами и толщиной прослойки существует экспоненциальная зависимость:

$$\Pi_s(h) = K \cdot \exp(-h/l), \qquad \text{(III.118)}$$

где l – длина корреляции ориентационной упорядоченности молекул воды в приповерхностном слое, а константа K пропорциональна степени упорядоченности молекул у поверхностей прослойки. Так, для воды вблизи силикатных поверхностей $l \approx 1$ нм, а $K \approx 10^2 - 10^3$ Н/см^2.

Исследования показали, что заметные силы отталкивания возникают при толщинах прослойки $h \approx 10 \cdot r_0$, где r_0 – радиус молекулы; т.е. структурная составляющая РД проявляется лишь на микроскопическом уровне и связана с размерами молекул.

Для гидрофобных поверхностей величина l практически не изменяется, а K меняет знак. Теоретически было доказано, что вблизи гидрофобных поверхностей плотность воды понижена и давление на стенки меньше давления P_0 в объемной жидкой фазе. В результате составляющая РД $\Pi_s = P - P_0$ имеет отрицательное значение, что вызывает притяжение гидрофобных поверхностей в воде, как следствие термодинамической невыгодности контакта воды с несмачивающей ею поверхностью, т.е. вода самопризвольно под действием сил структурного притяжения выдавливается из такой прослойки.

В граничном слое гидрофильных поверхностей плотность воды повышена и давление на стенке выше P_0, т.е. структурная составляющая РД положительна ($\Pi_s > 0$); происходит резкое возрастание сил отталкивания при утончении водных прослоек, что и обеспечивает устойчивость тонких пленок воды на гидрофильных поверхностях.

Если же смачиваемость поверхности является промежуточной (между гидрофильным и гидрофобным), то структура воды в приповерхностном слое изменяется незначительно, структурные силы практически не проявляются, а вступают в действие молекулярная и электростатическая составляющие РД.

Обнаружение существования $\Pi_s(h)$ сыграло большую роль при объяснении устойчивости лиофильных дисперсных систем (суспензий, гидрофильных глин в воде, аэросила и золей), поверхность которых лиофилизована под влиянием адсорбции поверхностно-активных молекул [136, 142].

В работе [47] ставится под сомнение существование структурной составляющей РД. Сомнения основаны на результатах экспериментальных исследований изотерм $\Pi(h)$ капиллярным методом, позволившим определить толщину пленки ~1 нм. Изучалось движение столбика жидкости в капилляре радиусом $R < 3–5$ мкм. Этот метод был предложен взамен метода пузырьков, примененного Б.В. Дерягиным и М.М. Кусаковым, с помощью которого можно было определить только относительно толстые пленки – более 10–20 нм, что и позволило этим авторам считать существование структурной составляющей РД экспериментально доказанным.

Однако сомнения эти нам кажутся недостаточно обоснованными. В этой работе не учитывается тот факт, что считается уже доказанным существование двух типов тонких пленок, возникающих на поверхности твердого тела: α-пленки и α-пленки [481]. Наиболее устойчивыми являются тонкие β-пленки. Результаты спектральных исследований показали, что толщина α-пленки адсорбированной воды на поверхности стекла и кварца, находящейся в равновесии с насыщенным паром, равна $h = 78$ Å [136].

β-пленки – это толстые (порядка сотен ангстрем) пленки, электростатически стабилизированные, метастабильные пленки с толщиной $h_{\text{равн}}$. Они отделены от α-пленок областью неустойчивых состояний. Но если устойчивость β-пленок объясняется действием электростатической составляющей расклинивающего давления Π_e [142], то устойчивость α-пленок действием этих факторов объяснить не удалось.

Поэтому было сделано предположение о существовании структурной составляющей РД, зависящей от энергетической неоднородности твердой подложки, т.е. активные центры твердой поверхности навязывают прилегающим слоям воды особую структуру, которая в силу направленности водородных связей в воде распространяется на расстояние десятков ангстрем от поверхности [185].

Стерическая составляющая $\Pi_{\text{ст}}(h)$ связана с взаимодействием адсорбированных слоев ПАВ и полимеров при их перекрытии. Представление об упругом отталкивании адсорбционных слоев ПАВ и их механической прочности как одной из причин повышения устойчивости коллоидов, защищенных поверхностно-активными веществами, было впервые сформулировано П. Ребиндером [383].

Прямые экспериментальные исследования сил, возникающих при перекрытии адсорбционных слоев полимеров, показали, что появляющиеся уже на расстоянии более 1000 Å силы отталкивания резко растут при дальнейшем сближении поверхностей, покрытых полимерными молекулами.

Таким образом, учение о расклинивающем давлении тонких пленок касается только полимолекулярных смачивающих пленок, толщина которых превышает несколько слоев молекул. Такое ограничение позволяет воспринимать смачивание пленки как часть объемной жидкой фазы, измененной влиянием поверхностных сил. Такой подход позволяет подойти к изучению полимолекулярных смачивающих пленок с единых термодинамических позиций, т.е. с позиций изучения изотерм расклинивающего давления, состоящего в первом приближении из нескольких составляющих:

$$\Pi(h) = \Pi_e(h) + \Pi_м(h) + \Pi_s(h) + \Pi_a(h) + \Pi_{ст}(h). \qquad \text{(III.119)}$$

Особое внимание к изучению свойств полимолекулярных смачивающих пленок обусловлено тем, что последние играют очень большую роль во многих

технологических процессах, связанных с массопереносом в дисперсных средах и горных породах: сушка, увлажнение, капиллярная пропитка, капиллярная конденсация и др. [473].

Еще Дж.В. Гиббс установил [86], что на границе любых смежных фаз существуют переходные слои, в пределах которых давление становится анизотропным, приобретая тензорный характер, и не меняется только вдоль нормали: $P_N = P_z$. По Гиббсу, к переходному межфазному слою относится зона толщиной h, все элементы которой вносят вклад в величину поверхностного натяжения σ_0 в соответствии с формулой Боккера

$$\sigma_0 = \int_{-h_0/2}^{+h_0/2} \left(P_N - P_Z\right) \cdot dz, \qquad \text{(III.120)}$$

где P_N и P_z – нормальная и тангенциальная составляющие тензора давления; z – координата по нормали к поверхности.

Однако, как указывалось выше, если при утончении прослойки в результате перекрытия поверхностных зон уже не остается частей, обладающих свойствами исходной фазы, то давление станет анизотропным уже во всех частях тонкой прослойки и поверхностное натяжение σ уже не будет равным сумме σ_0, т.е. $\sigma \neq 2\sigma_0$. При этом давление в тонкой прослойке будет отличаться от давления в материнской фазе, частью которой она является, на величину расклинивающего давления $П$.

Таким образом, «при утончении жидкой прослойки исчезновение ее анизотропной части и появление РД происходит одновременно» [145]. При этом, нормальная составляющая P_N в состоянии равновесия при переходе через плоскую границу раздела постоянна по сечению. Тангенциальная составляющая $P_т$ изменяется более сложным образом, зависящим от характера действующих в прослойке и в смежных фазах сил. В работе [145] введено более общее и строгое определение РД, применимое к любой жидкости или газообразной прослойке между любыми фазами, находящимися в любом агрегатном состоянии: «расклинивающее давление $П(h)$ равно существующей при механическом равновесии разности слагающей P_{zz} тензора давления в прослойке и давления P_0 в фазе, из которой оно образовалось в результате утончения:

$$П = P_{zz} - P_0 = P_N - P_0. \qquad \text{(III.121)}$$

Учение о расклинивающем давлении все чаще стало привлекаться для объяснения процессов, происходящих в различных системах, подвергнутых или физико-химическому или температурному воздействию. Так, в работе [252] приведены результаты изучения влияния температуры на набухание глинистых грунтов при нагрузке и разгрузке последних. Получено, что увеличение температуры при разгрузке способствует большему разуплотнению (набуханию) глины, а повышение температуры при уплотнении вызывает увеличение сжимаемости. Эти результаты объяснялись влиянием изменения структурной составляющей РД как при нагрузке, так и при разгрузке. Только направление действия РД в указанных пределах различно: при уплотнении, при увеличивающейся температуре структурная составляющая РД способствует сближению частиц и увеличению степени сжимаемости глины, а при разгрузке способствует более свободному разъединению частиц, разуплотнению грунта и большему, чем при пониженной температуре, набуханию.

Таким образом, при повышении температуры величина расклинивающего давления, противодействующего внешней нагрузке, снижается, вызывая сближение частиц и объемную деформацию образца глины.

В работе [130] расчетным путем показана роль РД в гидродинамике жидких пленок: оно ускоряет транспорт воды, например, к фронту кристаллизации, что способствует понижению точки замерзания граничных слоев воды.

Из изложенного видно, что результаты изучения величин РД применимы во многих областях, связанных с исследованиями свойств дисперсных систем.

Методы измерения величин РД можно разделить на две категории, различающиеся по способу создания тонкой смачивающей пленки:

1) механический способ (с помощью капли или пузырька в капилляре и др.);

2) адсорбционный способ формирования пленки.

В первом случае практически измеряется капиллярное давление пузырька, которое равно

$$\Pi = \frac{2\sigma}{R_0} = \Delta P_к, \qquad \text{(III.122)}$$

где R_0 – радиус пузырька. Однако в этом случае образуется смачивающая фиксированная пленка значительной толщины ($h \geq 100$ Å).

Во втором случае устанавливается равновесие между паром и полимолекулярной адсорбционной пленкой, и величина Π определяется из условия равенства химических потенциалов μ молекул в жидкой ($\mu = -\Pi V_м$) и газовой ($\mu = RT \ln P/P_s$) фазах:

$$\Pi = -\left(\frac{R \cdot T}{V_м}\right) \cdot \ln \frac{P}{P_s}, \qquad \text{(III.123)}$$

где $V_м$ – молярный объем жидкости; P/P_s – относительное давление пара.

Различные величины относительных давлений пара можно задать насыщенными растворами солей и таким способом создать в породе соответствующее количество адсорбированной воды.

§ 7. МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУРЫ ПУСТОТНОГО ПРОСТРАНСТВА ГОРНОЙ ПОРОДЫ

Структура пустотного пространства – это его микростроение, определяемое геометрией каналов течения жидкости или газа, размером этих каналов, их распределением по размерам, удельной поверхностью, пористостью. Хотя пористость и считается важнейшей структурной характеристикой пористой среды, но наибольшую информацию о ее структуре дают именно размер поровых каналов и их распределение, что, в свою очередь, связано с фильтрационной характеристикой, так как последняя свидетельствует о взаимосвязанности каналов течения. Связующим звеном между емкостью пустотного пространства и фильтрационными свойствами является структура каналов течения.

Для изучения структуры пустотного пространства горных пород применяют ряд прямых и косвенных методов, достаточно информативно описанных А.А. Ханиным [461, 462, 616], и повторять их сущность здесь нет необходимости. Однако, учитывая большое значение сведений об этой важной характери-

стике породы для решения многих вопросов нефтепромысловой геологии и геофизики, считаем целесообразным несколько дополнить и расширить информацию, основываясь на исследованиях этого вопроса другими авторами, являющимися как «родоначальниками», так и нашими современниками [507–541].

МЕТОД КОЗЕНИ-КАРМАНА

Наиболее цельные представления о роли структуры каналов течения, как связующего звена между пористостью и проницаемостью, доложены П. Карманом в 1948 г. на примере течения воды в пористых средах. Исключались такие варианты течения как диффузия и адсорбция, рассматривался только случай вязкого течения. Этот автор исходил из того, что скорость вязкого течения (в см/с) в круговом капилляре диаметром d описывается законом Пуазейля:

$$U_к = \frac{d^2 \cdot \Delta P}{32\eta \cdot L}, \qquad (3.124)$$

где ΔP – разность давлений, дин/см^2; L – длина капилляра, см; $U_к$ – скорость вязкого течения, см/с; η – вязкость жидкости, П (мПа·с) пуазы; d – диаметр капилляра, см.

Если предположить, что поток жидкости Q (см^3/с) течет сквозь пористую среду площадью A (см^2) и длиной L (см) при том же ΔP, то $U = Q/A$ – скорость течения сквозь пористую среду.

Предположив далее, что пористая среда эквивалентна пучку круговых капилляров с диаметрами, равными размеру пор d, получим:

$$d = \sqrt{\frac{32U \cdot \eta \cdot L}{\Delta P}}. \qquad (III.125)$$

Но так как такой эквивалентности не существует, то были выведены достаточно строгие математические уравнения для вязкого течения в некруговых капиллярах известной формы.

В общем виде одно из этих уравнений имеет вид:

$$U_к = \frac{m^2}{K_0 \cdot \eta} \cdot \frac{\Delta P}{L}, \qquad (III.126)$$

где K_0 – постоянная (константа); m – гидравлический радиус, т.е. отношение площади поперечного сечения к периметру этого сечения или отношение объема капилляра к поверхности капилляра:

$$m = \frac{\pi \cdot r^2 \cdot h}{2\pi \cdot r \cdot h} = \frac{r}{2}, \text{ откуда } r = 2m. \qquad (III.127)$$

Тогда для кругового капилляра $d = 4m$, используя значения $U_к$ по закону Пуазейля, получаем $K_0 = 2$.

Было показано, что для большей части других форм капилляров величина K_0 изменяется в пределах 2÷2,5.

Таким образом, было условлено считать наибольшим значением «среднего диаметра пор» для некругового капилляра при вязком течении $d = 4m$.

Учитывая извилистость капилляров естественной пористой среды и обозначив истинную длину капилляра через $L_к$, длину исследуемой пористой среды L, а ее пористость – $K_п$, получаем:

$$U_к = \frac{U}{K_п} \cdot \frac{L_к}{L}, \qquad \text{(III.128)}$$

где U – скорость фильтрации флюида сквозь пористую среду.

Тогда:

$$d = 4m = \sqrt{\frac{80U \cdot \eta \cdot L}{K_п \cdot \Delta P}}. \qquad \text{(III.129)}$$

Подставив полученное значение $U_к$ в (III.126), получаем:

$$\frac{U}{K_п} \cdot \frac{L_к}{L} = \frac{m^2}{K_0 \cdot \eta} \cdot \frac{\Delta P}{L}. \qquad \text{(III.130)}$$

Отсюда:

$$U = \frac{L}{L_к} \cdot \frac{m^2 \cdot K_п}{K_0 \cdot \eta} \cdot \frac{\Delta P}{L}. \qquad \text{(III.131)}$$

Но так как значения $L_к/L$ и K_0 не могут быть определены каждый в отдельности, их комбинируют в виде

$$K = K_0 \cdot (L_к / L)^2. \qquad \text{(III.132)}$$

Тогда, если известна удельная поверхность $S_{уд}$ пористого тела, можно определить гидравлический радиус m по формуле

$$m = \frac{V_{пор}}{S_{уд}} = \frac{K_п}{(1 - K_п) \cdot S_{уд}}. \qquad \text{(III.133)}$$

На основании проведенных экспериментов с широким диапазоном изменения условий было установлено, что при $K_0 = 5$ уравнение (III.130) запишется как

$$U = \frac{m^2}{5\eta} \cdot \frac{\Delta P}{L}, \qquad \text{(III.134)}$$

известное как закон Козени, хоть и полуимперический, но как считают, достаточно точный.

Известны различные модификации уравнения Козени, из которых наиболее часто применяемое уравнение Козени-Кармана:

$$K_{пр} = \frac{K_п^3}{5S_{уд} \cdot (1 - K_п)^2}. \qquad \text{(III.135)}$$

Если ввести в уравнение Козени величину извилистости T, такой же неопределенный множитель, как и C, то формула для расчета $K_{пр}$ принимает вид:

$$K_{пр} = \frac{C \cdot K_п^3}{T \cdot S_{уд}^2}, \qquad \text{(III.136)}$$

где T – извилистость, показывающая, что длина действительного пути движения жидкости по капиллярам пористой среды в T раз больше, чем длина образца пористой среды; C – постоянная Козени, имеющая для различных сред различное значение.

Установлено, что при $C = 0{,}2$ получается хорошее совпадение с экспериментом. Несмотря на неопределенность значения извилистости, в практике исследования пористых сред этот параметр приобрел широкое применение для установления связи между проницаемостью и пористостью.

Таким образом, диаметр пор, рассчитанный с помощью данных по проницаемости по формуле (III.129), хотя и имеет определенное физическое обоснование, но не дает истинного представления о распределении пор по размерам. Различный размер поровых каналов предопределяет существование различных типов движения жидкости. В настоящее время предложена следующая классификация пор по размерам и соответствующий каждому размеру свой тип движения жидкости [208]:

– сверхкапилляры с $d > 0{,}15$ мм – движение жидкости подчиняется влиянию силы тяжести и законам гидравлики;

– капилляры с $d = 0{,}0001–0{,}15$ мм – движение происходит под действием капиллярных сил;

– субкапилляры (микропоры) с $d = 15 \cdot 10^{-7}–1 \cdot 10^{-4}$ мм – движение смачивающей фазы не происходит;

– ультрамикропоры с $d < 15 \cdot 10^{-7}$ мм, соизмеримые с размером адсорбционных молекул.

Очевидно, что такое разнообразие пор горной породы по размерам объясняется разнообразием зерен по вещественному составу, форме, степени уплотнения и т.д. Следовательно, тесной корреляционной связи между $K_{пр}$ и $K_{п}$ не следует ожидать.

МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ КАПИЛЛЯРНЫХ ДАВЛЕНИЙ

Способ малопроницаемой мембраны

Общеизвестен еще один способ расчета дифференциальных кривых распределения пор по размерам. Порометрические характеристики получаются на основании опытных данных по изменению водонасыщенности $\Delta K_{в}$ при изменении радиуса пор Δr в данном интервале изменения давлений вытеснения, которые приравнивают капиллярному давлению смачивающей жидкости несмачивающей с помощью малопроницаемой мембраны (см. раздел I, гл. 5, § 2). Радиус пор рассчитывается по формуле

$$r = \frac{2\sigma \cdot \cos\theta}{P_{к}}, \qquad \text{(III.137)}$$

где $P_{к}$ – капиллярное давление, кг/см^2; r – радиус пор, мкм.

Величина r представляет собой радиус эквивалентной поры такой пористой среды, которая составлена из системы цилиндрических капилляров одинакового диаметра. В качестве примера на рис. III.23 (*а* и *б*) приведены кривые зависимости $P_{к} = f(K_{в})$ и, полученные этим методом, соответствующие им порометрические характеристики трех образцов, пород нижнего мела Восточного Ставрополья.

Этот способ прост в исполнении и надежен в той же степени, что и сведения о зависимости $P_{к} = f(K_{в})$ для смачивающей фазы, но не пригоден для учета влияния структуры порового пространства на распределение и динамику движения несмачивающей фазы.

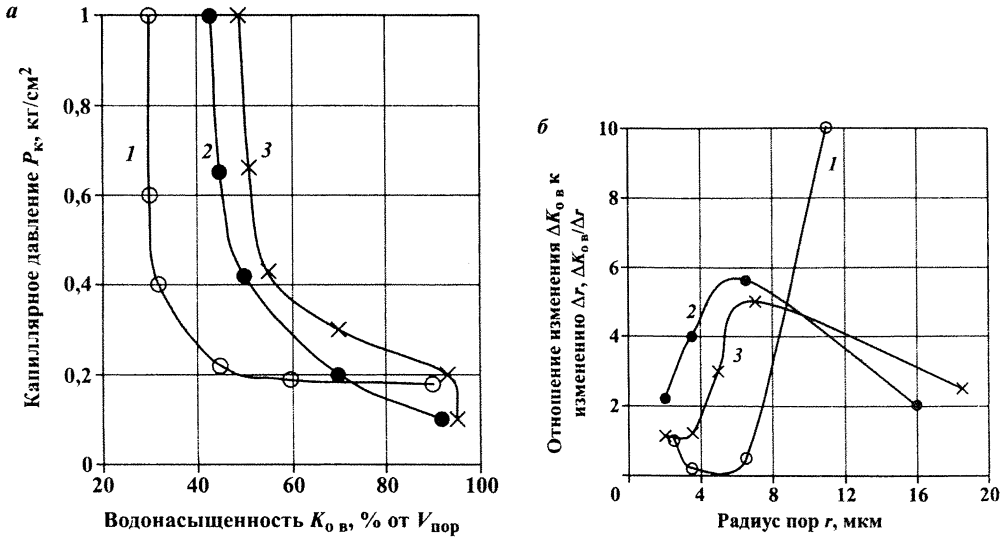


Рис. III.23. Капиллярная и порометрическая характеристика образцов пород:
1 – алевролит песчанистый, $K_{пр} = 323 \cdot 10^{-3}$ мкм^2; *2* – песчаник алевритовый, $K_{пр} = 147 \cdot 10^{-3}$; *3* – песчаник мелкозернистый, $K_{пр} = 64 \cdot 10^{-3}$ мкм^2

Эти дополнительные сложности многими иследователями предполагалось учитывать с помощью статистических методов изучения порового пространства в шлифах путем установления связи проницаемости с неоднородностью порового пространства, выражаемого в виде [208, 467]

$$K_{пр} = K_0 \left(Д, K_п\right) \cdot \delta^2, \qquad \text{(III.138)}$$

где $Д$ – дисперсия плотности распределения пор или частиц по размерам; δ – характерный размер пор, зерен или обратной величины удельной поверхности; K_0 – постоянная.

В этом уравнении размер пор также является неопределенной величиной. Следовательно, оно не может рассматриваться как общая и единая закономерность связи между $K_{пр}$ и $K_п$, так как не установлено, какая измеряемая на практике величина является главной. Между тем, практика изучения пористых сред показала, что введение понятия «извилистость» приобрело очень важное значение, особенно при установлении связи между проницаемостью и физическими свойствами горных пород, хотя и отсутствует полная аналогия между, скажем, электрической и гидродинамической извилистостью.

Таким образом, распределение пор по размерам способом малопроницаемой мембраны оказался самым информативным. Однако, как видно (см. рис. III.23), кривые $P_к = f(K_{о\,в})$ различаются между собой и по проницаемости и по пористости, в зависимости от структуры пустотного пространства, сохраняя при этом гиперболический вид. В работе [643] было предложено описать семейство этих разных кривых единым уравнением для гиперболы в логарифмических координатах:

$$\frac{\ln\left(1 - K_в\right)}{1 - K_в^0} = -\frac{\varkappa}{\ln \dfrac{P_к}{P_{к0}}}, \qquad \text{(III.139)}$$

где $(1-K_в)$ – относительный объем пор, занятый несмачивающей жидкостью

при данном $P_к$; $(1-K_в^0)$ – относительный объем пор, занятый несмачивающей жидкостью при $P_к = \infty$; $P_{к0}$– экстраполированное значение $P_к$, соответствующее началу вытеснения; $\varkappa$ – показатель степени гиперболы.

Автор [643] ввел это понятие в качестве порового геометрического фактора, который позволяет сравнивать между собой разные кривые $P_к$. Предполагалось, что если $\varkappa$ является характеристикой пустотного пространства, то для одинаковых его значений функция Леверетта $J = f(K_в)$, где $J = \frac{P_к}{\sigma \cdot \cos\theta} \cdot \sqrt{K_{пр} / K_п}$, должна иметь функциональный характер и являться одной из универсальных характеристик структуры пустотного пространства. Действительно, зависимости $J = f(K_в)$, построенные для фиксированных значений $\varkappa$ на примере горных пород Мангышлака [208], подтвердили функциональный характер этой связи и одновременно с этим показали, что величина $\varkappa$ – это не просто геометрический фактор, а интегральный структурный коэффициент.

Изменение величины $\varkappa$ в широких пределах свидетельствует о большом разнообразии капиллярных свойств пород исследуемого региона. Более того, изменение величины $\varkappa$ приводит к параллельному смещению графического изображения функции $\ln\{(1 - K_в)/P_к^0\} = f(\ln K_{пр})$ для пород-коллекторов. При $\varkappa < 1$, что соответствует значению $K_{пр} < 10 \cdot 10^{-3}$ мкм^2, линейность связи нарушается. На основании экспериментальных исследований [208] выведена расчетная формула для проницаемости естественной пористой среды:

$$K_{пр} = 0,25 \cdot (r^*)^2 \cdot \frac{1}{\tau} \cdot \sqrt{2\varkappa} \cdot K_1 \cdot \left(2\sqrt{2\varkappa} \cdot K_п\right), \qquad \text{(III.140)}$$

где $r^* = \frac{2 \cdot \sigma \cdot \cos\theta}{P_к^0}$ – максимальный радиус пор; $\tau = \left(\overline{L} / L\right)^2$ – коэффициент извилистости по Козени; $K_1 \cdot (2\sqrt{2\varkappa})$ – модифицированная цилиндрическая функция Макдональда, определяемая по справочнику.

Оказалось, что величина $\varkappa$ функционально связана с извилистостью τ, а это свидетельствует об универсальности коэффициента $\varkappa$, как показателя структуры пористой среды. Кроме того, было показано, что существует очень тесная связь между $K_{пр}$ и параметром, который представляет собой сложное взаимоотношение максимального радиуса пор, показателя структуры пористой среды и извилистости.

Результаты проведенных исследований структуры пустотного пространства свидетельствуют об огромном влиянии этого показателя на движение двух фаз в пористой среде, а логичность вывода указанного параметра может стать основанием для внедрения в практику обработки экспериментальных данных при изучении структуры пор методом капиллярных давлений.

МЕТОД КАПИЛЛЯРНОЙ КОНДЕНСАЦИИ

Многими исследователями [6, 16, 102, 133, 374, 501 и др.] установлено, что даже в простых капиллярных системах наблюдается явление капиллярного гистерезиса. Капиллярный гистерезис особенно четко проявляется при изучении процессов адсорбции и десорбции: кривые изотерм адсорбции и десорбции не совпадают. В качестве примера на рис. III.24 приведены изотермы адсорбции и десорбции (t = 25 °С) паров воды на поверхности образца известняка верхнего

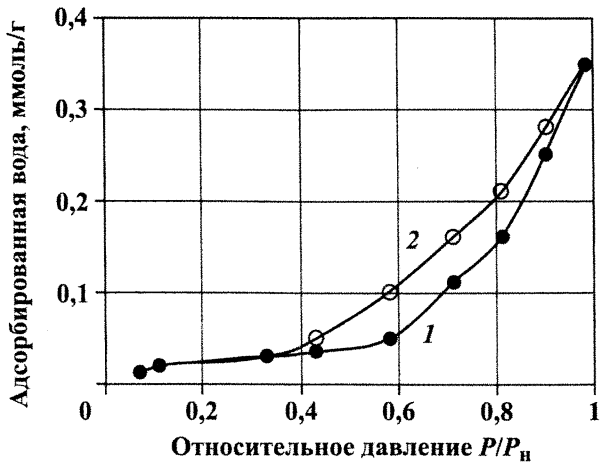


Рис. III.24. Изотермы адсорбции (*1*) и десорбции (*2*) воды на образце известняка (Ачикулакское, верхний мел; $K_п$ = 21,1 %)

мела Ачикулакского месторождения Восточного Ставрополья. Видно, что определенному значению относительного давления $P/P_н$, изменяющемуся в пределах $P/P_н$ = 0,07÷0,98, соответствуют различные значения величин адсорбции a, так как десорбционная ветвь всегда расположена значительно выше адсорбционной.

Причиной гистерезиса считается наличие капиллярной конденсации (КК). Капиллярная конденсация – образование жидкой объемной фазы в смачиваемых данной фазой капиллярах. Различают первый и второй этапы капиллярной конденсации [463]. Первый этап связан с сорбцией первых молекул адсорбента вокруг мест контакта твердых частиц. Этот процесс протекает, как правило, обратимо.

Второй этап КК, как показали многочисленные экспериментальные исследования, характеризуется необратимым процессом сорбции. Этот этап капиллярной конденсации, а также десорбция в пористых средах относятся к числу процессов, состоящих из последовательности необратимых переходов от одного равновесного состояния к другому. Начало второго этапа КК характеризуется частичным заполнением капилляра жидкостью (образованием мениска), т.е. образованием трехфазной границы раздела, условием равновесия которого является постоянство его средней кривизны [463]:

$$1/r_1 + 1/r_2 = \text{const}, \qquad \text{(III.141)}$$

где r_1 и r_2 – главные радиусы кривизны поверхности мениска.

Поверхность мениска, в свою очередь, образует с твердой поверхностью постоянный угол смачивания θ, величина которого рассчитывается по уравнению Юнга

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{т-г} - \sigma_{т-ж}}{\sigma_{ж-г}}. \qquad \text{(III.142)}$$

Для смачивающих жидкостей $\theta > 0$ и $(1/r_1 + 1/r_2) < 0$ – мениск имеет вогнутую форму. Для несмачивающих жидкостей $\theta < 0$ и $(1/r_1 + 1/r_2) > 0$ – мениск выпуклый. Уравнение (III.141) с граничным условием (III.142) определяет равновесную форму мениска в капилляре и соответствующее значение его средней кривизны, непосредственно связанной с геометрическими размерами внутренней структуры исследуемой пористой среды.

Однако определение формы мениска является очень сложной как аналитической, так и экспериментальной задачей. Юнг и Лаплас ввели представление о существовании перепада давления ΔP на искривленной поверхности раздела фаз и определили его как дополнительное капиллярное давление $P_к$:

$$P_к = P_ж - P_г = \sigma_{ж-г} \cdot \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) = -\frac{2\sigma_{ж-г} \cdot \cos\theta}{r_к}, \qquad \text{(III.143)}$$

где $r_к$ – так называемый кельвиновский радиус, т.е. радиус цилиндрического капилляра, равновесный мениск которого имеет ту же среднюю кривизну, что и равновесный мениск в исследуемом капилляре произвольной формы.

Выше (см. раздел III, гл. 3, § 4) было упомянуто, что если пространство, в котором находится мениск, сделать замкнутым, то вследствие десорбции оно насытится парами этой жидкости и упругость пара достигнет постоянного значения. Но величина упругости пара зависит от температуры и от кривизны поверхности: над вогнутой поверхностью упругость водяных паров всегда ниже, а над выпуклой выше, чем над плоской.

Следовательно, насыщение и конденсация паров над вогнутой поверхностью происходит при более низких относительных давлениях, чем над плоской ($P/P_н < 1$). Это эффект Томсона – Кельвина. Зависимость давления насыщенного пара на границе сосуществующих фаз от кривизны $1/r$ поверхности раздела при данной температуре и в равновесных условиях описывается уравнением Кельвина:

$$\ln \frac{P}{P_н} = \frac{2\sigma_{ж-г} \cdot \cos\theta \cdot V_м}{R \cdot T \cdot r_к}, \qquad \text{(III.144)}$$

где P и $P_н$ – давление насыщенного пара над искривленной и плоской поверхностью раздела, соответственно; $V_м$ – молярный объем сконденсированной фазы.

Таким образом, задавая различные значения $P/P_н$, можно рассчитать кельвиновские радиусы $r_к$ и построить кривую распределения пор по их размерам.

Для расчета $r_к$ в уравнение Кельвина необходимо подставить значение величин $P/P_н$, соответсвующие десорбционной ветви, так как по термодинамическим соображениям эта величина больше отвечает условию истинного равновесия.

Уравнение Кельвина в его классической форме не учитывает толщины полимолекулярной пленки, образующейся при адсорбции жидкости на стенках капилляра в его незаполненной части. Необходимо учитывать следующее: перед тем, как в данной поре начнется капиллярная конденсация, на стенках поры уже будет образован полимолекулярный адсорбционный слой; и, наоборот, после десорбции жидкости, сконденсировавшейся в поре, на стенке последней еще остается полимолекулярный адсорбционный слой, толщина которого t определяется из соотношения:

$$t = r_и - r_к.$$

Значение t определяется из соотношения

$$t = (a / a_m) \cdot \Delta, \qquad \text{(III.145)}$$

где $r_и$ – истинный радиус пор; a – общее количество адсорбированной воды при данном $P/P_н$; a_m – количество адсорбированной воды в мономолекулярном

слое, ммоль/г; Δ – средняя толщина одного слоя адсорбированных молекул; a/a_m – число адсорбированных молекулярных слоев.

Как было показано выше, значения величин a и a_m определяются экспериментально.

С помощью колебательной спектроскопии исследователи [365, 428] установили, что этот первый адсорбционный слой состоит из четырех мономолекулярных слоев воды, образуя суммарную толщину в 1 нм (~10 Å или 0,001 мкм). Эту величину можно также уточнить следующим образом. Известно, что расстояние между атомами кислорода в молекуле воды равно 2,76 Å. Тогда четыре первых мономолекулярных слоя имеют толщину 11,04 Å и она приравнивается толщине Δ одного условного слоя. По мнению [428], общая толщина полимолекулярной пленки, классифицированная как прочно связанная вода, составляет ~40 нм и достигается она при $P/P_н \approx 0{,}95$.

Однако упомянутые исследования не позволили зафиксировать момент наступления второго этапа капиллярной конденсации, при которой начинается необратимый процесс спонтанной конденсации, приводящий к образованию менисков с тенденцией последующего заполнения порового пространства жидкостью. Только дифференцирование изотерм адсорбции позволяет уточнить момент завершения полимолекулярной адсорбции и переход к спонтанному процессу капиллярной конденсации [39]. Для исследованных глинистых пород тонкоплитчатого типа этот момент зафиксирован при $P/P_н \approx 0{,}58$.

Выбор способа построения распределения пор по их размерам зависит от поставленной задачи: необходимы сведения о «чистом» поровом пространстве (открытой пористости) или об эффективной пористости (т.е. с учетом толщины полимолекулярной адсорбционной пленки).

В методе Козени-Кармана ищется связь между открытой пористостью и абсолютной проницаемостью дисперсной системы. В методе капиллярных давлений не учитывается толщина полимолекулярной пленки, образуемой смачивающей фазой, т.е. расчет ведется фактически для величины $r_к$.

В методе капиллярной конденсации можно с достаточной точностью определить и величины $r_к$ и $r_и$ (радиус пор). Для построения порометрических кривых вычисляются величины $r_к$ и $r_и$, соответствующие значениям $P/P_н$ для каждой точки десорбционной ветви изотермы, а также объемы адсорбированной воды (в $см^3$), пересчитанные на жидкое (конденсированное) состояние по формуле

$$V = a \cdot V_м,$$

где a – количество адсорбированной воды, ммоль/г; $V_м$ – молярный объем воды.

Затем рассчитывается отношение изменения объема воды ΔV в определенном интервале изменения $\Delta P/P_н$ к изменению радиуса пор Δr в этом интервале, начиная от точки $P/P_н \approx 0{,}98$, т.е. в направлении десорбции воды с поверхности поровых каналов. Строится график зависимости $\Delta V/\Delta r = f(\bar{r})$, где $\bar{r}$ – среднее значение радиусов пор в соответствующем интервале Δr.

На примере образца глины аргиллитоподобной, неэкстрагированной (так как экстракция могла нарушить первоначальную структуру пустотного пространства) получены порометрические кривые для $r_к$ и $r_и$ (рис. III.25). Видно, что различия между ними значительные. Так как высота максимумов кривых зависит от количества адсорбированной воды в определенном интервале изменения размеров пор, можно следующим образом истолковать полученные данные.

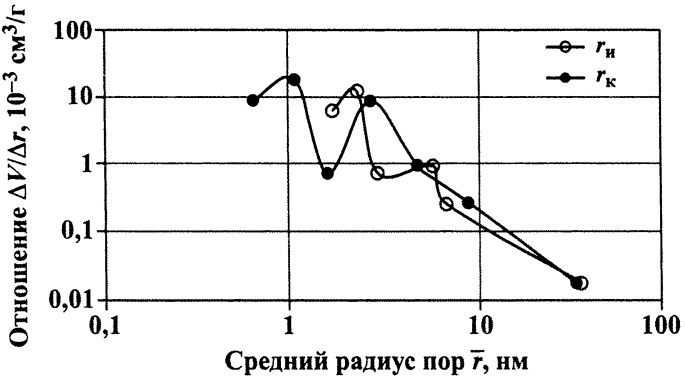


Рис. III.25. Порометрические кривые для образца глины аргиллитоподобной, плотной ($K_п$ = 10,2 %; карбонатность C = 3,6 %; нижний майкоп, Журавское, Восточное Ставрополье)

Кривая распределения пор с радиусами $r_и$ имеет практически один максимум, приходящийся на диапазон 2–3 нм, что, согласно классификации, соответствует размеру микропор (субкапилляров), в которых не происходит движение только смачивающей фазы.

Построение кривой распределения кельвиновских радиусов по их размерам (кривая *2*) показало, что существует два максимума: один охватывает диапазон 0,6–1,7 нм, другой 1,7–5,0 нм, близкий к максимуму для $r_и$. Количество пор, имеющих бóльшие размеры, представлено незначительно: правые ветви кривых *1* и *2* выполаживаются, охватывая диапазон пор с $r > 5$ нм. Обнаружение существования второго максимума для $r_к$ имеет практическое значение, так как получено экспериментальное подтверждение возможности подпитки углеводородами более широких каналов фильтрации у подобного типа нефтенасыщенных коллекторов.

Из приведенных результатов экспериментальных исследований видно, что не совсем корректно ставить категоричный вопрос, какая из этих структурных характеристик является более правильной. Очевидно, что если необходимо решать вопрос о связи эффективной емкости пустотного пространства с эффективной проницаемостью, то правильнее пользоваться величинами $r_к$. Но в таком случае теряется информация об адсорбционных свойствах породы, контролирующих механизм взаимодействия жидкостей с твердой поверхностью.

Раздел IV

МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ ПРОНИЦАЕМОСТЕЙ ПОРОД-КОЛЛЕКТОРОВ

Глава 1

СВОЙСТВА ОДНОФАЗНОГО ТЕЧЕНИЯ

§ 1. О СУЩНОСТИ ПОНЯТИЯ «ОТНОСИТЕЛЬНАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ»

При изучении фильтрационных свойств горных пород применяют следующие характеристики: проницаемость пород для газа (абсолютная проницаемость), для нефти (нефтепроницаемость), для воды (водопроницаемость). Перечисленные параметры характеризуют особенности однофазного течения флюидов.

Если же в породе содержится две или более фазы и насыщенности фазами остаются в момент измерения постоянными, то проницаемость пород для каждой из фаз называется фазовой (или эффективной) проницаемостью и рассчитывается, как и абсолютная, по закону Дарси с учетом вязкости данной жидкости. Очевидно, что величины фазовых проницаемостей контролируются насыщенностями каждой из фаз.

В реальных условиях разработки и эксплуатации нефтяных и газовых месторождений возникают различные виды одновременного течения двух или более фаз. В этом случае применяют более сложную характеристику фильтрационных свойств пласта – понятие относительной проницаемости (ОП) пород [497, 564].

Наиболее общим определением **относительной** проницаемости является следующее: *это способность породы пропускать одну фазу в присутствии одной или более фаз в зависимости от насыщенности этими фазами.* Конечной целью исследований двух- и трехфазного потока является построение кривых относительных проницаемостей, необходимых для расчета динамики добычи нефти.

В связи с чрезвычайно большой важностью, которую представляют собой сведения об ОП пород для петрофизического обеспечения разработки и эксплуатации нефтяных и газовых месторождений, считаем целесообразным сформулировать это понятие, чтобы оно стало общепринятым и более соответствовало бы физическому смыслу. Целесообразность более детального рассмотрения сущности этого понятия вызвана тем, что, например, в отечественной практике общепринято применять понятие «относительная фазовая проницаемость», а в зарубежной – только «относительная проницаемость», что, по-нашему мнению, более соответствует действительности.

Относительная проницаемость – это прежде всего отношение значения од-

ной величины проницаемости к значению другой величины проницаемости и выражается, как правило, в долях единицы. Использование же словосочетания «относительная фазовая проницаемость» предполагает, очевидно, напоминание о том, что речь идет об отношении именно фазовых проницаемостей.

Но это только вуалирует понятие ОП, так как в этом отношении фазовых проницаемостей определяющим является выбор его знаменателя или нормализация ОП. Как правило, зарубежные исследователи нормализуют ОП по проницаемости породы для жидкости, которой первоначально 100%-но насыщался образец. Например, в некоторых случаях такой жидкостью был гептан, которым первоначально насыщался испытуемый образец породы [568].

Отечественные исследователи, руководствуясь отраслевым стандартом «Нефть. Метод определения фазовых проницаемостей в лабораторных условиях при совместной стационарной фильтрации. (ОСТ 39-235–89, группа А29; дата введения 01.07.89)», фазовую проницаемость для нефти (газа) относят к величине проницаемости породы для воды при 100%-ном водонасыщении, так как последняя «является фильтрационной характеристикой породы в условиях равновесия породообразующих минералов с водной фазой».

Ранее некоторые исследователи считали, что ОП – это отношение фазовой проницаемости для углеводородной жидкости к абсолютной проницаемости [89, 90, 109]. Такое представление казалось на первый взгляд оправданным, поскольку величина фазовых проницаемостей отнесена к единой и неизменяющейся в процессе опыта характеристике породы – абсолютной проницаемости.

Такой способ расчета ОП облегчает сопоставление последних при различных условиях измерения. Но при таком подходе к расчету ОП искусственно устраняются как реально существующие явления сложного и значительного взаимодействия нефти и воды с поверхностью породы в пластовых условиях, так и многие другие факторы, определяющие величину этого отношения.

В связи с существующей «недоговоренностью» по вопросу о способе нормализации (приведения к единому «знаменателю») этих отношений, отмечены особенно существенные разногласия среди зарубежных исследователей, так как выбор «знаменателя» сильно влияет на форму кривых относительных проницаемостей. Тем не менее, было замечено, что, например, относительные проницаемости для нефти и воды являются точными функциями водонасыщенности. Величины ОП также зависят от характеристики смачиваемости поверхности, геометрии пор, распределения жидкостей в поровом пространстве, порядка насыщения жидкостями и т.д. Преобладающее влияние величины водонасыщенности на форму кривых ОП предопределяет, по нашему мнению, изучение особенностей водопроницаемости исследуемых пород как однофазного течения. Не менее проблемным оказался характер фильтрационных свойств пород для нефти.

§ 2. ФИЛЬТРАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОРОД ДЛЯ НЕФТИ

Исследованию характера фильтрации нефтей посвящено значительное число работ [25, 31, 81, 275, 435, 438]. Однако упомянутые исследователи получили различные результаты и практически до настоящего времени отсутствует единое мнение о характере этой фильтрации: фильтрация нефти, как полярной жидкости, происходит с затуханием скорости или без затухания?

Впервые опыты по фильтрации поверхностных нефтей сквозь несцементированный кварцевый песок были проведены еще в 1940 г. [275]. Установлено,

что проницаемость пористых сред для нефти ниже проницаемости их для неполярной жидкости, что объяснялось образованием на стенках поровых каналов адсорбционных коллоидизированных слоев, снижающих пропускную способность.

Дальнейшими исследованиями [25, 438], проведенными при условиях, близких к атмосферным, с использованием также поверхностных (трапных) нефтей был установлен затухающий характер фильтрации нефти.

Следует отметить, что уменьшение скорости фильтрации нефтей во времени было получено в опытах, проведенных при относительно низких температурах, с использованием поверхностных и, по-видимому, окисленных нефтей. Естественно, что фильтрация такой нефти будет происходить с затуханием вследствие сужения и закупорки поровых каналов парафинами и адсорбции смол и асфальтенов.

Ниже приведены результаты исследований фильтрации пластовой нефти, показавшие, что только соблюдение пластовых условий гарантировало разрешение многолетнего спора.

Исследования проводились с использованием естественных песчано-алевролитовых образцов пород нижнего мела нефтяных месторождений Восточного Ставрополья. Применялись как единичные образцы длиной l = 3–4 см и диаметром d = 3 см, так и составной керн длиной до 60 см того же диаметра. В качестве фильтруемых жидкостей применялись неполярный керосин (поверхностное натяжение σ = 44 эрг/см^2) и пластовая нижнемеловая нефть Величаевского месторождения.

Опыты проводились с соблюдением термодинамических условий пласта, в строго идентичных условиях ($P_{пл}$ = 300 кг/см^2, $P_{внеш}$ = 400 кг/см^2, t = 130 °С) при одинаковой скорости фильтрации, с повторением опытов на получение воспроизводимости. Пластовая нефть доставлялась на исследование в пробоотборниках, затем перемешивалась при давлении выше давления насыщения и переводилась в емкость высокого давления. Вязкости пластовой нефти и неполярного керосина измерялись с большой точностью на вискозиметре (типа ВВДУ) при давлении и температуре опыта [108].

Исследования по фильтрации нефти проводились с использованием установки УИПК-1М, позволяющей в сравнительных опытах поддерживать строго постоянные скорости фильтрации.

Для создания и поддержания определенных температурных условий применялись электрические печи специальной конструкции (типа «кожуха») как на емкостях высокого давления, так и на кернодержателе. Регулирование и регистрация температуры производились при помощи термопары и потенциометра. Возникающий при фильтрации перепад давления на образце породы измерялся дифференциальным компенсационным манометром типа ДМК-6 (конструкции ВНИИКАнефтегаза), допускающим относительную ошибку измерений 0,6–1,0 %.

Перед началом фильтрации емкость с нефтью тщательно прогревали до температуры опыта. Одновременно прогревались подводящие коммуникации и кернодержатель, так как недостаточный прогрев нефти может оказаться причиной затухания фильтрации. Изучение влияния температуры на нефтепроницаемость пород производилось в направлении от большей температуры к меньшей. Были соблюдены все меры по соблюдению техники пожарной безопасности. Исследования фильтрации нефти при температурах, увеличивающихся, начиная от комнатной, показали непрерывное уменьшение нефтепроницаемости пород вследствие механической закупорки поровых каналов. Последующее повышение

температуры приводит к некоторому увеличению нефтепроницаемости образца, однако не восстанавливает ее истинного значения.

Проведенные исследования позволили сделать заключение, что в пластовых условиях затухания фильтрации нефти не происходит. Фильтрация пластовой нефти происходит без затухания как сквозь сухие образцы пород, так и сквозь образцы, содержащие остаточную водонасыщенность, и керосинонасыщенные (рис. IV.1). Уменьшение проницаемости для нефти во времени происходит только при температуре выпадения парафина из исследуемой нефти. Для нефтей Ставропольского края эта температура составляет около 50 °С (рис. IV.2).

Экспериментальные исследования по фильтрации нефти, проведенные по указанной методике, показали, что:

1) проницаемость песчано-алевритовых пород для газа, измеренная при условиях, близких к атмосферным, выше проницаемости этих пород для неполярной жидкости (табл. IV.1);

2) проницаемость пород для пластовой нефти всегда ниже проницаемости пород для неполярной жидкости вследствие адсорбции полярных компонентов нефти на поверхности поровых каналов;

3) фильтрация пластовой нефти при соблюдении пластовых термодинамических условий происходит без затухания.

Проведенные опыты показали, что закачка холодной воды в пласт для поддержания пластового давления может снизить скорость фильтрации нефти при внутриконтурном заводнении, вызвав выпадение парафина в призабойной зоне.

При законтурном заводнении эффект затухания фильтрации пластовой нефти может быть снижен за счет «дальности» воздействия и относительно быстрого повышения температуры закачиваемой в пласт воды.

Рис. IV.1. Характер фильтрации пластовой нефти сквозь образцы пород при условиях: $P_{пл}$ = 350 кг/см^2; t = 130 °С.
Образец: *1* – с начальной водонасыщенностью; *2* – керосинонасыщенный; *3* – сухой

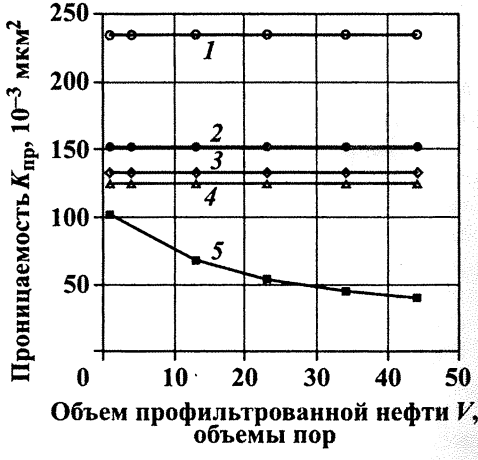


Рис. IV.2. Влияние температуры на характер фильтрации пластовой нефти Величаевского месторождения сквозь сухой образец породы.
Фильтрация: *1* – неполярного керосина (t = = 130 °С); *2, 3, 4, 5* – пластовой нефти при температуре соответственно 130 °С; 100 °С; 70 °С; 50 °С

Таблица IV.1

Проницаемость пород для неполярного керосина и пластовой нефти Величаевского месторождения в условиях высоких давлений и температуры ($P_{пл}$ = 300 кг/см^2, $P_{внеш}$ = 400 кг/см^2, t = 130 °С)

Номер образца	Пористость $K_п$, %	Проницаемость $K_{пр}$, 10^{-3}, мкм^2			Порода: песчаник
		T = 20 °С для азота	T = 130 °С для неполярного керосина	T = 130 °С для пластовой нефти	
1	22,7	31,3	14,3	6,45	Мелкозернистый с глауконитом
2	18,4	356,0	312,0	162,5	Мелкозернистый, алевритовый
3	23,8	1450,0	1135,0	940,0	Мелкозернистый, слабосцементированный
4	23,4	15,8	10,5	7,0	Алевритовый, средней крепости

§ 3. ОПЫТ ИЗУЧЕНИЯ ПРОНИЦАЕМОСТИ ПОРОД ДЛЯ ВОД РАЗЛИЧНОГО ТИПА

Известно, что проницаемость пород для газа значительно выше проницаемости для сильно минерализованной воды, а последняя значительно выше проницаемости для пресной воды [408].

Снижение проницаемости пород для воды обычно объясняется действием следующих факторов:

1) образованием на твердой поверхности адсорбционных полимолекулярных слоев, уменьшающих поперечное сечение поровых каналов;

2) набуханием глинистой компоненты породы вследствие активного физико-химического взаимодействия воды и глинистых минералов и т.д.

Степень уменьшения водопроницаемости пород, содержащих глинистый материал, определяется:

– количественным содержанием присутствующих в породе глинистых частиц;

– минералогическим составом глинистых частиц и их отношением к воде [2, 162];

– характером распределения глинистого материала в породе и рядом других факторов.

Таким образом, при освоении способа заводнения на любом месторождении нефти необходимо прежде всего изучить отношение породы к закачиваемым водам. Эти данные могут потребоваться и при вскрытии пласта, чтобы, по возможности, предотвратить осложнения.

Для определения характера взаимодействия поверхности пород с водой различного типа необходимо проведение экспериментальных исследований. Так, например, при решении вопроса о выборе воды для заводнения месторождений нефти юрско-меловых отложений Восточного Ставрополья изучалась фильтруемость вод: пресных, моделей пластовой воды, дренажных, высокоминерализованных, сточных и др.

Наиболее распространенным глинистым минералом нижнемеловых пород является бейделлит, входящий в одну группу с монтмориллонитом, реже отме-

чены гидрослюда и каолинит. У пород юрских отложений наиболее распространен каолинит.

В качестве примера на рис. IV.3 приведены результаты изучения проницаемостей пород нижнего мела для вод различного типа. Ионный состав применяемых моделей пластовой воды соответствовал ионному составу пластовой воды.

Исследуемые образцы пород различных месторождений (Зимней Ставки, Колодезного и др.) показали значительное затухание фильтрации для пресной воды. Снижение проницаемости породы наблюдается до определенного предела, после чего значение проницаемости стабилизируется. Без затухания во всех случаях происходит фильтрация рассола. Фильтрация пресной воды после рассола, как правило, сопровождается резким снижением проницаемости (см. рис. IV.3); повторная фильтрация рассола во всех случаях повышает проницаемость породы, но, как правило, не восстанавливает ее до первоначальной величины.

Почти во всех случаях отмечено снижение проницаемости при фильтрации модели пластовой воды, что можно объяснить относительно слабой минерализацией пластовой воды исследуемого Колодезного месторождения нефти. Как видно из рис. IV.4, последующая фильтрация пресной воды из Терско-Кумского канала резко снизила проницаемость по сравнению с проницаемостью для рассола и почти совсем не изменила ее по сравнению с фильтрацией модели пластовой воды.

Имитируя процесс поддержания пластового давления на Величаевском месторождении, провели опыты по вытеснению пластовой воды ачкагыльской (щелочной), планируемой для использования при заводнении на этой площади: было получено еще более значительное снижение проницаемости. Исследование совместимости этих вод показало выпадение в значительном количестве карбонатного осадка, который мог дополнительно закупорить поровые каналы.

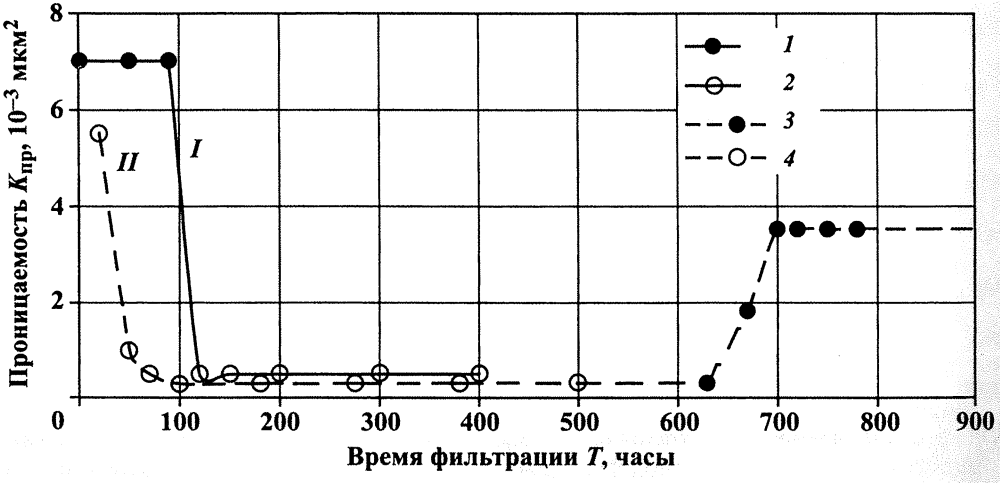


Рис. IV.3. Изменение проницаемости пород для рассола и дистиллированной воды в зависимости от времени фильтрации.
Образец *I*: *1* – рассол, *2* – вода; образец *II*: *3* – рассол, *4* – вода

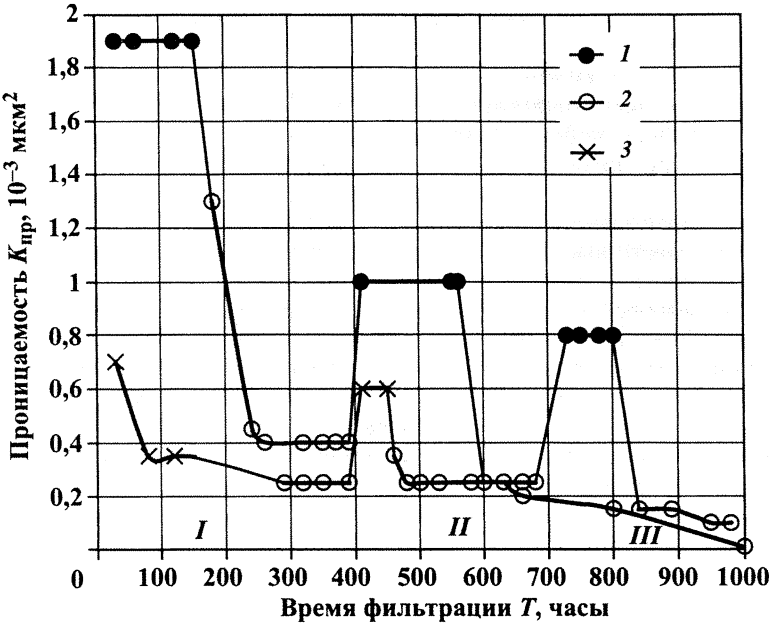


Рис. IV.4. Изменение фильтрационных свойств породы (песчаник крупнозернистый, $C_{гл}$ = 6,5 %, $K_{пр}$ = 14,7·10^{-3} мкм^2) для вод разного типа:
I – вода Терско-Кумского канала; *II* – вода акчагыльского яруса; *III* – дистиллированная вода; *1* – рассол; *2* – пресные воды; *3* – модель пластовой воды

Снижение проницаемости пород отмечалось также и при фильтрации дренажной воды вслед за фильтрацией модели пластовой воды, что объясняется более низкой минерализацией дренажной воды, а также наличием в ней пленок нефти.

Таким образом, результаты проведения экспериментальных исследований показали, что лучшей водой для осуществления приконтурного и внутриконтурного заводнения является минерализованная вода. В связи с тем, что породы-коллекторы месторождений исследуемого региона чувствительны к пресной воде, применение ее при заводнении, вскрытии продуктивных отложений, а также при ремонте скважин не рекомендуется.

Полученные результаты имеют значение не только с точки зрения выбора воды для заводнения. На наш взгляд, изучение характера однофазного течения пластовых жидкостей может «подсказать» обоснованность выбора «знаменателя» при расчетах величин ОП в экспериментальных исследованиях последней, так как от выбора нормализующей проницаемости зависит форма кривых относительных проницаемостей.

Рассмотрим историческую последовательность воздействия пластовых жидкостей на поверхность горной породы. Если исходить из того, что порода сначала была насыщена пластовой (минерализованной) водой, а потом, в процессе формирования залежи, она была вытеснена пришедшей в пласт нефтью, то к началу разработки, как уже обсуждалось выше, образуются три зоны распределения нефти и воды по мощности пласта:

1) чисто водяная, верхний уровень которой и есть уровень водонефтяного контакта; по минерализации этой воды она не сильно отличается от воды, которую принято называть пластовой;

2) переходная водонефтяная зона, в которой нефть и вода распределяются по мощности залежи в соответствии с законом равновесия между гравитационными и капиллярными силами;

3) условно названа нефтяной зоной, в которой в процессе разработки сначала движется только нефть, а вода находится в неподвижном (связанном) состоянии до тех пор, пока не начнут поступать подошвенные, а затем и законтурные воды.

Значение правильного расчета ОП трудно переоценить. Действительно, при разработке месторождения методом заводнения в продукции скважины в лучшем случае сначала получают чистую нефть, затем начинает появляться вода, количество которой со временем, как правило, увеличивается за счет закачиваемой воды, подпитывающей водонефтяную зону: в нефтяном пласте начинает преобладать двухфазное течение жидкостей. Вытеснение нефти «пришлой» водой контролируется величинами относительных проницаемостей для нефти и воды, а также отношением вязкости последних. Влияние этих основных факторов описывается с помощью частного уравнения течения. Если пренебречь капиллярными эффектами, то простейшая формула для оценки доли воды в продукции скважины имеет следующий вид:

$$f_в(K_в) = \frac{1}{1 + \frac{\mu_в \cdot K_{он}}{\mu_н \cdot K_{ов}}}, \qquad \text{(IV.1)}$$

где $f_в(K_в)$ – доля воды в общем расходе жидкости или в продукции скважины; $\mu_в$, $\mu_н$, $K_{ов}$, $K_{он}$ – вязкости и величины относительных проницаемостей для воды и нефти, соответственно.

Как правило, в гидродинамических расчетах проектов разработки залежей нефти и газа используются диаграммы относительных проницаемостей, полученные экспериментальным путем [389]. Следовательно, измерение ОП на керновом материале должно входить в обязательный комплекс специальных петрофизических работ. Из-за отсутствия кривых относительных проницаемостей пород для исследуемого продуктивного горизонта специалисты при расчетах проектов разработки нефтегазовых месторождений вынуждены использовать диаграммы, полученные или на искусственных насыпных пористых средах, или на образцах пород, отобранных из пластов других регионов [98].

Таким образом, расчетная величина ОП образца породы должна обладать, по возможности, гарантированной точностью.

Исходя из описанного выше и общепринятого представления о характере естественного распределения нефти и воды по мощности залежи, необходимо, по нашему мнению, величины ОП рассчитывать следующим образом. Очевидно, что «фазовая» проницаемость для воды в водяной зоне (100%-ная водонасыщенность) должна приниматься за 1, и это значение должно оставаться основополагающим при дальнейших расчетах ОП для воды при изменяющихся количествах последней. Другими словами, относительная проницаемость для воды в водонефтяной зоне (при двухфазном потоке) должна рассчитываться как отношение фазовой проницаемости для воды при изменившейся водонасыщенности к ее проницаемости при 100%-ной водонасыщенности. Таким образом будет учтен и сохранен характер взаимодействия воды с поверхностью породы.

Для расчета ОП для нефти при движении последней в нефтяной зоне необходимо взять отношение фазовой проницаемости для этой нефти к величине максимальной фазовой проницаемости для нефти при неуменьшающейся водо-

насыщенности, т.е. величина ОП для нефти в точке неуменьшающейся водонасыщенности также должна приниматься за 1. И далее, по мере увеличения содержания воды в продукции величину фазовой проницаемости для нефти нужно продолжать относить к ее фазовой проницаемости при неуменьшающейся водонасыщенности. При определенном соотношении фаз в двухфазном потоке жидкостей величины ОП для нефти и воды окажутся равными в точке пересечения двух кривых. Это точка прорыва воды.

К сожалению, следует отметить, что и во многих зарубежных работах не указывается способ расчета ОП, что затрудняет сопоставление результатов исследований.

К значительному прогрессу в изучении ОП в отечественной практике следует отнести принятый в 1989 г. отраслевой стандарт: ОСТ 39-235–89 «Нефть. Метод определения фазовых проницаемостей в лабораторных условиях при совместной стационарной фильтрации» (группа А 29).

Рекомендуемый метод описан достаточно компетентно и подробно. На достаточно высоком техническом уровне разрешены многие проблемы проведения измерений. Обеспечение петрофизической лаборатории такой установкой – свидетельство высокого уровня научно-технических возможностей такой службы. Однако предложенный способ расчета ОП требует, по нашему мнению, более серьезного обоснования.

Глава 2

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ХАРАКТЕР ДВУХФАЗНОГО ТЕЧЕНИЯ ЖИДКОСТЕЙ

§ 1. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ИЗМЕРЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ ПРОНИЦАЕМОСТЕЙ ПОРОД ДЛЯ ВОДЫ И НЕФТИ

При постановке экспериментальных исследований на образцах горных пород в лабораторных условиях необходимо учесть ряд основных факторов, определяющих форму кривых относительных проницаемостей:

1) влияние концевого эффекта;
2) влияние длины стабилизированной зоны;
3) геометрии порового пространства;
4) характеристики смачиваемости поверхности;
5) моделирование пластовых условий течения жидкостей и т.д.

Влияние концевого эффекта заключается в том, что на выходном конце испытуемого образца происходит накопление смачивающей фазы, удерживаемой капиллярными силами, в результате чего по длине образца возникает градиент насыщенности этой фазой. Физическая сущность концевого эффекта состоит в следующем. При одновременном движении сквозь образец породы смачивающей и несмачивающей фаз последние находятся, во-первых, под действием общего давления в системе, равного давлению в свободном от пористой среды пространстве со стороны выходного конца образца; во-вторых, под действием дополнительного капиллярного давления, равного разности давлений внутри несмачивающей и смачивающей фаз в пределах пористой среды:

$$P_к = P_{нс} - P_{см}. \qquad \text{(IV.2)}$$

Это дополнительное капиллярное давление способствует накоплению на выходном конце образца смачивающей жидкости. Количество накопленной жидкости зависит от однородности пористой среды и от скорости фильтрации. В более узких поровых каналах неоднородной пористой среды движение смачивающей фазы отстает от движения несмачивающей, прорывающейся по более широким поровым каналам. Уменьшение количества смачивающей фазы, накопленной на выходном конце образца, достигается или применением пористых насадок с проницаемостью, равной проницаемости исследуемого образца, или применением высокой скорости фильтрации для преодоления концевого капиллярного эффекта.

Градиент насыщенности смачивающей фазы по длине образца можно определить, используя закон Дарси и уравнение для капиллярных давлений, следующим образом [9]:

$$\frac{\Delta P_к}{L} = \frac{Q_{нс} \cdot \mu_{нс} / K_{нс} - Q_с \cdot \mu_с / K_с}{F}, \qquad \text{(IV.3)}$$

где $Q_{нс}$, $Q_с$, $\mu_{нс}$, $\mu_с$, $K_{нс}$, $K_с$ – объемный расход, вязкость и относительные проницаемости несмачивающей и смачивающей фаз соответственно; F – площадь поперечного сечения.

Так как градиент капиллярного давления $\Delta P_к/L$ можно выразить следующим образом:

$$\frac{\Delta P_к}{L} = \frac{\Delta P_к}{\Delta S_с} \cdot \frac{\Delta S_с}{L}, \qquad \text{(IV.4)}$$

где $\Delta S_с$ – изменение насыщенности смачивающей фазы, то

$$\frac{\Delta S_с}{L} = \frac{1}{F \cdot (Q_{нс} \cdot \mu_{нс} / K_{нс} - Q_с \cdot \mu_с / K_с)} \cdot \frac{1}{\Delta P_к / \Delta S_с}. \qquad \text{(IV.5)}$$

Таким образом, изменение насыщенности $\Delta S_с/L$ можно определить, имея данные зависимости капиллярного давления $P_к = f(S)$ и относительные проницаемости породы для обеих фаз.

Влияние длины стабилизированной зоны состоит в следующем. Вследствие неоднородности структуры порового пространства и обычно большей вязкости вытесняемой жидкости (нефти) возникает неизбежное опережение нефти вытесняющей водой. Позади водонефтяного контакта возникает область, в которой происходит непрерывное резкое изменение насыщенности фазами, по сравнению с чисто нефтяной и водяной зонами, где изменения в насыщенностях практически незначительны. Изменения насыщенности фазами в этой области сопровождается изменениями проницаемости для этих фаз.

При изучении относительных проницаемостей пород в лабораторных условиях влияние длины этой области (стабилизированной зоны) значительно уменьшают, применяя высокую скорость фильтрации и более длинные образцы пород.

Влияние порядка насыщения. На величину относительной проницаемости влияет очередность (порядок) насыщения пород жидкостями. Если образец породы первоначально насыщен смачивающей фазой (например, водой) и происходит уменьшение насыщенности смачивающей фазы при одновременном по-

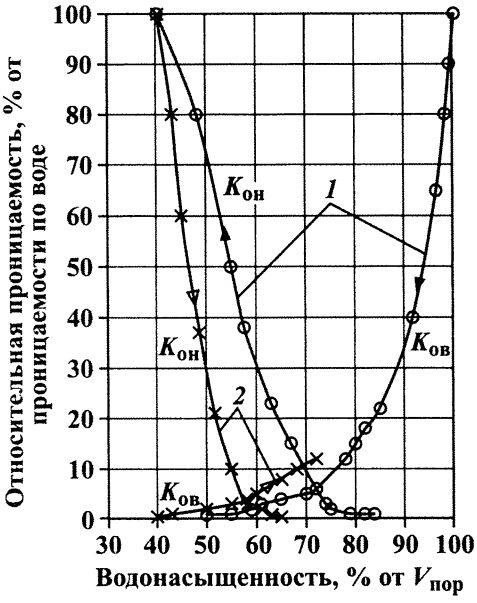


Рис. IV.5. Влияние порядка насыщения на характер расположения кривых относительных проницаемостей $K_{ов}$ и $K_{он}$.
Песчаник: $K_{пр}$ = 143·10^{-3} мкм^2; $K_п$ = 26,1 %; *1* – дренирование; *2* – пропитка

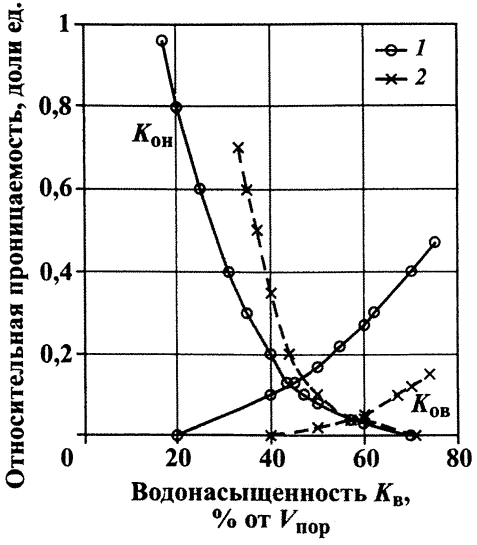


Рис. IV.6. Влияние геометрического фактора на кривые относительных проницаемостей для нефти и воды:
1 – песчаник крупнозернистый, отсортированный, с крупными хорошо соединяющимися порами, $K_{пр}$ = 1314·10^{-3} мкм^2; *2* – песчаник мелкозернистый, отсортированный с мелкими хорошо соединяющимися порами, $K_{пр}$ = 20××10^{-3} мкм^2

ступлении несмачивающей фазы, то такой процесс называется дренированием (например, процесс формирования залежи нефти). При этом вода избирательно вытесняется из более крупных капилляров, а в мелких вытеснение отстает, т.е. в узких капиллярах продолжает двигаться вода. В результате, в поровом пространстве переходной водонефтяной зоны образуются преимущественно раздельные потоки обеих фаз, не оказывающих влияния друг на друга. Кривые ОП в данном случае характеризуются общим сдвигом вправо и относительно высоким расположением над осью водонасыщенности в области совместного движения (рис. IV.5 по данным [550]).

Если же водонасыщенность изменяется в направлении увеличения или «впитывания» (например, при вытеснении нефти водой), то вода находится в виде пленки на стенках пор, в тупиковых и мелких порах, нефть же заполняет остальную часть порового пространства. Каждый капиллярный канал стремится впитать воду и вытеснить нефть, т.е. создаются условия для диспергирования последней. В результате образуется большая поверхность раздела между нефтью и водой, а обе фазы начинают оказывать влияние друг на друга, изменяется характер движения обеих фаз, что отражается на расположении кривых ОП: они характеризуются общим сдвигом влево. Экспериментальными исследованиями установлено [550], что в процессе дренирования смачивающая фаза теряет подвижность при более высокой насыщенности, чем в процессе впитывания. В процессе же впитывания несмачивающая фаза (нефть) теряет подвижность при более высокой нефтенасыщенности, чем в процессе дренирования.

Если же нефть вытесняется из пласта газом, следует ожидать распределения фаз, соответствующего процессу дренирования. При режиме растворенного газа или при вытеснении нефти одновременно водой и газом распределение фаз в пористой среде следует описывать кривой, занимающей промежуточное положение в петле гистерезиса капиллярного давления.

Влияние размера поровых каналов. Исследованиями [602] обнаружено, что геометрия порового пространства оказывает значительное влияние на расположение кривых ОП. Для пород, имеющих крупные, хорошо отсортированные поры, характерно низкое содержание остаточной воды, высокие значения ОП для нефти ($K_{он}$) и воды ($K_{вн}$) в присутствии остаточной воды и нефти, соответственно, значительная область двухфазного потока, общий сдвиг кривых влево (рис. IV.6).

Для пород, имеющих мелкие, хорошо сообщающиеся поры, характерно высокое содержание остаточной воды, низкие значения ОП для нефти и воды в присутствии остаточных воды и нефти, общий сдвиг кривых вправо, узкий диапазон совместного движения двух фаз.

Подтверждением того, что неправомерно связывать характер кривых ОП с величиной абсолютной проницаемости пород, дано в работе [602]: песчаники с абсолютной проницаемостью $K_{пр\ абс}$ = 444, $175 \cdot 10^{-3}$ и $132 \cdot 10^{-3}$ мкм^2 имели практически одинаковые кривые относительных проницаемостей. В то же время для двух других песчаников с проницаемостью $K_{пр} = 444 \cdot 10^{-3}$ и $448 \cdot 10^{-3}$ мкм^2 были получены две различные кривые ОП.

Таким образом, одинаковую величину проницаемости для воздуха могут иметь породы с различной структурой пустотного пространства и минералогическим составом, что и обусловливает различное распределение жидкостей в поровом пространстве и, следовательно, получение различающихся ОП. Идентичное же распределение фильтрующихся фаз дает близкие по форме кривые относительных проницаемостей.

§ 2. ВЛИЯНИЕ СМАЧИВАЕМОСТИ НА ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ ПРОНИЦАЕМОСТИ ПОРОД ДЛЯ ВОДЫ И НЕФТИ

В перечне факторов, влияющих на относительные проницаемости (ОП) пород, главная роль принадлежит смачиваемости, контролирующей размещение и течение жидкостей в пласте.

Выше было упомянуто, что понятие «смачиваемость» обычно используется при определении преимущественной смачиваемости породы и не обязательно относится к жидкости, которая контактирует с поверхностью в данное время.

В зарубежной литературе понятия «смачиваемая» и «несмачиваемая» системы применяются наряду с понятиями «гидрофильная» и «гидрофобная». Это оказалось удобным потому, что, изучив одну систему, можно сделать заключение о поведении системы с противоположной смачиваемостью.

Поскольку относительные проницаемости зависят от «истории» насыщения, то кривые ОП часто демонстрируют гистерезис, если сравнивается процесс, при котором увеличивается насыщенность смачивающей фазы, с процессом, в котором уменьшается насыщенность последней. Примером могут служить приведенные выше экспериментальные исследования [550], показавшие, что в процессе дренирования смачивающая фаза теряет подвижность при более высокой насыщенности, чем в процессе впитывания, а в процессе впиты-

вания несмачивающая фаза (нефть) теряет подвижность при более высокой нефтенасыщенности, чем в процессе дренирования (см. рис. IV.5).

Таким образом, заводнение гидрофильной породы является, по существу, процессом пропитки, а заводнение гидрофобной – дренированием.

Выше уже упоминалось, что смачивающая жидкость в однородно смачивающей системе локализуется в самых малых порах и в виде тонкой пленки на стенках больших пор, а несмачивающая жидкость размещается в центре больших пор. Такое распределение жидкостей существует потому, что оно энергетически более выгодно. Если же нефть занимает и малые поры, то она должна быть вытеснена в центр больших пор спонтанной пропиткой воды, поскольку это соответствует достижению более низкой энергии системы.

В процессе заводнения гидрофильной системы вода движется сквозь пористую среду довольно однородным фронтом [526]. Нагнетаемая вода стремится впитаться в любые малые или среднего размера поры, продвигая нефть в большие поры, откуда ее легче вытеснить. Нефть движется впереди фронта. В зоне фронта каждая жидкость движется сквозь свою собственную сеть поровых каналов в соотвествии со смачивающей характеристикой поверхности в данной поре. В этой зоне движется как нефть, так и вода, причем часть нефти находится в непрерывно соединенных каналах, имеющих некоторые тупиковые ответвления; другая часть оставшейся нефти блокируется в виде разъединенных глобул [627].

После того, как пройдет фронт воды, почти вся оставшаяся нефть оказывается неподвижной, а на практике наблюдается почти полное отсутствие нефти в продукции скважины после прорыва воды [536].

В случае сильно гидрофобной системы порода находится преимущественно в контакте с нефтью и расположение двух жидкостей противоположно случаю гидрофильной системы: нефть находится в малых порах и в виде тонкой пленки на поверхности породы, а вода локализуется в виде дискретных капелек в центре больших пор. Заводнение в таких пластах намного менее эффективно, чем заводнение в гидрофильных системах, так как вода образовывает непрерывные каналы течения, проходящие через центры больших пор, вытесняя нефть впереди себя [627]. По мере продолжения закачки воды последняя вторгается и в малые поры, образуя для себя дополнительные непрерывные каналы течения; содержание воды в продукции жидкости увеличивается, а течение нефти практически прекращается, (поскольку оставшаяся нефть заполняет малые поры, находится в виде пленки на поверхности породы и оказывается зажатой водой), и величину остаточной нефтенасыщенности трудно определить.

Ниже приведены результаты многочисленных исследований влияния смачиваемости на относительные проницаемости пород [524, 525, 531 и др.].

Так, в работе [617] установлено, что от характеристики смачиваемости пород в значительной степени зависит форма и расположение кривых ОП на диаграмме (рис. IV.7). Каждому конкретному условию смачиваемости, определенному с помощью измерения угла θ, характерны соответствующие кривые относительных проницаемостей: по мере увеличения гидрофобности поверхности величина ОП для нефти уменьшается, а для воды увеличивается. Отмечается общий сдвиг кривых влево. При увеличении гидрофильности, наоборот, ОП для нефти возрастает, а для воды уменьшается: отмечается общий сдвиг кривых вправо. Уменьшение ОП для нефти при увеличении фобности и для воды при увеличении фильности объясняется возрастанием степени взаимодействия с породой соответствующей жидкости.

Видно, что относительная проницаемость для воды ($K_{ов}$) имеет более

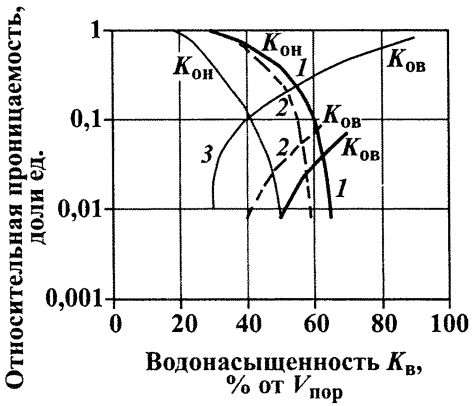


Рис. IV.7. Кривые относительных проницаемостей песчаника для воды и нефти в зависимости от характеристики смачиваемости.
Шифр кривых: *1* – θ = 0°, *2* – θ = 47°, *3* – θ = = 180°

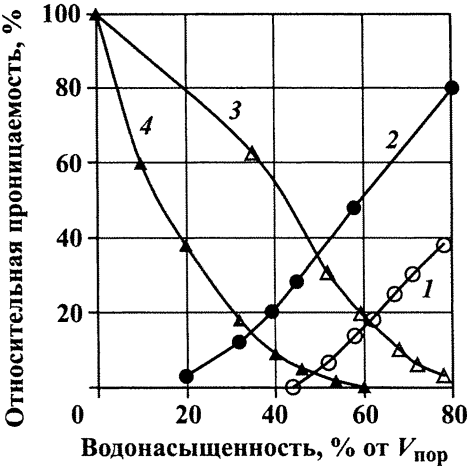


Рис. IV.8. Равновесная относительная проницаемость искусственного керна для гептана и рассола (воды) в зависимости от смачиваемости поверхности системы.
Смачиваемость: гидрофильная: *1* – вода, *3* – гептан; гидрофобная: *2* – вода, *4* – гептан

высокое значение в гидрофобной системе, а не гидрофильной, так как смачивающая жидкость продвигается сквозь очень маленькие поры, а несмачивающая – по большим. Кроме этого, снижению ОП смачивающей фазы также способствует низкая насыщенность несмачивающей фазы, которая в виде глобул может оказаться блокированной в горлах пор. Относительная же проницаемость для несмачивающей фазы оказывается более высокой, так как она движется по центрам больших пор. Относительная проницаемость для несмачивающей фазы еще более увеличивается при снижении насыщенности смачивающей фазы [526, 627].

В работе [568] измерялись равновесные относительные проницаемости в гидрофильном (прокаленном при 1000 °С) и гидрофобном (обработанном органохлорсиланом) синтетическом керне; применялись рассол и гептан; смачиваемость определялась способом пропитки. Результаты подтвердили полученные ранее соотношения ОП для сильно гидрофильной и гидрофобной систем (рис. IV.8).

Крэйг [526] предложил пользоваться тремя правилами, которые отмечают различия в ОП, измеренных в сильно гидрофильных и гидрофобных кернах (табл. IV.2). Эти правила проиллюстрированы на рис. IV.9 для сильно смачиваемых систем. Эти результаты подтверждены в других экспериментальных работах. Был сделан единый вывод: различия в ОП, измеренных в сильно гидрофильных и сильно гидрофобных системах, обусловлены различиями в распределении жидкостей в пористой системе. Это первое правило.

Второе правило состоит в том, что водонасыщенность, при которой ОП для нефти и воды равны, составляет более 50 % от $V_{пор}$ в сильно гидрофильной, и меньше 50 % в сильно гидрофобной системах. Исследования показали, что фазовая проницаемость для любой жидкости является функцией подвижности этой фазы при данной насыщенности. А подвижность жидкости в свою очередь является функцией смачивающих свойств твердой поверхности и средней

Таблица IV.2

Правила, ограничивающие величины относительных проницаемостей при различных смачиваемостях (по Крэйгу)

Номер правила	Величина водонасыщенности	Порода	
		гидрофильная	гидрофобная
1	Начальная	Обычно выше 20–25 % от $V_{пор}$	В общем ниже 15 % от $V_{пор}$ (часто ниже 10 % от $V_{пор}$)
2	Насыщенность, при которой ОП для воды и нефти равны	Больше 50 % водонасыщенности	Меньше 50 % водонасыщенности
3	ОП для воды при ее прорыве (ОП нормализована по фазовой нефтепроницаемости, измеренной при неснижаемой водонасыщенности)	В общем меньше 30 %	Больше 50 %, но может достигать 100 %

площади поперечного сечения каналов течения этих жидкостей, т.е. насыщенности.

Так как смачивающая жидкость имеет меньшую подвижность по сравнению с несмачивающей и, следовательно, меньшую площадь поперечного сечения, то насыщенность каналов смачивающей жидкостью должна быть большей в точках пересечения относительных проницаемостей, чтобы компенсировать более низкую ее подвижность.

Третье правило Крэйга заключается в том, что начальная (неуменьшающаяся) водонасыщенность должна быть ниже $K_{в\ нач} = 15$ % от $V_{пор}$ в гидрофобной системе и выше 20–25 % от $V_{пор}$ в гидрофильной.

Однако в работе [627] было обнаружено исключение из этого правила: в гидрофобной породе начальная водонасыщенность находилась в виде капелек в центре больших пор. Причиной отмеченных исключений является зависимость

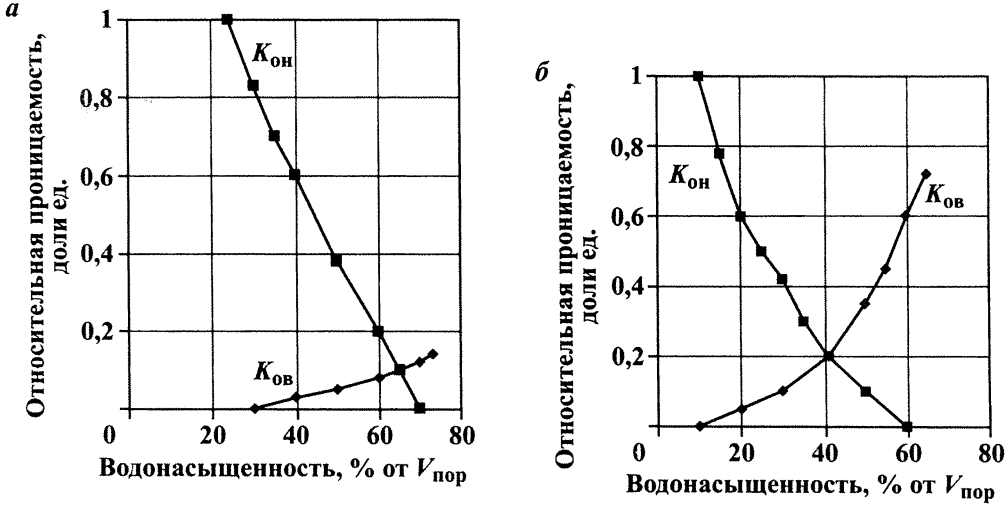


Рис. IV.9. Типичные кривые относительных проницаемостей для нефти и воды при увеличивающейся водонасыщенности.
Порода: *а* – сильногидрофильная; *б* – сильногидрофобная

ОП и от начальной водонасыщенности, и от геометрии пор, как уже указывалось выше.

Сравнение двух образцов с одинаковыми абсолютными проницаемостями, но с различающейся геометрией пор, показало, что порода, содержащая большое количество, но малых по размеру, пор, имела более высокое значение начальной водонасыщенности и, следовательно, точка пересечения для ОП располагается при более высокой водонасыщености.

Однако, несмотря на правильный, в основном, ориентир, по которому можно было судить об ожидаемой форме кривых ОП, целесообразнее пользоваться независимыми измерениями смачиваемости, чем полагаться на исключительно приблизительные правила Крэйга.

О СУТИ РАЗЛИЧИЙ В ВЕЛИЧИНАХ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ ПРОНИЦАЕМОСТЕЙ ПРИ ДРЕНИРОВАНИИ И ПРОПИТКЕ

Ранее отмечалось, что порядок насыщения породы жидкостями оказывает значительное влияние на форму кривых ОП. У многих сильно смачиваемых систем относительные проницаемости для смачивающей фазы являются основной (главной) функцией своей собственной насыщенности. Во многих зарубежных работах показано, что гистерезис между относительными проницаемостями для смачивающей фазы при дренировании и пропитке оказывается намного меньшим по сравнению с несмачивающей. Более того, ОП для смачивающей фазы в сильно гидрофильных системах очень похожа на систему, содержащую три фазы при одной насыщенности смачивающей фазой. На рис. IV.10 приведены результаты сопоставления равновесных ОП для систем газ – нефть при дренировании и вода – «нефть» – при пропитке гидрофильного песчаника [617]. В качестве системы вода – нефть использовано очищенное минеральное масло и рассол с добавкой гидрофильного детергента. Контактный угол θ на границе вода – «нефть», измеренный на кварцевой пластинке, был равен нулю.

Известно, что газ почти всегда является несмачивающей фазой как для системы газ – рассол, так и для системы газ – нефть. Относительные проницаемости системы газ – нефть при дренировании, где нефть является сильно смачивающей жидкостью, на рис. IV.10 показана прерывистой линией, а система вода – нефть, где вода является сильно смачивающей жидкостью, показана сплошной линией. Из рис. IV.10 видно, что кривая относительной проницаемости для воды при увеличивающейся насыщенности смачивающей фазы, является продолжением ОП для нефти при уменьшающейся насыщенности смачивающей фазы.

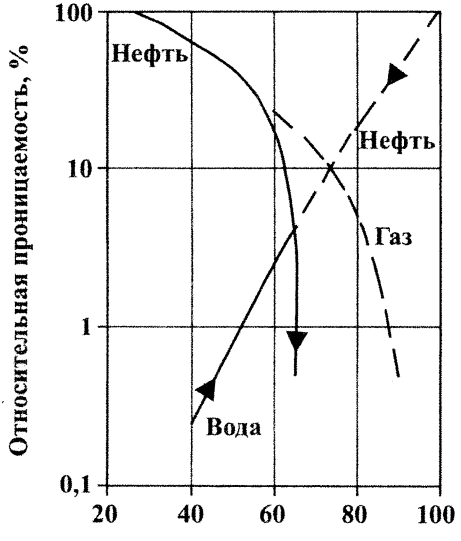


Рис. IV.10. Сопоставление относительных проницаемостей: газ – нефть – при дренировании; вода – нефть – при пропитке для сильно гидрофильного песчаника Torpedo

Исследователи [631] сравнивали равновесные ОП системы нефть – вода при дренировании и пропитке на гидрофильном и гидрофобном песчанике и практически не обнаружили гистерезиса в ОП для смачивающей фазы.

Приведенные выше результаты опытов, показавшие или существование небольшого гистерезиса, или его отсутствие в ОП для смачивающей фазы, получены применением равновесного метода определения ОП. Применяя метод неравновесного измерения ОП, в работе [635] отметили значительный гистерезис в ОП для смачивающей фазы (воды) и незначительный – для несмачивающей фазы (нефти). Возможно, это объясняется именно неравновесными условиями измерения ОП.

В исследованиях [617] показано, что более отчетливое влияние смачиваемости на ОП обнаруживается, если порода характеризуется фракционной или смешанной смачиваемостью, т.е. когда часть поверхности гидрофильна, а остальная – гидрофобна.

Если рассчитывать ОП, приведенную не к абсолютной проницаемости породы для воздуха, а к фазовой проницаемости при определенной начальной насыщенности другой фазой (например, нефтепроницаемость при неснижаемой водонасыщенности), то форма кривых относительных проницаемостей изменяется. Это объясняется тем, что фазовая проницаемость для нефти при неснижаемой водонасыщенности сама зависит от смачиваемости породы. Из табл. IV.3 видно, что фазовая проницаемость для нефти уменьшается по мере того, как порода становится более гидрофобной.

Из табл. IV.3 видно уменьшение величин эффективной проницаемости для нефти по мере того, как порода становится более гидрофобной. В то же время, кривые ОП, нормализованные по эффективной нефтепроницаемости уже несут в себе информацию о смачиваемости: все кривые начинаются в одной и той же точке, несмотря на то, что смачиваемость изменялась (см. рис. IV.7). Все опыты по изменению ОП в опытах [617] начинались при начальной водонасыщенности 20 %. Это достигалось насыщением сухого керна рассолом, затем вытеснением рассола вязким минеральным маслом до указанной начальной водонасыщенности. Затем это масло вытеснялось очищенным минеральным маслом вязкостью 1,7 сП, содержащим желаемое количество детергента. Из рис. IV.7 видно, что при любой данной водонасыщенности относительная проницаемость для воды увеличивается, как только система становится более гидрофобной.

Относительная проницаемость для нефти $K_{он}$ постепенно уменьшается, обусловливая постепенное снижение эффективности заводнения. Фазовая нефтепроницаемость уменьшается по мере того, как смачиваемость изменяется от гидрофильной до гидрофобной (см. табл. IV.3). При контактном угле $\theta = 0°$, измеренном по отношению к воде, последняя практически не оказывает влияния на фазовую проницаемость для нефти, которая почти равна абсолютной

Таблица IV.3

Эффективная нефтепроницаемость $K_{эф}$ (при начальной водонасыщенности $K_{в\ нач} = 20$ %) как функция θ

$K_{пр\ эф}$ для нефти, 10^{-3} мкм^2	Контактный угол θ, градус	$K_{пр\ эф}$ для нефти, 10^{-3} мкм^2	Контактный угол θ, градус
571	Абсолютная проницаемость	459	100
561	0	380	138
472	47	357	180

проницаемости для воздуха. Это объясняется тем, что начальная водонасыщенность, равная $K_{в\ нач} = 20\ \%$, в гидрофильном керне близка к неснижаемой водонасыщенности. В этих условиях, как уже обсуждалось выше, вода находится в очень мелких порах и в виде тонкой пленки на поверхности породы, не препятствуя течению нефти по большим каналам.

Таким образом, кривые ОП на рис. IV.7 показывают, на сколько уменьшается нефтепроницаемость при начальной водонасыщенности.

В работе [605] измеряли ОП для воды и очищенного минерального масла, используя упаковку измельченного доломита. Смачиваемость поверхности регулировалась добавлением в масло различных концентраций октановой кислоты. Наступательный контактный угол (по воде) определялся на гладком доломитовом кристалле. Величины ОП измерялись при трех различных смачиваемостях (рис. IV.11):

гидрофильной, $\theta = 15°$;

нейтральной, $\theta = 100°$;

гидрофобной, $\theta = 155°$.

Все три опыта начинались при средней начальной водонасыщенности $K_{в\ нач} = 12{,}4\ \%$ от $V_{пор}$.

Как видно из табл. IV.4, фазовая проницаемость для нефти при данной $K_{в\ нач}$, оказалась на 20 % меньше для гидрофобного, чем для гидрофильного образца. Из рис. IV.11 видно, что по мере увеличения гидрофобности поверхности, величина ОП для воды увеличивалась, а для нефти уменьшалась. При этом точка пересечения, где две ОП равны, располагается при более низких водонасыщенностях. Конечная водопроницаемость при остаточной нефтенасыщенности $K_{он}$ у гидрофильной и нейтральной систем была измерена после прокачки 5 $V_{пор}$ рассола, после чего «нефть» не была получена. У гидрофобного образца

Рис. IV.11. Влияние смачиваемости на относительные проницаемости доломитовой упаковки для воды и масла, обработанного октановой кислотой.

Относительная проницаемость нормализована по фазовой проницаемости для масла при начальной водонасыщенности: гидрофильная: *1* – $K_{ов}$, *2* – $K_{ом}$; нейтральная: *3* – $K_{ов}$, *4* – $K_{ом}$; гидрофобная: *5* – $K_{ов}$, *6* – $K_{ом}$

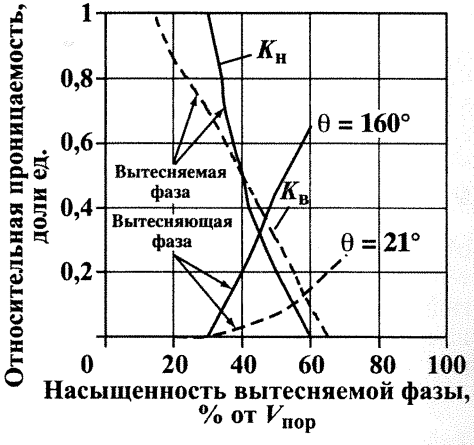


Рис. IV.12. Влияние смачиваемости на относительные проницаемости тефлонового образца для очищенного минерального масла и воды (или раствора сахара):

пунктирные линии – смачивающая фаза вытесняет несмачивающую; сплошные линии – несмачивающая фаза вытесняет смачивающую

Таблица IV.4

Влияние смачиваемости на относительные проницаемости

Смачиваемость	θ° наступательный	Начальная водонасыщенность $K_{в\ нач}$, % от $V_{пор}$	$K_{фн}$	Остаточная нефтенасыщеность $K_{он}$, % от $V_{пор}$
Гидрофильная	15	12,5	3,15	24,2 при 5 $V_{пор}$
Нейтральная	100	11,9	2,96	19,5 при 5 $V_{пор}$
Гидрофобная	155	12,8	2,51	28,7 при 20 $V_{пор}$

после прокачки 20 $V_{пор}$ рассола было получено еще небольшое количество «нефти».

Некоторые исследователи использовали в качестве пористой среды тефлоновые образцы и чистые жидкости без поверхностно-активных добавок. Преимущество тефлона заключается в том, что он химически инертен и характеризуется низкой поверхностной энергией, обеспечивая получение широкого диапазона θ с различными парами чистых жидкостей. Таким образом обеспечивалась постоянная, однородная и воспроизводимая смачиваемость в процессе опыта. Наступающие и отступающие θ измерялись в системе тефлон – жидкость на гладкой тефлоновой пластинке и показали отсутствие гистерезиса.

В качестве примера на рис. IV.12 приведены результаты измерения неравновесных ОП на искусственном, сцементированном тефлоновом керне [609]. При изучении вытеснения смачивающей фазы несмачивающей керн насыщался очищенным минеральным маслом, которое дренировалось до «остаточной нефтенасыщенности» раствором сахара, затем производилась закачка масла. Подобная же методика применялась для вытеснения несмачивающей жидкости смачивающей. Контактный угол измерялся на гладкой тефлоновой пластинке по направлению к вытесняющей фазе. Из рис. IV.12 видно, что при вытеснении несмачивающей жидкости смачивающей точка пересечения кривых ОП занимает более высокое положение при более высокой насыщенности вытесняемой фазы, а ОП для вытесняющей фазы при прорыве будет более низкой.

Таким образом, характеристика смачиваемости поверхности поровых каналов является основным фактором, определяющим величину ОП для нефти и воды.

§ 3. СПОСОБЫ ВОСПРОИЗВЕДЕНИЯ ПЛАСТОВОЙ СМАЧИВАЕМОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ГОРНОЙ ПОРОДЫ

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СМАЧИВАЕМОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ ГОРНОЙ ПОРОДЫ В ПЛАСТОВЫХ УСЛОВИЯХ

Сохранить характеристику смачиваемости поверхности горных пород в неизменном виде практически очень трудно, так как естественное состояние поверхности может измениться в процессе бурения скважины, при последующем хранении и при различных лабораторных исследованиях.

Поэтому прежде всего необходимо выяснить, какие физико-химические

факторы обусловливают ту или иную характеристику смачиваемости породы в пластовых условиях или способствуют изменению этой характеристики в случае изменения этих условий.

Ученые шли разными путями, исследуя влияние каждого фактора в отдельности. Так, одни шли путем восстановления состояния поверхности. Изучалось влияние химического состава и поверхностно-активных веществ, содержащихся в нефти. Установлено, что к поверхностно-активным компонентам нефти относятся:

– кислородные составляющие, включающие фенол и большое число различных карбоксильных кислот;

– серные составляющие (сульфиды, теофены, а также меркаптаны и полисульфиды);

– азотистые составляющие являются в общем или основными, или нейтральными и включают амиды, пиридины, квинолины и порфирины.

Таким образом, состав пластовой нефти вполне способен гидрофобизировать поверхность породы даже сквозь тонкие пленки воды [30]. На изменение характеристики смачиваемости влияют тип и состав минеральной поверхности. Если устранить влияние химического состава пластовой воды, то кварц (песчаник) стремится адсорбировать простые органические основания, в то время как карбонаты преимущественно адсорбируют простые органические кислоты [527]. Это объясняется тем, что кварц в воде обычно имеет отрицательно заряженную слабо кислотную поверхность; карбонаты же положительно заряжены и имеют слабо щелочную поверхность. То есть указанные поверхности преимущественно адсорбируют компоненты противоположной полярности. Однако ни одна из простых составляющих нефти не может создать стабильную гидрофобную поверхность [527]. Установлено, что те нефти, которые изменили характеристику смачиваемости поверхности, имели полярные составляющие с более высоким молекулярным весом, в том числе (и в особенности) асфальтены и смолы.

Соленость и величина pH водного раствора также оказывают большое влияние на формирование смачиваемости, так как эти факторы влияют на заряд поверхности, с одной стороны, и на состояние границы раздела рассол – нефть, с другой. Показано [582], что заряженные катионы поверхностно-активных веществ будут притягиваться отрицательно заряженной поверхностью, тогда как отрицательно заряженные анионы ПАВ будут притягиваться положительно заряженной поверхностью. Установлено [641], что кремнезем имеет отрицательно заряженную поверхность в обстановке нейтрального pH раствора и тогда может адсорбировать органические кислоты. Кальцит в аналогичной среде заряжен положительно и склонен адсорбировать органические основания. Однако тот же кальцит будет адсорбировать катионы поверхностно-активных веществ быстрее, чем анионы этих веществ, при условии, если pH раствора выше 9 (pH > 9). Этот вывод был подтвержден на практике при использовании щелочного раствора при заводнении: ионы гидроокиси реагировали с органическими кислотами нефтей с образованием поверхностно-активных веществ, которые изменяли смачиваемость на поверхности раздела нефть – рассол, уменьшая поверхностное натяжение [608].

В системе кремнезем – рассол – нефть многовалентные ионы (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{3+}) в рассоле способствуют адсорбции ПАВ нефти на минеральной поверхности, увеличивая гидрофобность последней [513]. Особенно эффективными в изменении смачиваемости оказались ионы железа.

Влияние многовалентных ионов на смачиваемость объясняется двумя причинами:

1) ионы могут уменьшать растворимость поверхностно-активных веществ в нефти и рассоле, способствуя смачиваемости поверхности нефтью;

2) будучи сами не поверхностно-активными, они могут вести себя как активаторы ПАВ в нефти.

Такие активаторы можно уподобить «мостику» между минеральной поверхностью и адсорбируемым ПАВ, помогая «привязывать» его к поверхности [582].

Таким образом, двухвалентные ионы могут связываться с отрицательно заряженными поверхностно-активными веществами, образуя положительные катионоактивные металлические комплексы, которые затем притягиваются к отрицательно заряженным центрам поверхности кварца.

Изучение изменения смачиваемости поверхности обезвоженных глинистых минералов после адсорбции асфальтенов и смол показало, что эти поверхности приобретали гидрофобные свойства, а адсорбированные вещества трудно было удалить даже хлороформ-ацетоновой смесью. Но наличие пленки воды уменьшало адсорбцию смол и асфальтенов.

Проводились специальные исследования по изменению смачиваемости таких гидрофобных систем, как несохраненный керн, отобранный на инвертном эмульсионном буровом растворе [651]. Керны, содержащие значительное количество углистых остатков, оставались нейтральными по смачиваемости даже после тщательной очистки. Около 50 % поверхности таких кернов была покрыта тонким слоем (~ 300Å) органического вещества. Предположим, что этот слой является результатом диффузии органических составляющих, освобожденных в процессе диагенеза из небольших органических детритовых частичек угля, рассеянного повсюду. Шлифы, изготовленные после очистки образцов, показали, что порода содержала приблизительно равные количества угля древесного, угля морских водорослей и пирита.

В некоторых случаях смачиваемость поверхности нефтью обусловлена покрытием поверхности породы шамозитовой глиной, которая богата железом, ионы которого являются сильными активаторами, способствующими смачиваемости нефтью.

МЕТОДЫ ИСКУССТВЕННОГО ИЗМЕНЕНИЯ СМАЧИВАЕМОСТИ

Исходя из того, что нефтесодержащие породы в естественном состоянии содержат сложный состав различных полярных и неполярных комплексов, которые могут в процессе эксперимента как адсорбироваться, так и десорбироваться, многие исследователи разрабатывали методы искусственного создания и последующего поддержания постоянной характеристики смачиваемости поверхности. Наиболее известны следующие три метода:

1) специальная обработка чистого, сухого керна различными химическими реагентами (например, органохлорсиланами для обработки поверхности песчаников и нафтеновыми кислотами – поверхности карбонатных пород;

2) применение искусственных кернов и химически чистых жидкостей;

3) использование различных поверхностно-активных веществ в качестве добавок к исследуемым жидкостям.

Наиболее распространено применение искусственных кернов и чистых жидкостей, так как смачиваемость таких кернов однородна, постоянна и воспроизводима. Например, чтобы сделать образец песчаника однородно несмачиваемым водой, его обрабатывают раствором, содержащим составляющие орга-

нохлорсилана [626]. Органохлорсиланы содержат молекулы кремния с активным хлором и органической группой типа метила. Эти вещества вступают в реакцию с гидроксильными группами ОН на кремнекислородной поверхности и, взаимодействуя с органическими группами, превращают поверхность в несмачиваемую водой. Однако более успешным считается способ обработки поверхности породы длительной фильтрацией раствора органохлорсилана сквозь керн, после чего последний промывается каким-либо нереагирующим веществом [523].

В работе [601] описана методика подготовки керна со смешанной смачиваемостью, при которой поверхности больших пор были гидрофильны, а маленьких – гидрофобны. Чистые керны сначала обрабатывали органохлорсиланами, добиваясь однородной гидрофобной поверхности. Затем порода насыщалась нефтью, которая вытеснялась сначала гептадеканом, а потом рассолом до остаточной нефтенасыщенности. Так как керн был первоначально гидрофобным, то большие поры заполняются рассолом, а маленькие остаются заполненными нефтью. Применены различные варианты обработки поверхности с использованием в качестве промежуточных жидкостей гептадекана, гидроокиси натрия и др.

При достижении желаемой насыщенности керн помещали сначала в холодную воду (до +10 °С), чтобы заморозить гептадекан, затем закачивали раствор гидроокиси натрия, чтобы вытеснить рассол. Было установлено, что раствор щелочи удаляет органохлорсилановое покрытие из больших, заполненных рассолом пор, оставляя их сильно гидрофильными, в то время как замороженный гептадекан предотвращает какие-либо изменения смачиваемости гидрофобной поверхности в маленьких порах. Затем щелочной раствор вытесняется рассолом, все жидкости удаляются, а керн остается со смешанной смачиваемостью поверхности.

Степень смачиваемости обработанного органохлорсиланами керна зависит от многих факторов: концентрации вещества, продолжительности обработки, pH рассола и т.д., и может изменяться от средне гидрофильного до сильно гидрофобного.

Однако органохлорсиланы, адсорбируясь на поверхности кремнезема и реагируя с группой гидроксила, неэффективны при обработке карбонатных пород. В этом случае применяются нафтеновые кислоты, которые реагируют с карбонатом кальция с образованием нафтената кальция, который является гидрофобным. В то же время нафтеновые кислоты не изменяют смачиваемость поверхности песчаника.

В другой работе [611] изменение смачиваемости песчаников от гидрофильной до смешанной было достигнуто с помощью фильтрации асфальтеновой нефти сквозь сухие образцы, а затем вытеснения ее пентаном, который осаждал асфальтены на стенках пор. Смешанная смачиваемость устанавливалась по самопроизвольной пропитке в образец как воды, так и нефти.

Таким образом, установлено, что если буровой раствор содержит поверхностно-активные вещества и имеет pH, отличающийся от pH пластовых жидкостей, а также при подъеме керна изменяются температура и давление, то пластовая смачиваемость не сохраняется. При подъеме керна удаляются легкие фракции, происходит перераспределение пластовых жидкостей в поровом пространстве, могут выпасть асфальтены.

Чтобы добиться максимальной сохранности пластовой смачиваемости поверхности, необходимо исключить присутствие любых ПАВ в буровом растворе (эмульсии нефти, каустика, органических коррозионных ингибиторов и др.), т.е. рекомендовано применять буровой раствор только на водной основе (бентонит,

карбоксиметилцеллюлоза, соль пород и барит), так как такой раствор не изменяет смачиваемость гидрофильного керна, но может изменить смачиваемость гидрофобного.

Установлено, что pH фильтрата бурового раствора является наиболее важным фактором в изменении смачиваемости: если pH понизить до нейтрального или кислого предела, то изменений смачиваемости не произойдет. В качестве заводняемой жидкости рекомендовано применять искусственную пластовую воду, содержащую только пудру $CaCl_2$ и никаких других добавок [544].

Наиболее популярным материалом, с помощью которого можно регулировать смачиваемость поверхности, применяя определенный набор чистых органических жидкостей, является тефлон (политетрафиороэтилен), используемый в виде отдельных частичек или прессованной пудры. Преимущество тефлона состоит в том, что он химически нейтрален, имеет низкую поверхностную энергию и отсутствует гистерезис контактного угла θ.

Применение чистых кернов и чистых жидкостей с добавками различных концентраций какого-нибудь одного поверхностно-активного вещества также является одним из методов регулирования смачиваемости поверхности. Так, ряд исследователей [571, 572] применяли амины для изучения влияния смачиваемости на остаточную нефтенасыщенность. Предполагалось, что обратимое изменение смачиваемости (от гидрофобной к гидрофильной и наоборот) представляет собой, по-видимому, два механизма, способных увеличить нефтеотдачу в процессе щелочного заводнения. В опытах использовался чистый керн, очищенное минеральное масло и рассол, содержащий амины. Было отмечено, что если pH было щелочным, то аминовые группы адсорбировались на поверхности керна, создавая условия для углеводородных цепей для превращения поверхности в гидрофобную. И, наоборот, если pH показывало кислую среду, то смачиваемость изменялась на прямо противоположную, так как амины образуют водорастворимые соли, которые быстро десорбируются с поверхности керна, оставляя ее гидрофильной.

Таким образом, если керн был первоначально гидрофобным, то после закачки воды, содержащей слабые кислоты, керн становится гидрофильным. Наиболее широко применяемыми аминами были гексаламин и *n*-октиламины. Дополнительным положительным эффектом от применения аминов является снижение поверхностного натяжения.

§ 4. СПОСОБЫ ОЧИСТКИ И ПОДГОТОВКИ КЕРНОВОГО МАТЕРИАЛА К ИССЛЕДОВАНИЯМ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ ПРОНИЦАЕМОСТЕЙ

Ниже приведен перечень некоторых работ, посвященных изучению влияния способа подготовки естественного керна на величины относительных проницаемостей (ОП). В качестве примера на рис. IV.13 приведены результаты измерения величин ОП на образце породы, находящемся в естественном, очищенном и восстановленом состояниях [610]. Все кривые ОП нормализованы по фазовой проницаемости для нефти при неуменьшающейся водонасыщенности.

Образец песчаника был выбурен из продуктивного горизонта и хранился в этой же нефти с целью сохранения пластовой смачиваемости. Относительная проницаемость образца с оставшейся в ней пластовой нефтью измерялась для рассола с сохранением пластовых условий: температура t = 59 °C и давление выше давления растворенного газа. Величина θ для пластовых жидкостей со-

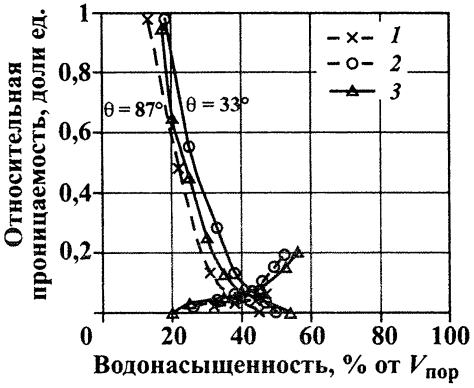


Рис. IV.13. Влияние смачиваемости на относительные проницаемости образца породы в естественном, очищенном и восстановленном состояниях:
1 – естественный керн, пластовые жидкости, θ = 87°, *2* – очищенный керн, чистые жидкости, θ = 33°, *3* – восстановленный керн, пластовые жидкости

Рис. IV.14. Сопоставление относительных проницаемостей для нефти и воды на «загрязненном» (*1*), очищенном (*2*) и восстановленном (*3*) песчанике

ставила 87°. Затем образец очищали сначала толуолом, а потом бензином и высушивали. Относительные проницаемости измеряли, используя модель пластовой воды и очищенное масло. Очищенный образец был более гидрофильным (θ = 33°). После этого керн снова очищали, затем насыщали рассолом, который вытеснялся пластовой нефтью до значения начальной водонасыщенности, оставляли при пластовой температуре «стареть» 6 дней для восстановления пластовой смачиваемости, и измеряли ОП.

Из рис. IV.13 видно, что полученные $K_{он}$ для восстановленного керна почти совпадают с $K_{он}$ для естественного (загрязненного) состояния. Можно было предположить, что пластовая смачиваемость была восстановлена. Тем не менее, автор [610] сделал вывод, что ОП необходимо измерять на породе, находящейся в естественном или восстановленном состояниях, но не на очищенном. Оказалось, что для любой водонасыщенности относительная нефтепроницаемость была ниже, а ОП для рассола была несколько выше у керна, находящегося в естественном и восстановленном состояниях, по сравнению с более гидрофильным очищенным керном.

Подобные же результаты сопоставления величин ОП кернов в очищенном и восстановленном состояниях приведены в работе [602].

В более поздней работе [651] ОП измеряли для системы вода – нефть на естественных образцах песчаника в загрязненном, очищенном и восстановленном состояниях поверхности. Керн «загрязнялся» поверхностно-активными веществами, содержащимися в инвертном (нефтеэмульсионном) буровом растворе, что превращало поверхность керна согласно правилу Крейга в гидрофобную. Исходные характеристики песчаников приведены в табл. IV.5.

Из рис. IV.14 видно, что загрязненный таким способом керн был сильно гидрофобным. Точка пересечения кривых относительных проницаемостей для воды и нефти имеет место при водонасыщенности, равной 48 %, в то время как ОП для воды при прекращении заводнения равна 67 %.

Затем керн очищали, применяя три ступени эффективной экстракции: толуолом, ледяной уксусной кислотой и этанолом. В результате поверхность кер-

Таблица IV.5

Коллекторские свойства песчаников при измерении относительных проницаемостей

Номер образца	Пористость $K_п$, %	Проницаемость $K_{пр}$, 10^{-3} мкм^2		Начальная водонасыщенность $K_{в\ нач}$, % от $V_{пор}$	Условные обозначения	Состояние поверхности песчаников
		Абсолютная	Для нефти			
1	25,8	780,0	452,0	27,6	•	Загрязненный
2	24,8	338,0	254,0	31,8	o	Очищенный
3	24,8	338,0	202,0	29,2	Δ	Восстановленный

на оказывалась сильно гидрофильной. Тем не менее, некоторые керны удавалось очистить только до нейтральной смачиваемости из-за наличия в керне включений угля, для которого характерна нейтральная смачиваемость. Из рис. IV.14 видно, что после очистки кривые ОП для воды и нефти пересекаются при водонасыщенности, равной 65 % от $V_{пор}$, в то время как относительная водопроницаемость при окончании закачки оказалась равной только 8 %.

Восстановление смачиваемости очищенного гидрофильного керна производилось насыщением его пластовыми жидкостями и выдерживанием в пластовых условиях в течение 1000 ч. Восстановленный керн имел характеристику нейтральной смачиваемости с величинами ОП, имеющими промежуточное значение между загрязненным (сильно гидрофобным) и очищенным (сильно гидрофильным) состояниях.

В порядке критического анализа методов измерения ОП в работе [574] проведено сравнение неравновесных ОП, измеренных на загрязненных (сильно гидрофобных) и очищенных (сильно гидрофильных) кернах (рис. IV.15). Измерения были сначала выполнены на гидрофобном, выветрелом керне, который подвергался воздействию различных химических веществ в процессе бурения. Затем керн очищался и превращался в гидрофильный прокаливанием при 300 °С в атмосфере кислорода и углекислого газа с целью удаления всех адсорбированных, изменяющих смачиваемость компонентов. Из рис. IV.15 видно, что изменения в ОП оказались почти такими же, как те, что наблюдались в работе [651].

Таким образом, многочисленные и достаточно корректно поставленные опыты показали, то большое значение имеет способ очистки керна. Одни и те же образцы пород были очищены с помощью широко применяемых способов [558]. Наименее эффективным из трех способов оказался способ сливной экс-

Рис. IV.15. Сопоставление относительных проницаемостей «загрязненного» и очищенного песчаника.
Загрязненный (гидрофобный): *1* – $K_{ов}$, *2* – $K_{он}$; очищенный (гидрофильный): *3* – $K_{ов}$, *4* – $K_{он}$;

тракции толуолом. Более эффективной была экстракция сначала толуолом, за которым следовала экстракция хлороформом с метанолом в течение двух дней. Но еще более эффективным был способ экстракции в том же порядке, но экстракция хлороформом с метанолом проводилась в течение трех недель. На конечной стадии очищения применялся только один метанол.

Однако в других работах показано, что экстракция толуолом может изменить смачиваемость и повлиять на величины ОП [502, 651]. Если керн обладал нейтральной смачиваемостью или был слабо гидрофобен в естественном состоянии, то после экстракции толуолом он становился слабо гидрофильным. Эмотт [502] сделал вывод, что измерения ОП должны производиться на естественных кернах до экстракции толуолом.

Влияние очистки на равновесную ОП в системе газ – вода, измеренную на карбонатных нефтенасыщенных породах, изучалось в работе [630]. Измерения θ показали, что пласт был умеренно гидрофобен. Опыты ставились с целью изучения поздней стадии смешивающегося вытеснения. Газ CO_2 нагнетался в пласт для вытеснения нефти. На площади, охваченной нагнетаемым газом, газонасыщенность высокая, а водонасыщенность перед началом закачки воды в пласт относительно низкая. Кривые ОП в системе газ – вода, измеренные в направлении увеличения водонасыщенности, были необходимы для того, чтобы предсказать поведение нагнетаемой воды.

Использованный в опытах естественный керн сначала промывался пентаном под давлением с целью удаления нефти, за ним фильтровался азот (для удаления пентана), так что керн содержал только рассол и газ. Предполагалось, что эта процедура не изменила смачиваемость поверхности. Равновесная ОП для газа и воды измерялась на промытом естественном керне в направлении увеличения водонасыщенности.

Было показано, что порода ведет себя так, как если бы она была гидрофобна. Точка пересечения, для которой ОП для газа и воды равны, расположена при водонасыщенности $K_в \approx 30$ % от $V_{пор}$. Относительная водопроницаемость при остаточной газонасыщенности равна более 90 % от начальной ОП для газа. Показано, что начальная водонасыщенность $K_{в\ нач}$ была равна только 1 % от $V_{пор}$, что является очень низкой величиной. Осталось неясным, была ли это пластовая водонасыщенность, или она снизилась в процессе промывки системы пентаном и последующего его испарения, вместе с которым могла испариться и вода.

После измерения ОП для газа и воды в естественном состоянии, керн очищали, высушивали и ОП для газа и воды измеряли при двух различных начальных водонасыщенностях. В первой группе опытов начальная водонасыщенность устанавливалась с помощью центрифуги и была равна $K_{в\ нач} = 22{,}5$ % от $V_{пор}$. В другой группе опытов использовались специально низкой минерализации рассол и сухой азот, который закачивался, чтобы уменьшить начальную водонасыщенность до $K_{в\ нач} = 2$ % от $V_{пор}$, т.е. почти с той же водонасыщенностью, что и в опытах первой группы.

Измерения показали, что результаты совершенно отличаются от результатов описанных выше опытов. Остаточная газонасыщенность оказалась выше, а конечная точка относительной проницаемости для воды намного меньше начальной проницаемости, указывая на то, что остаточный газ сильно препятствует течению воды.

Авторы этой работы сделали вывод, что керн в естественном состоянии был гидрофобен, а после очистки стал гидрофильным. Этот вывод согласуется с результатами измерений ОП в системе газ – жидкость, выполненных в работе

[595]. В этих работах сделан очень категоричный вывод о том, что данные по ОП для системы газ – вода должны быть получены на естественном керне при условии сохранения пластовой смачиваемости. Если такой керн отсутствует, то должен быть использован керн с восстановленной поверхностью смачиваемости путем описанного выше трехступенчатого процесса. В противном случае измерения ОП окажутся неверными. Например, если пласт был гидрофобен или с промежуточной смачиваемостью, а в опытах используется чистый гидрофильный керн, то ОП для воды будет недооценена, а ОП для нефти будет завышена. При любой данной насыщенности будет протекать больше воды и меньше нефти, чем это следует из опытов на чистом керне.

Исходя из того, что в отечественной практике подобные исследования не проводились, считаем возможным изложить результаты выше перечисленных работ зарубежных авторов с тем, чтобы не терять время на их повторение. С нашей точки зрения вполне убедительными являются выводы о том, что измерения ОП необходимо проводить не на очищенном, а на естественном или, в крайнем случае, на восстановленном керне. Этот вывод нужно воспринимать как методическую рекомендацию при постановке исследований ОП пород.

§ 5. МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ ПРОНИЦАЕМОСТЕЙ

В основу разработки методов изучения относительных проницаемостей положено стремление по возможности воспроизвести характер течения жидкостей в пластовых условиях. Чаще всего пользуются двумя методами: динамическим и методом неустановившегося течения или методом неравновесных состояний.

ДИНАМИЧЕСКИЙ МЕТОД УСТАНОВИВШЕГОСЯ СОСТОЯНИЯ

Данный метод может быть применим к любой паре фаз: нефть – газ или нефть – вода. Концевой эффект устраняется или применением высокой скорости течения или закреплением испытуемого образца породы между двумя малопроницаемыми перегородками так, чтобы был обеспечен капиллярный контакт. Образец породы насыщают смачивающей жидкостью, которая фильтруется с постоянной скоростью. Затем, оставляя фильтрующейся первую фазу, вводят с очень малой скоростью вторую фазу. Обе фазы фильтруются до тех пор, пока на выходе из образца не будет получена та же пропорция фаз, что и на входе. В таком случае течение сквозь породу считается установившимся, а насыщенность фазами образца постоянной. Насыщенность образца различными фазами определяют или измеряя удельное электрическое сопротивление или весовым (объемным) способом. Относительная проницаемость породы рассчитывается для обеих фаз при данных условиях насыщенности.

После этого скорость течения первой фазы несколько уменьшается, а второй – увеличивается, сохраняя постоянный первоначальный перепад давления. При достижении равновесного состояния снова определяется насыщенность жидкостями. Строятся кривые зависимости относительных проницаемостей от насыщенности смачивающей фазой.

Модификацией метода является применение дисперсионной насадки, обеспечивающей равномерную подачу потока жидкости на вход в образец. При помощи насадки устраняются трудности регулирования скоростей фильтрации фаз.

При расчете фазовых проницаемостей этим методом необходимо соблюсти пластовое соотношение вязкости фильтрующихся фаз, и порядок изменения насыщенности фазами должен соответствовать процессу впитывания или дренирования, происходящему в пластовых условиях.

МЕТОД НЕУСТАНОВИВШЕГОСЯ ТЕЧЕНИЯ

С физической точки зрения процесс разработки месторождения нефти представляет собой неустановившийся процесс течения неоднородных жидкостей, так как в каждый момент времени в данной точке пласта изменяется насыщенность фазами. Моделирование этого процесса в лабораторных условиях вытеснением нефти водой или газом является более правильным методом определения фазовых проницаемостей. В исследуемом образце породы, как и в пласте, создается нестационарный поток, в котором насыщенность жидкостями изменяется в каждый данный момент времени. Высокие скорости нагнетания и применение относительно вязких нефтей делают минимальным влияние длины стабилизированной зоны и концевого эффекта. Однако изучение неустановившихся режимов течения жидкостей сквозь пористые среды связано со значительными экспериментальными трудностями.

В связи с этим было предложено несколько способов расчета относительных проницаемостей или их отношений [364, 587, 650]. Фазовые проницаемости пористой среды для воды и нефти предлагалось рассчитывать, пользуясь следующими исходными соотношениями [497, 572]:

$$\Phi(K_в) = \frac{df}{dK_в}; \quad f(K_в) = \frac{F_в(K_в)}{F_в(K_в) + \mu_0 \cdot F_н(K_в)}, \tag{IV.6}$$

где $K_в$ – водонасыщенность; μ_0 – отношение вязкости воды к взякости нефти; $f(K_в)$ – функция, выражающая долю воды в суммарном расходе в сечении потока с данной водонасыщенностью; $\Phi(K_в)$ – функция, характеризующая распределение водонасыщенности по длине образца.

Однако эти способы расчета оказались трудно применимыми для обработки экспериментальных данных по вытеснению нефти водой или газом.

В работе [272] подробно описан другой метод расчета указанных функций. Расчеты по этим формулам можно производить с помощью ЭВМ. Поэтому этот метод расчета является наиболее пригодным.

При измерении относительных проницаемостей необходимо выполнить основное требование любого метода: измерение фазовых проницаемостей должно воспроизводить прежде всего распределение фаз в исследуемой породе в момент начала вытеснения нефти водой. Рекомендуется не допускать чередующуюся подачу нефти и воды на торец образца, так как степень искусственно создаваемого диспергирования может значительно превысить диспергирование, происходящее при продвижении фронта вытеснения в пластовых условиях.

МЕТОД ОЦЕНКИ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ ПРОНИЦАЕМОСТЕЙ ПО КРИВЫМ КАПИЛЛЯРНЫХ ДАВЛЕНИЙ

Многочисленными экспериментальными данными показано, что преимущественная смачиваемость породы водой или нефтью является определяющим фактором, влияющим на пропускную способность пород для той или иной фазы. На основании отечественных и зарубежных исследований достаточно убедительно доказано практическое значение определения кривых капиллярных

давлений на образцах естественных пород-коллекторов, описывающих распределение смачивающей фазы в пористой среде и соответствующих кривой дренирования. Распределение же несмачивающей фазы описывается кривой впитывания, получаемой в случае, если насыщенность смачивающей фазой возрастает, а насыщенность несмачивающей фазой непрерывно убывает, и дополняющей полную кривую капиллярных давлений [570].

Рассмотрим конкретный пример: продуктивный пласт Величаевского месторождения Восточного Ставрополья [109]. Распределение фаз в порах пород до начала разработки соответствует кривой дренирования (рис. IV.16). В процессе эксплуатации залежи, разрабатываемой при водонапорном режиме, следует ожидать распределения фаз в соответствии с процессом впитывания, так как насыщенность смачивающей фазой возрастает, а насыщенность несмачивающей фазой убывает. Однако построение кривой впитывания по экспериментальным данным было возможно только по двум точкам:

1 – величина начальной водонасыщенности $K_{в\ нач}$ в нефтяной зоне пласта, оцениваемая методом капиллярных давлений;

2 – величина остаточной нефтенасыщенности, оцениваемая при помощи опытов по вытеснению нефти водой, при соблюдении условий приближенного моделирования.

Располагая этими данными, можно построить приблизительные кривые относительных проницаемостей $K_{он}$ и $K_{ов}$ по следующим четырем экспериментальным точкам:

1 – примем значения ОП для нефти равной $K_{он}$ = 1,0 при начальной (неустановившейся) водонасыщенности $K_{в\ нач}$ = 43 %;

2 – ОП для воды в точке $K_{в\ нач}$ = = 43 % равна $K_{ов}$ = 0;

3 – ОП для воды при водонасыщенности $K_{в}$ = 100 % составляет $K_{ов}$ = = 1;

4 – ОП для нефти при остаточном нефтенасыщении оказалась равной $K_{н\ ост}$ = 31 % от начальной нефтенасыщенности, определенной в опытах по вытеснению нефти водой, $K_{он}$ = 0.

Остаточная нефтенасыщенность обычно определяется в процентах от объема начальной нефтенасыщенности. В данном конкретном примере начальная нефтенасыщенность составляла 57 % от объема порового пространства. Для построения кривых относительных проницаемостей в зависимости от водонасыщенности необходимо величину остаточной нефтенасыщенности $K_{н\ ост}$ = = 31 % пересчитать в процентах от всего порового пространства.

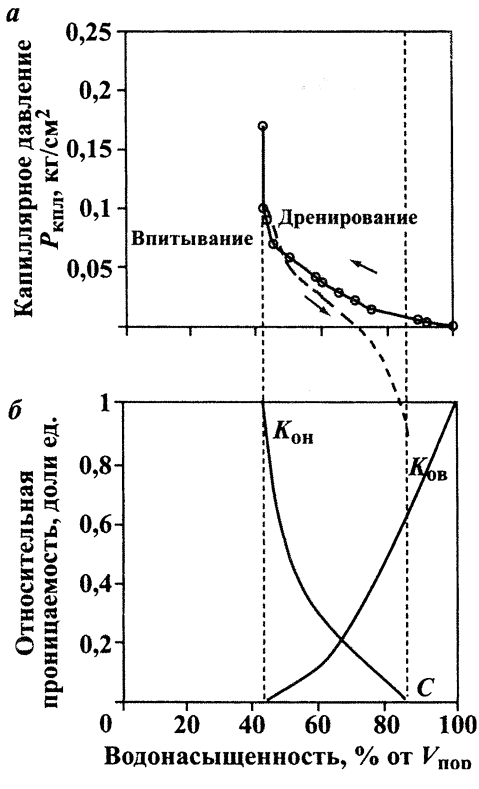


Рис. IV.16. Сопоставление кривых капиллярного давления и относительных проницаемостей на примере образца песчаника Величаевского месторождения (нижний мел), $K_{пр}$ = 140× ×10^{-3} мкм^2

Другими словами, если начальную нефтенасыщенность в 57 % принять за 100%-ное нефтенасыщение, то остаточная нефтенасыщенность в 31 % составит: 57·31 = 17,7 % от $V_{пор}$. В противном случае графики (см. рис. IV.16, *а* и *б*) будут несопоставимы. Остаточная нефтенасыщенность оказалась равной 17,7 % от $V_{пор}$.

Наклон кривых $K_{ов}$ и $K_{он}$ на рис. IV.16, *б* выбран, исходя из следующих соображений.

Как видно из графика, кривая $K_{ов}$ является типичной относительной проницаемостью для смачивающей фазы. Для таких кривых характерно быстрое уменьшение относительной проницаемости для смачивающей фазы при незначительном уменьшении ее первоначально высокой насыщенности и стремление $K_{ов}$ к 0 при значительной начальной водонасыщенности, зависящей от литотипа породы, в частности от содержания глинистой компоненты.

Кривые относительной проницаемости имеют три особенности:

1) существование точки равновесной насыщенности, обозначенной на рис. IV.16, *б* точкой *С*, при которой несмачивающая фаза (нефть) приобретает подвижность;

2) быстрое увеличение $K_{он}$ при очень незначительном увеличении ее насыщенности выше равновесной;

3) относительная проницаемость для нефти $K_{он}$ = 1, в то время когда ее насыщенность далеко не равна 100 % от $V_{пор}$.

Все это означает, что даже при невысокой насыщенности нефть находится в порах большего размера и вода ее легко вытесняет. Из графика видно, что для данного образца породы при водонасыщенности $K_{в\ нач}$ = 50 % от $V_{пор}$ значение $K_{он}$ = 0,6 и $K_{ов}$ = 0,07, а при $K_{в\ нач}$ = 63 % $K_{он}$ = $K_{ов}$ = 0,2. Начиная с $K_{в\ нач}$ = 67–68 % от $V_{пор}$ можно считать всю нефть потерянной или неизвлекаемой (участок переходной зоны, заштрихованной вкрест), так как фазовая проницаемость для воды становится значительно выше фазовой проницаемости для нефти (рис. IV.17).

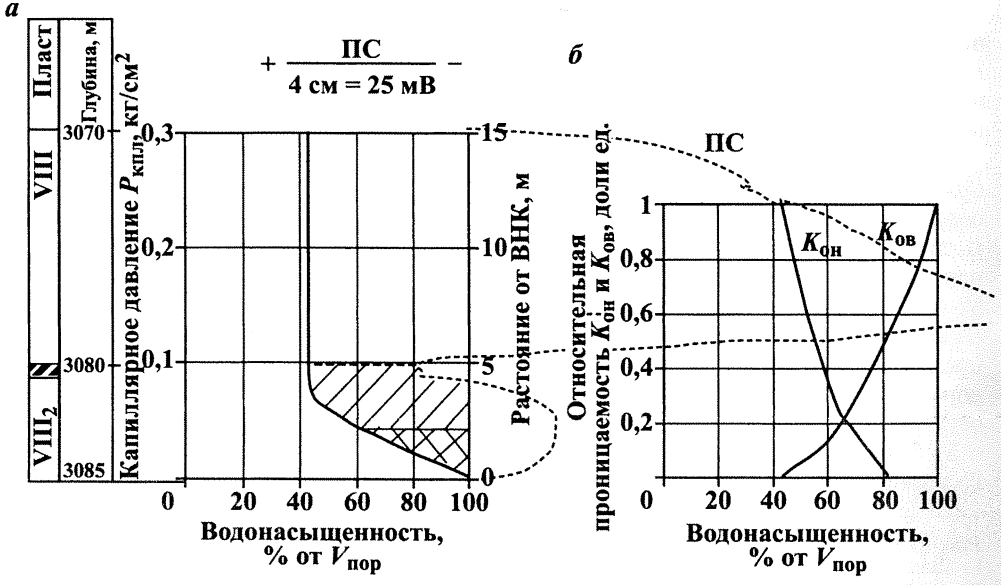


Рис. IV.17. Сопоставление кривой изменения $P_к$, показаний ПС и относительной проницаемости для образца № 1 (Величаевская, скв. 33, интервал отбора 3072–3075 м)

Подводя итог интерпретации экспериментальных данных $P_к$ на образце породы из скв. 33 Величаевского месторождения можно сделать следующий вывод: несмотря на отсутствие прямых промысловых доказательств существования ВНК в пластах $VIII_1$ и $VIII_2$, последний отбивается на основании опытных данных на отметке 3079 м для пласта $VIII_1$ и на отметке 3083,5 м для пласта $VIII_2$.

Результаты испытаний скважины в интервале 3071–3078 м показали нефть со следами воды (0,4 %), а в интервале 3088–3090 м (пласт $VIII_2$) – воду без признаков нефти. Наличие в продукте испытания небольших количеств воды подтверждает, что пласт $VIII_1$ в нижней части содержит свободную воду. Если бы интервал испытаний был опущен ниже на 1–1,5 м, то воды было бы получено значительно больше. Все это свидетельствует о том, как важно правильно назначить интервал испытаний, если учитывать наличие водонефтяных зон.

В работе [109] приведено еще несколько примеров сопоставления экспериментальных данных по $P_к$, ОП с показаниями ПС и КС и результатами испытаний скважин на приток. Показано, что, как правило, линия ВНК на конкретных скважинах по геофизическим данным была занижена примерно на 2 м, что исказило истинную мощность продуктивного пласта.

Выше приведен анализ результатов большого числа экспериментальных работ, посвященных изучению относительных проницаемостей пород. Тем не менее, сложилось абсолютно четкое представление о том, что недостаточно информации ни о методике исследования ОП в лабораторных условиях, ни о способах учета всех факторов, влияющих на значения этих параметров, ни о способах моделирования двухфазного потока и повышения точности определения объемных расходов фаз.

Таким образом, очерчена огромная область дальнейших научных исследований.

§ 6. ВЛИЯНИЕ СМАЧИВАЕМОСТИ НА НЕФТЕОТДАЧУ ПОРОД-КОЛЛЕКТОРОВ

Конечной целью разработки любого месторождения является максимальное извлечение нефти из недр. Проблема выбора метода извлечения нефти и правильной оценки конечной нефтеотдачи – это, по существу, проблема экономической эффективности разработки месторождения, решение которой всегда имело большое государственное значение. В 1960-е годы в Советском Союзе были созданы специализированные институты и производственные объединения, призванные изучать различные факторы, влияющие на нефтеотдачу, а также методы увеличения последней.

Традиционно считается, что нефтеотдача – это область интересов разработчиков, однако нефтеотдача – это и область интересов петрофизиков, поскольку рассматривается система горная порода – флюид и изучается реакция горной породы на способы воздействия на эту систему.

В этом разделе, несмотря на большой опыт работы одного из авторов в данной области, остановимся на обзоре работ, посвященных только одному вопросу: влиянию смачиваемости, как одного из основных факторов, контролирующих конечную и текущую нефтеотдачу пласта.

Обсуждение этого вопроса основано, во-первых, на отсутствии должной концентрации внимания отечественных исследователей на этой теме; во-вторых, на владении определенным объемом информации о результатах многочисл

ных работ зарубежных ученых в этой области, что, возможно предотвратит повторение подобных исследований и поможет выйти на более высокий экспериментальный уровень.

Многими работами установлено, что заводнение в гидрофильном пласте является более эффективным, чем в гидрофобном [580, 608, 617, 650]. В работе [617] приведен график зависимости нефтеотдачи от количества нагнетаемой воды при различной характеристике смачиваемости поверхности (рис. IV.18). Расчеты велись по формуле, рекомендованной Крэйгом:

$$f_в(S_в) = \frac{1}{1 + \mu_в \cdot K_{он} / \mu_н \cdot K_{ов}}, \qquad \text{(IV.7)}$$

где $f_в$ – доля воды в потоке; $S_в$ – водонасыщенность; $\mu_в$, $\mu_н$ – вязкость воды и нефти, соответственно; $K_{он}$, $K_{ов}$ – относительные проницаемости для нефти и воды соответственно.

Относительные проницаемости для воды и нефти измеряли, используя слабый раствор NaCl и очищенное минеральное масло вязкостью $\mu_н$ = 1,74 сП. Смачиваемость системы регулировалась или добавлением детергента в рассол, или добавлением в нефть гидрофобизирующих добавок. Было принято, что вязкость воды в пластовых условиях $\mu_в$ = 0,35 сП. Из рис. IV.18 видно, что более ранний прорыв воды, отмечаемый на графике круглой точкой, с которой начинается нелинейность и отмечается более низкая нефтеотдача, соответствует моменту, когда система становится более гидрофобной. Влияние отношения относительных проницаемостей и отношения вязкостей видно из формулы (IV.7): доля воды в потоке при данной насыщенности увеличивается, если отношение $\mu_в/\mu_н$ уменьшается, способствуя тем самым более раннему прорыву воды.

В гидрофильной системе при умеренном отношении вязкостей вода движется сквозь пористую среду достаточно однородным фронтом. Нагнетаемая вода стремится пропитать любые малые и средние поры, выталкивая нефть в большие. Впереди фронта движется только нефть. Во фронтовой (стабилизированной) зоне каждая жидкость течет сквозь свою собственную сеть поровых каналов, имеющих различную смачиваемость, для одних благоприятную для нефти, для других – для воды. В зоне, где движется как нефть, так и вода, часть объема нефти перемещается по непрерывным каналам, а часть остается неподвижной в тупиковых ответвлениях и в качестве отдельных глобулей, зажатых в горлах пор. Это количество нефти после прорыва воды в продукцию скважин практически не попадает.

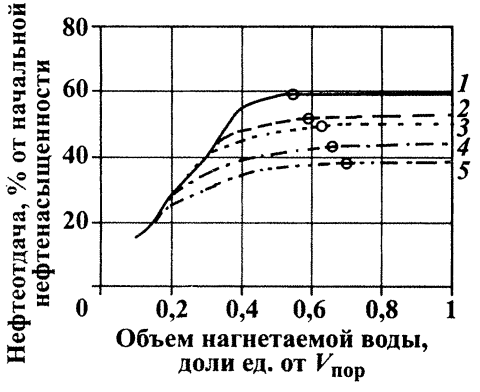


Рис. IV.18. Влияние смачиваемости на нефтеотдачу при заводнении.
Контактный угол: *1* – 0°, *2* – 47°, *3* – 90°, *4* – 138°, *5* – 180°; о – прорыв воды

Таким образом, разобщенная остаточная нефть существует в двух основных формах:

1) маленькие сферические глобулы в центре больших пор;

2) заполненные нефтью ответвленные капилляры, блокированные водой; основная же часть нефти добывается до прорыва воды.

Однако в работе [606] утверждается, что нефтеотдача в пластовых условиях может быть значительно более высокой по сравнению с данными, полученными на единичном керне в лабораторных условиях.

В сильно гидрофобных породах нефть располагается в малых порах и в виде пленки на поверхности породы, а вода – в центре больших пор. Заводнение в таких системах значительно менее эффективно. Уже в начале заводнения вода образует непрерывные каналы течения (или «пальцы») через центры больших пор, выталкивая из них нефть к фронту и оставляя ее в небольших порах. По мере продолжения заводнения вода вторгается в малые поры, образуя дополнительные непрерывные каналы: объем воды в продукции скважины значительно увеличивается, а содержание нефти снижается до очень низкого уровня.

При анализе эффективности процесса заводнения различают три категории насыщенности нефтью:

1) насыщенность при прорыве воды;

2) экономически выгодная насыщенность;

3) действительно остаточная нефтенасыщенность.

В последнем случае имеется в виду средняя величина насыщенности, отнесенная к объему порового пространства, а не функция объема нагнетаемой воды, выраженная в единицах объема пор, как это принято многими исследователями. Оказалось, что эти три типа нефтенасыщенности практически равны между собой в сильно гидрофильной системе с умеренным отношением вязкости. Но они сильно различаются между собой в системах с промежуточной смачиваемостью и гидрофобных системах, а также в гидрофильных с большим отношением вязкостей.

Нефтеотдача считается эффективной, если объем добываемой нефти равен объему закачиваемой воды. Таким образом, экономически неэффективная остаточная нефтенасыщенность меньше в гидрофильных системах по сравнению с гидрофобной даже в случае одинаковой геометрии пор [617].

На рис. IV.19 приведен типичный пример влияния смачиваемости на процесс заводнения. Опыты проведены на естественном карбонатном образце породы, смачиваемость которого определялась пропиткой рассолом в атмосферных условиях: образец оказался слабо гидрофильным. Затем рассол вытесняли пластовой нефтью, соблюдая пластовые условия, после чего был повторен опыт по пропитке рассолом тоже в пластовых условиях. Образец породы оказался сильно гидрофильным, так как впитал ~ 50 % от $V_{пор}$ рассола. Из рис. IV.19 видно, что заводнение сильно гид-

Рис. IV.19. Типичный пример влияния смачиваемости на остаточную нефтенасыщенность при заводнении карбонатной породы ($\mu_н/\mu_в$ = = 1,9).

Порода: *1* – слабо гидрофильная при атмосферных условиях; *2* – сильно гидрофильная при пластовых условиях

рофильной породы в пластовых условиях является намного эффективнее, чем слабо гидрофильной в атмосферных условиях [580]. Подобные же результаты были получены другими авторами [608].

Таким образом, если однородный гидрофильный керн заводняется при умеренном отношении вязкостей нефти и воды, то большая часть нефти добывается до прорыва, а прорыв воды наступает позднее, но доля воды в продукции растет быстрее после прорыва. Но как только система становится гидрофобной, прорыв наступает раньше, доля воды в продукции растет медленнее, и значительное количество нефти может быть получено после прорыва [627]. Тем не менее, заводнение в гидрофобной системе менее эффективно, так как требуется нагнетать большее количество воды, чтобы получить тот же объем нефти.

ВЗАИМОСВЯЗЬ СМАЧИВАЕМОСТИ И ОТНОШЕНИЯ ВЯЗКОСТЕЙ

Если отношение вязкостей оказывается достаточно высоким, то при любой смачиваемости значительно увеличивается период двухфазного течения. Увеличение вязкости нефти снижает ее подвижность относительно подвижности воды, что обусловливает более ранний прорыв воды и увеличивает период одновременной добычи воды и нефти. При высоких отношениях вязкостей заводнение как в гидрофильных, так и в гидрофобных кернах показало уменьшение нефтеотдачи при прорыве воды и более длинный двухфазный период. Однако при любом фиксированном отношении вязкостей остается верным сделанный выше вывод, что заводнение в гидрофильном пласте является более эффективным. На рис. IV.20 приведен пример связи между смачиваемостью и отношением вязкостей [569]. Пунктирной линией показана нефтеотдача перед

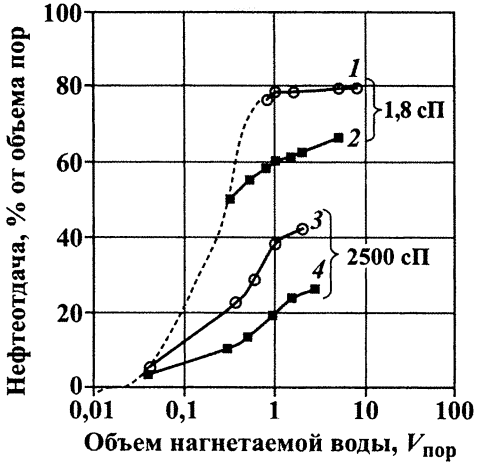


Рис. IV.20. Влияние смачиваемости и вязкости на процесс заводнения гидрофильного и гидрофобного синтетического керна.
Керн – гидрофильный: *1* – вязкость 1,8 сП, *3* – вязкость 2500 сП; гидрофобный: *2* – вязкость 1,8 сП, *4* – вязкость 2500 сП; пунктирной линией показана – нефтеотдача перед прорывом воды

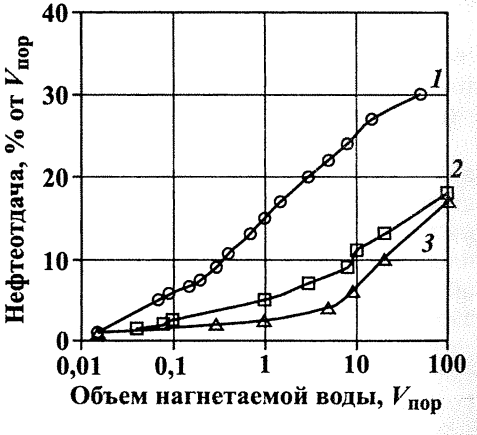


Рис. IV.21. Сопоставление эффективности заводнения высоковязких нефти и минерального масла (μ = 1200 сП) на естественном и очищенном кернах:
1 – пластовая нефть, естественный керн; *2* – пластовая нефть, очищенный керн; *3* – очищенное минеральное масло, очищенный керн

прорывом воды. Использовались два искусственных керна и два очищенных минеральных масла. Один керн был изначально гидрофильным, другой – обработан органохлорсиланом. Из рисунка видно, что результаты заводнения с $\mu_н$ = = 1,8 сП в гидрофобном и гидрофильном кернах оказались похожими на те, что были обсуждены выше.

В то же время с вязкостью $\mu_н$ = 2500 сП прорыв воды наступил значительно раньше, несмотря на то, что смачиваемость мало влияла на нефтеотдачу при прорыве воды. И все же, заводнение в гидрофильном керне оказалась более эффективным после прорыва.

В этой же работе было приведено сравнение эффективности заводнения высоковязких нефтей на естественном и очищенном кернах для трех случаев (рис. IV.21):

1) пластовая нефть на естественном керне;
2) пластовая нефть на очищенном керне;
3) очищенное масло на очищенном керне.

Вязкость масла была равна вязкости нефти. Из рис. VI.21 видно, что заводнение естественного керна, содержащего пластовую нефть, оказалось намного эффективнее по сравнению с заводнением очищенного керна с пластовой нефтью, и еще менее эффективным было заводнение очищенного керна, содержащего минеральное масло. Несмотря на то, что количественная характеристика смачиваемости отсутствовала, значение этой работы состоит в том, что доказана важность использования в опытах по нефтеотдаче естественных кернов и естественной нефти.

О ВЛИЯНИИ КОНЦЕВЫХ ЭФФЕКТОВ

Считаем не лишним обсудить еще раз роль концевых эффектов на изменения в насыщенности в образцах пород, подвергающихся исследованиям нефтеотдачи в лабораторных условиях.

В пластовых условиях концевые эффекты не играют роли в изменении насыщенности, хотя с этим мнением не согласна автор работы [41]. Выходной концевой эффект – это скопление смачивающей жидкости на выходе из образца, обусловленное действием локальных капиллярных сил. В гидрофильном образце керна $P_к = P_н - P_в$ является положительной величиной внутри образца, так как давление воды меньше, чем давление нефти. И наоборот, $P_к$ на наружной стороне керна равно нулю потому, что снаружи давления нефти и воды равны. Когда вода подходит к выходу из керна, то давление в ней оказывается ниже (т.е. оно остается таким, каково оно было в керне), чем давление нефти снаружи керна. Следовательно, вода не может свободно выйти из керна и аккумулируется вблизи выходного конца, вызывая снижение величины $P_к$. Когда на выходном конце керна (где $P_к = 0$) скопится достаточное количество воды и нефти, происходит прорыв воды, а $P_к$ снаружи и внутри керна становятся равными.

Концевой эффект на выходе из образца тем больше, чем ниже скорость течения, т.е. когда капиллярные силы способствуют продвижению фронта вытесняемой жидкости.

Для уменьшения влияния концевого эффекта и влияния $P_к$ на продвигающийся фронт воды рекомендуется увеличить скорость заводнения или длину керна. В работе [612] показано, что входной концевой эффект развивается в сильно гидрофильной системе как результат спонтанной локализованной противопропитки, механизм которой представляется следующим образом.

Нагнетаемая вода сначала контактирует не со всей поверхностью на входном конце керна, а только в отдельных точках, охватывая определенную локальную площадь. Если керн сильно гидрофилен, то эта вода начнет спонтанно впитываться в керн в точке контакта, вытесняя нефть, т.е. вызывая противотечение нефти из керна. Но вследствие продолжающегося поступления воды на эти локализованные участки поверхности возникает нестабильное, нелинейное течение. По мере продолжения нагнетания воды капиллярные силы перераспределят воду по всему поперечному сечению на входном конце керна. Показано, что входной концевой эффект обусловливает уменьшение нефтеотдачи при прорыве воды [580]. Однако входной концевой эффект не оказывает значительного влияния на общий процесс заводнения.

В процессе заводнения гидрофобного керна капиллярные силы будут удерживать нефтенасыщенность более высокой у выходного конца керна даже в том случае, когда остаточная нефтенасыщенность уже достигнута. В работе [625] было получено, что влияние капиллярных сил будет минимальным, если при постановке лабораторных опытов будет выполнено условие

$$L \cdot \mu_в \cdot v \geq 1 \div 5, \qquad \text{(IV.8)}$$

где L – длина керна, см; v – скорость течения на единицу поперечного сечения, см/мин; $\mu_в$ – вязкость воды, сП.

Таким образом, многочисленными исследованиями зарубежных авторов было установлено, что остаточная нефтенасыщенность при прорыве, экономически выгодная и действительная (максимально достижимая), по существу равны между собой для гидрофильных систем при умеренных отношениях вязкостей нефти и воды (от 1 до 10). В этих условиях остаточная нефть остается в виде разобщенных глобул. Максимальная нефтеотдача снижается в сильно гидрофобных системах, так как вода продвигается преимущественно через самые большие поры, обходя большую часть нефти. Однако замечено, что если система становится сильно гидрофильной, то нефтеотдача может увеличиваться, уменьшаться или оставаться неизменной в зависимости от структуры порового пространства, гетерогенности системы, а также от входных и выходных концевых эффектов.

Исходя из того, что силы, определяющие величину остаточной нефтенасыщенности, являются теми же самыми, можно было ожидать, что величина остаточной нефтенасыщенности, определенная по кривой $P_к$, будет иметь то же значение, что и при заводнении. На рис. IV.22 приведены результаты исследования влияния смачиваемости на остаточную нефтенасыщенность, определенную центрифугированием [589]. Смачиваемость изменяли, обрабатывая песчаник различными концентрациями органохлорсилана и оценивали по индексу USBM. Применялась пластовая нефть при температурах 77 °F. Из рис. IV.22 видно, что средняя остаточная нефтенасыщенность уменьшалась:

– от ~30 %, когда керн был сильно гидрофилен;

– до ~25 %, когда керн был сильно гидрофобным;

– до ~20 % от объема пор, когда система характеризовалась нейтральной смачиваемостью.

Кривая достигает минимума при слабой гидрофобности (число смачиваемости $\omega \approx 0$, что находится в хорошем согласии с опытами по заводнению [575].

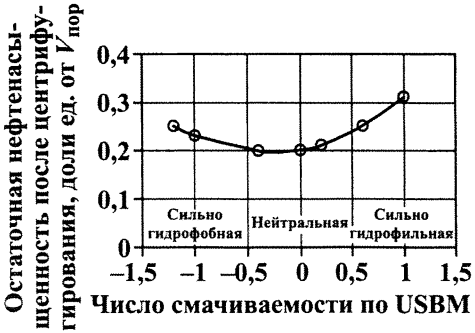


Рис. IV.22. Средняя остаточная нефтенасыщенность после центрифугирования в зависимости от смачиваемости, определенной по USBM [589]

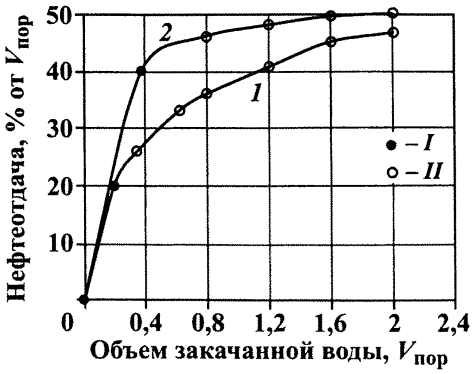


Рис. IV.23. Сравнение данных по нефтеотдаче при заводнении выветренного (гидрофобного) керна с данными того же, но обожженного, керна [574].
Керн: *1* – гидрофобный, *2* – гидрофильный; *I* – прорыв воды; *II* – доля воды в продукции, равная 95 % от объема пор

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОДГОТОВКИ КЕРНА К ОПЫТАМ ПО НЕФТЕОТДАЧЕ

В работе [574] дан критический анализ способов подготовки керна к исследованиям по относительным проницаемостям и заводнению. Сравнивалась эффективность нефтеотдачи при заводнении гидрофобного, выветрелого керна, смачиваемость которого была изменена химическими реагентами в буровом растворе, с нефтеотдачей того же керна, но уже гидрофильного, обоженного при 300 °С в атмосфере кислород – углекислый газ, удалившей все адсорбционные компоненты, способные изменить смачиваемость. Поведение заводнения рассчитывалось из кривых относительных проницаемостей при отношении вязкостей, равном 4.

Из рис. IV.23 видно, что, как и ожидалось, заводнение гидрофильного керна является более эффективным: для гидрофобного керна потребовалось ~2,2 $V_{пор}$ нагнетаемой воды, чтобы достичь той же самой доли воды, что и в продукции гидрофильного керна.

О ВЛИЯНИИ ФРАКЦИОННОЙ И СМЕШАННОЙ СМАЧИВАЕМОСТИ НА НЕФТЕОТДАЧУ

Выше рассматривались однородно смачиваемые системы. Естественно предположить, что если пористая среда (в особенности, естественная горная порода) имеет гетерогенную смачиваемость, то это обстоятельство должно оказать дополнительное влияние на нефтеотдачу. Самое основное различие между смешанной и фракционной смачиваемостью состоит в том, что последняя не подразумевает ни какого-то определенного расположения гидрофильных или гидрофобных участков, ни непрерывных гидрофобных путей. Имеется в виду, что индивидуальные гидрофильные или гидрофобные участки поверхности ограничиваются размерами порядка единичной поры.

Таблица IV.6

Влияние фракционной смачиваемости на остаточную нефтенасыщенность (по данным [546])

Состав гидрофобных зерен, %	Остаточная нефтенасыщенность, % от $V_{пор}$	Состав гидрофобных зерен, %	Остаточная нефтенасыщенность, % от $V_{пор}$
0	28	75	45
25	35	100	48
50	40		

Фракционная смачиваемость

В работе [546] измерялись относительные проницаемости и экономически выгодная остаточная нефтенасыщенность в упаковке, составленной из песчаных зерен, частично обработанных органохлорсиланом и необработанных сильно гидрофильных зерен. Такая фракционно смачиваемая система зерен (песчаная упаковка) насыщалась водой, которая затем вытеснялась до неснижаемой водонасыщенности минеральным маслом вязкостью 100 сП, затем заводнялась. Результаты приведены в табл. IV.6.

Видно, что остаточная нефтенасыщенность увеличивается по мере увеличения количества зерен с фракционной смачиваемостью, т.е. поведение подобно однородной гидрофобной системе. Значительно позже такие же результаты были получены другими исследователями.

Смешанная смачиваемость

Смешанная смачиваемость характеризуется содержанием непрерывных гидрофобных каналов течения, в то время как малые поры остаются гидрофильными [629]. В работе [628] было показано, что остаточная нефтенасыщенность оказалась намного ниже, чем в однородно смачиваемом керне, так как блокирование нефти, находящейся в больших порах, со стороны воды затруднено. Благоприятные условия для образования смешанной смачиваемости в продуктивном пласте представляются следующим образом. Когда нефть вторгается в первоначально гидрофильный пласт, она вытесняет воду из больших пор, а малые поры остаются заполненными водой. Если же в породе имеются слои гидрофобного органического материала (например, угля), то это еще больше способствует поддержанию этих отдельных участков гидрофобными вследствие преимущественного их родства с нефтью.

В процессе заводнения смешанно-смачиваемой системы маленькие поры не содержат нефти, которая могла бы быть зажата. Непрерывные гидрофобные пути позволяют нефти передвигаться по пленкам вдоль стенок пор, обеспечивая, хоть и небольшую, но определенную нефтепроницаемость, которая может существовать до тех пор, пока не будет достигнута очень низкая нефтенасыщенность. Это позволяет извлечь почти всю нефть после нагнетания большого количества $V_{пор}$ воды.

Таким образом, основным признаком, свидетельствующим о смешанно-смачиваемом характере породы в пластовых условиях, считается длительная, хотя и небольшая, добыча нефти после более чем 30 объемов пор закачанной в пласт воды. Для доказательства этого явления в работе [648] были выполнены

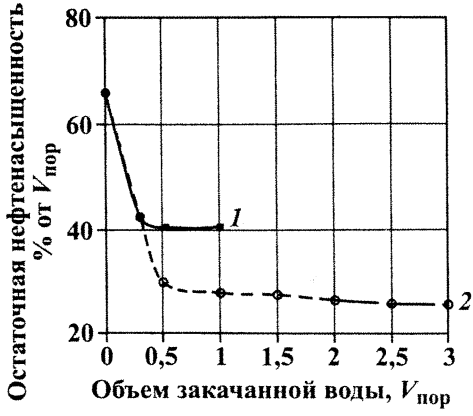


Рис. IV.24. Сравнение эффективности заводнения керна до (*1*) и после «старения» при 71 °С (*2*) в течение 1 года. Применялись рассол и пластовая нефть [648]

следующие опыты. Чистый первоначально гидрофильный керн насыщался сначала рассолом, который вытеснялся до неуменьшающейся водонасыщенности пластовой нефтью месторождения, где был зафиксирован длительный период двухфазного потока. После чего нефть оставляли в такой модели пласта «стареть» в течение 1 года при 71 °С; затем «старую» нефть заменили свежей пластовой нефтью этого же месторождения и вытеснили ее рассолом. Результаты приведены на рис. IV.24.

Видно, что до «старения» не отмечена значительная добыча нефти при прорыве воды: остаточная нефтенасыщенность составляла 42,5 % от $V_{пор}$. Остаточная же нефтенасыщенность после «старения» оказалась равной 25,7 % от $V_{пор}$. Относительная проницаемость для воды при остаточной нефтенасыщенности после «старения» была равна 35 % от абсолютной водопроницаемости, в то время как относительная водопроницаемость этого же керна до старения составляла только 3,4 %. Опыты по пропитке также показали, что «старый» образец впитывал меньшее количество воды изначально медленнее по сравнению с образцом, не подвергавшимся старению.

В заключение отметим следующее. Нефтеотдача в процессе заводнения зависит от многих факторов: геометрии поровых каналов, распределения жидкостей, истории насыщения, минерализации растворов [517], отношения вязкостей нефти и воды и смачиваемости. Смачиваемость управляет пространственным распределением жидкостей в поровом пространстве и путями течения этих жидкостей.

При заводнении сильно гидрофильной системы при умеренном отношении вязкостей нефти и воды основная часть нефти добывается до прорыва воды. После прорыва отношение продукции вода/нефть быстро увеличивается, так что после прорыва добывается небольшое количество нефти. Поэтому при прорыве значения остаточной нефтенасыщенности, экономически выгодной и конечной практически равны и низки.

При заводнении сильно гидрофобных систем при тех же отношениях вязкостей воды и нефти прорыв воды наступает раньше; большая часть нефти добывается после прорыва воды, так что заводнение в таких пластах менее эффективно из-за необходимости закачивать большие дополнительные объемы воды.

При изменении характеристики смачиваемости поверхности от гидрофильной до гидрофобной остаточная нефтенасыщенность при прорыве и экономически выгодная увеличиваются, а конечная остаточная нефтенасыщенность уменьшается. Отмечается довольно длительный период одновременной добычи нефти и воды после прорыва последней.

Нефтеотдача зависит как от смачиваемости, так и от отношения вязкостей нефти и воды. Уменьшение подвижности нефти при высоком отношении вязкостей обусловливает уменьшение нефтеотдачи при прорыве и увеличение не-

риода одновременной добычи воды и нефти при любой характеристике смачиваемости.

Но, с другой стороны, будет достигнута высокая нефтеотдача при прорыве и небольшая последующая нефтеотдача даже в сильно гидрофобной системе, если отношение вязкостей нефти и воды окажется более благоприятным. Тем не менее, заводнение гидрофобной или с промежуточной смачиваемостью системы будет почти всегда менее эффективно по сравнению с гидрофильной системой при том же отношении вязкости.

Однако необходимо всегда иметь в виду, что в опытах по нефтеотдаче величина остаточной нефтенасыщенности может уменьшаться, оставаться той же самой или увеличиваться в зависимости от таких переменных, как гетерогенность системы, структура (геометрия) пор, скорость фильтрации воды и входные и выходные концевые эффекты.

Среди отечественных исследователей следует отметить работу [321], посвященную изучению петрофизических и нефтеотдающих свойств гидрофобных пород на примере нефтенасыщенных известняков турнейских отложений Аллагуловского месторождения Ульяновской области. Полный комплекс проведенных экспериментальных исследований подтвердил необходимость учета степени гидрофобности поверхности при обосновании подсчетных параметров по керну.

Выше изложены классические представления о механизме многофазной фильтрации нефти и воды в пластовых условиях, в основе которых – обобщения закона Дарси по модели Баклея – Леверетта, развитой ранее Раппопортом и Лисом [516, 625]. Согласно этим представлениям каждая фаза движется по своей системе поровых каналов, образуя свой отдельный континуум по всему пути своего движения. Такое представление привело к тому, что основным фактором при технологических расчетах разработки залежи нефти считается насыщенность пористой среды данной фазой.

Возникающие физико-химические сложности при моделировании отношений фазовых проницаемостей учитывали, изучая влияние различных характеристик смачиваемости поверхности пористой среды и влияние их на капиллярные силы, соотношений вязкостей жидкостей, усложнения коллекторских свойств пород и т.д.

В конце 50-х годов прошлого столетия появились первые экспериментальные работы, утверждающие, что в процессе заводнения пласта нефть диспергируется, образуются целики нефти, которые могут при определенных условиях остаться неподвижными или продолжать перемещаться по пласту в «разорванном» виде [23, 24, 87, 303]. При таком подходе основным фактором в системе фазовых проницаемостей становится не насыщенность фазами, а капиллярное давление, возникающее с обоих концов таких целиков нефти. В работах А.Я. Хавкина [455, 456], получивших статус открытия, была достаточно подробно изложена новая теория процесса вытеснения нефти водой, в которой дисперсности отводилась главная роль.

Целью данной книги не является обзор работ по нефтеотдаче, но поскольку тема изучения относительных проницаемостей относится к проблемам петрофизики, то краткое ознакомление с новейшими воззрениями на механизм вытеснения нефти водой и влияние этого механизма на относительные проницаемости считаем необходимым.

§ 7. РОЛЬ ДИСПЕРСНОСТИ СИСТЕМЫ ПОРОДА – ВОДА – НЕФТЬ В ПРОЦЕССЕ ВЫТЕСНЕНИЯ НЕФТИ

На основе экспериментальных исследований, полученных ранее в работах [23, 24, 618], А.Я. Хавкин сформулировал новую закономерность вытеснения нефти в пористых средах, заключающуюся в том, что при вытеснении нефти водой вытесняемая фаза диспергируется на отдельные части различных размеров, контролируемых капиллярным гистерезисом. Практическая ценность такого представления о механизме вытеснения нефти водой состоит в том, что согласно теории фазовых проницаемостей по классической модели Баклея – Леверетта дополнительная закачка воды после ее прорыва должна была обеспечивать получение дополнительной нефти, однако на практике это происходит не всегда. При использовании представления о механизме вытеснения диспергированной нефти открывается целый ряд технологических возможностей воздействия на эти целики нефти, которые неизбежно приводят к увеличению конечной нефтеотдачи.

Рассмотрением процесса диспергирования как более широкого и естественного процесса (диспергирование нефти, воды, пористой среды), способствующего увеличению нефтеотдачи и обусловленного капиллярным гистерезисом, присутствием глинистых минералов, сложной структуры поровых каналов и многих других факторов доказан значительно более широкий выбор для эффективного технологического воздействия на пласт.

Ниже приведено сопоставление механической модели многофазной фильтрации по Баклею – Леверетту и новой модели с учетом вытеснения диспергированной нефти.

Известно, что в основе управления двухфазной фильтрации по модели Баклея – Леверетта лежит обобщенный закон Дарси [516, 625], связывающий скорости фильтрации фаз U с градиентом приведенного давления $(P_i, \rho_i \cdot gz)$ каждой из фаз:

$$U_i = -\frac{K}{\mu_i \cdot \left[f_i \cdot \operatorname{grad}\left(P_i + \rho_i \cdot g \cdot z\right)\right]}, \quad i = 1;\ 2;\ 3;\ldots \tag{IV.9}$$

где K – проницаемость пористой среды, как абсолютная характеристика; μ_i – вязкость фаз; f_i – относительные проницаемости; P_i – давление в фазах; ρ_i – плотность фаз; g – ускорение свободного падения; z – вертикальная координата.

Здесь:

$$P_i = P_2 - P_1 = P_к = P_к\left(S\right) = \sigma \cdot \cos\theta \cdot \sqrt{\frac{m}{k}} \cdot J\left(S\right) - \tag{IV.10}$$

уравнение (IV.10) по Раппопорту и Лису [625], где разность давлений в фазах, как и относительные проницаемости, зависят только от насыщенности фазами.

Окончательной моделью двухфазного течения жидкостей по [625] является уравнение

$$m \cdot \frac{\partial S}{\partial t} + U\left(t\right) \cdot \frac{\partial F\left(S\right)}{\partial x} - \alpha^2 \cdot \frac{\partial}{\partial x}\left[\Phi\left(S\right) \cdot \frac{\partial \varphi\left(S\right)}{\partial x}\right] = 0, \tag{IV.11}$$

где m – эффективная пористость; S – водонасыщенность; $F = f_в/(f_в + \mu f_н)$ – доля воды в потоке; φ – функция распределения водонасыщенностей на участке dx; $f_в$, $f_н$ – фазовые проницаемости для воды и нефти, соответственно;

$$\Phi = -f_{н} \cdot F;\ U = U_1 + U_2;\ \alpha^2 = k \cdot \Pi, \qquad \text{(IV.12)}$$

здесь Φ – функция распределения водонасыщенности; k – проницаемость пористой среды; $\mu_н$ – вязкость нефти; Π – характерное значение капиллярного давления.

Запись этого уравнения в представленном виде заимствована из работы [456].

Это классическое уравнение основано на предположении о неизменности начальной нефтенасыщенности до подхода фронта вытеснения, что, по мнению [456], не соответствует действительному механизму вытеснения нефти водой, в основе которого лежит разрыв непрерывности потока нефти, т.е. диспергирование последней еще до прихода фронта воды. Следовательно, использование классических кривых относительных проницаемостей при расчетных технологических операциях теряет смысл.

Многие предшествующие работы [23, 303] также свидетельствовали о том, что диспергирование нефти в пластовых условиях действительно происходит, и что основной причиной этого процесса является неоднородность поверхности поровых каналов нефтеводонасыщенного пласта по смачиваемости. Автор [456] называет это одним понятием – капиллярным гистерезисом, который приобретает особенно большое значение при разработке низкопроницаемых коллекторов.

Ряд зарубежных авторов экспериментально пытались учесть зависимость формы кривых относительных проницаемостей пористой среды от различных типов характеристик смачиваемости (смешанная смачиваемость, фракционная смачиваемость и т.д.). Этими работами достигалось в значительной мере практическое усовершенствование «механистической» теории многофазной фильтрации Баклея – Леверетта и Раппопорта и Лиса.

Признание (модель DISPO) процесса диспергирования нефти при движении ее в пределах стабилизированной (переходной) зоны, безусловно, можно отнести к прогрессивному шагу в науке о нефтеотдаче.

Автор [456], акцентируя внимание на том, что ни в одной предыдущей работе других авторов не была сформулирована закономерность вытеснения нефти в пористой среде в диспергированном виде, и что размер образующихся отдельных частиц (кластеров) нефти определяется капиллярным гистерезисом, т.е. характеристикой смачиваемости поверхности, несколько смягчает жесткость своего отношения к прежней «механистической» теории двухфазного течения жидкостей в пористой среде, допуская, что «размеры кластеров могут быть сравнимы с расстояниями между скважинами» [456].

Иными словами, пути движения нефти по поровым каналам «неисповедимы» и диктуются конкретными условиями смачиваемости на уровне отдельной поры, т.е. элементарного физического объема (э.ф.о.). Как видно, такое представление не противоречит результатам многочисленных экспериментальных работ, проведенных очень корректно и «чисто» и описанных выше.

Известно, что период разработки нефтяной залежи делится на два периода: период вытеснения нефти водой и период довытеснения остаточной нефти. По теории диспергирования классическая теория двухфазной фильтрации «перестает работать», так как в ней «не учитывается диспергирование и коалесценция кластеров вытесняемой фазы».

Моментом перехода процесса вытеснения в процесс довытеснения, т.е. моментом начала появления целиков нефти, автор работы [618] предлагает счи-

тать значение смачивающей фазы 0,5 в какой-то точке пласта, не раскрывая механизма и причины разрыва сплошности течения пластовых жидкостей.

В модели DISPO рассматривается этот момент более детально. Механизм движения нефти одинаков, вне зависимости от того, рассматривается единичная пора или пласт в целом, поскольку движение целиков (кластеров) нефти происходит под действием одних и тех же сил: гидродинамического напора и противодействия капиллярного гистерезиса, обусловленного гистерезисом углов смачивания на уровне пор или гистерезисом капиллярного давления при пропитке и дренировании на уровне э.ф.о. и пласта [455]. При этом, удержание целика нефти под воздействием капиллярного гистерезиса характерно как для гидрофильной, так и для гидрофобной системы [457].

Для получения аналитического выражения механизма движения нефти в диспергированном состоянии величина капиллярного гистерезиса P_{12} приравнивается среднему по э.ф.о. значению удерживающих нефть капиллярных сил.

Далее механизм движения отдельной дисперсной частицы нефти длиной $l_к$ «в соответствии с законом Дарси для случая нелинейной фильтрации в каждой точке справа и слева от границы «ганглии» (целика) описывается уравнением

$$U_i = -\frac{K \cdot f_i}{\mu_i} \cdot \left(\frac{dP_i}{dx} - G_i \right), \qquad \text{(IV.13)}$$

где μ_i, f_i – вязкость и фазовая проницаемость воды ($i = 1$) и раствора активной примеси ($i = 3$) в промытой зоне пласта и нефти ($i = 2$) при вытеснении воды нефтью; P_i – давление в фазах; G_n – начальный градиент для фильтрации раствора активной примеси ($n = 1$) и нефти ($n = 2$), а ось x направлена от нагнетательной к добывающей скважине.

Для движения целика нефти формула (IV.13) принимает вид:

$$U_i = \frac{K \cdot f_i}{\mu_i} \cdot \left(\frac{\Delta P_i}{l_R} - G_i \right), \qquad \text{(IV.14)}$$

где l_R – длина целика.

Окончательная формула, после некоторых преобразований, приобретает следующий вид:

$$U_2 = U_1 \cdot \left[\left(\frac{f_2 \cdot \mu_i}{f_1 \cdot \mu_2 \cdot j_1} \right) \cdot \left(\frac{1}{j_5} + \frac{K \cdot f_1 \cdot G_1}{\mu_1 \cdot U_1} - \frac{j_4 \cdot K \cdot f_1 \cdot G_2}{\mu_1 \cdot U_1} \right) - \left(\frac{f_2 \cdot \mu_1 \cdot j_2}{f_1 \cdot \mu_2 \cdot j_1 \cdot j_3} \right) l \cdot l \right],$$

где $l = \frac{l_R}{l_1}$; $\quad l \geq l_0$; $\qquad \text{(IV.15)}$

$$l_0(G_2) = K \cdot \left(\frac{f_1 \cdot P_{12}}{\mu_1 \cdot U_1} \right) \cdot \left(1 - \frac{K \cdot f_1 \cdot G_2}{\mu_1 \cdot U_1} \right)^{-1}; \; l_1 = l_0(0).$$

Здесь l_0 и l_1 – характерные линейные размеры неподвижных кластеров неньютоновской и ньютоновской нефти; j_i – параметры, показывающие, в какое количество раз увеличивается от воздействия активной примесью вязкость нефти ($j = 1$), гистерезис капиллярного давления P_{12} ($j = 2$), длина l_R целика нефти ($j = 3$) и начальный градиент для фильтрации нефти ($j = 4$), подвижность закачиваемого агента ($j = 5$)».

Соотношение (4.15) означает, что скорость движения целика нефти растет по мере роста его длины и скорости.

Из приведенного уравнения следует, что насыщенность уже не является единственным параметром, определяющим расходы фаз, а обобщение закона Дарси носит уже иной характер, так как перенесен от уровня отдельной поры на макрообъем или весь пласт.

Безусловно, всякое новое открытие вначале неизбежно встречает трудности по внедрению в сознание и практику других исследователей. И в данном случае можно надеяться, что пройдет какой-то срок, накопятся более эффектные экспериментальные подтверждения предложенным технологическим расчетам, и классическая теория Баклея – Леверетта будет основательно дополнена, но пока что, чтобы двигаться дальше, необходимо знать классическую физико-химию, и в том числе теорию Баклея – Леверетта о сущности и роли относительных проницаемостей.

§ 8. О МЕТОДАХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ПЛАСТ

Методы технологического воздействия на продуктивный пласт с целью интенсификации притока нефти делятся на три основные группы:

1. Химическое:
   - кислотные обработки: соляной, плавиковой, сульфаминовой;
   - воздействие растворителями;
   - обработка растворами ПАВ;
2. Гидромеханическое:
   - гидроразрыв пласта (ГРП);
   - гидропескоструйная перфорация (ГПП);
   - волновое или вибрационное воздействие;
3. Комбинированное:
   - гидрокислотный разрыв;
   - направленное кислотное воздействие в сочетании с ГПП;
   - последовательное воздействие пульсатором и управляемыми циклическими депрессиями;
   - одновременная обработка и очистка с применением установки пульсатора.

В некоторых регионах разработаны и внедрены следующие технологии интенсификации притока [128]:

1) солянокислотные ванны в статическом и динамическом режимах (СКВ и ДСКВ);
2) сульфаминокислотные обработки (СуКО);
3) многообъемные солянокислотные обработки (МСКО);
4) направленные кислотные обработки (НКО);
5) поинтервально-направленные кислотные обработки (ПНКО);
6) глинокислотные обработки (ГКО) и др.

Каждый из перечисленных методов применяется в зависимости от необходимости решения конкретной задачи. Так, при подготовке скважины к эксплуатации применяются методы СКВ, ДСКВ и СКО для очистки скважинного фильтра, засорившегося в процессе бурения, а также для очистки околоскважинной зоны. Для увеличения глубины воздействия на пласт применяется СуКО, а для увеличения охвата воздействием по мощности пласта – методы МСКО и НКО: в пласт поочередно закачиваются нефтекислотные эмульсии и кислотные растворы. Механизм такого воздействия состоит в следующем. Нефтекислотные эмульсии проникают в более проницаемые прослои, временно

блокируя их от влияния кислотных растворов, закачиваемых для воздействия на малопроницаемые прослои. С этой же целью достаточно эффективно применяется метод гидроударного кислотного воздействия (ГКВ), в основе которого лежит способность увеличивать размеры уже имеющихся в породе трещин и образовывать новые; кислотный раствор действует в этом же направлении.

Дополнительное применение таких технических устройств как гидроимпульсное кислотное воздействие (ГИКВ) и циклическое воздействие с помощью пескоструйных насосов (ЦВ ПСН) усиливает положительный эффект перечисленных выше методов.

Однако, как правило, выбор конкретного метода воздействия осуществляется в какой-то мере «вслепую», без учета состояния горного массива в этот момент. Горный массив к этому времени уже дважды испытал сильное воздействие: при бурении скважины, а затем при вскрытии пласта. В разделе I (гл. 4, § 2) упоминалось, что горный массив находится в напряженном состоянии, обусловленном горно-геологическими факторами, которое является начальным (исходным) напряжением. При бурении скважины и вскрытии продуктивного горизонта горная порода подвергается дополнительному механическому воздействию, что приводит к образованию вокруг скважины зоны нарушений с иным полем напряженностей. В околоскважинной зоне на расстоянии до 10 м формируется так называемая предельная область, в которой происходит квазипластическая деформация вплоть до разрушения горной породы [75]. Вследствие перераспределения напряжений и в зависимости от литологического состава пород могут произойти два процесса: необратимая пластическая деформация глинистого материала и хрупкое разрушение скелета породы с образованием микро – и макротрещиноватости, которая в начальный период может улучшить фильтрационно-емкостные свойства породы, а затем, из-за разрыхления последней, вызовет их ухудшение.

Таким образом, становится очевидным вывод, что при выборе метода освоения скважины необходимо учитывать напряженное состояние горного массива, особенно при расчетах рабочих депрессий при интенсификации притока.

Особенно «непредсказуем» метод ГРП, относящийся к категории, вызывающих нелинейные процессы, конечный результат которых трудно точно рассчитать заранее. Основная задача ГРП, как известно, сформировать зону трещиноватости так, чтобы она оказалась эффективной. Если нужно сформировать зону вертикальной трещиноватости, то применяют щелевую пескоструйную перфорацию [301].

Изучению микропроцессов, происходящих в прискважинной зоне пласта при бурении, посвящено значительное число работ, опирающихся на теорию квантовой механики. Так, предполагается, что при изменении напряженного состояния в реальных кристаллах породообразующих минералов происходят передвижения, связанные с модулем сдвига G пород и описываемые формулой Я.И. Френкеля

$$\tau = G/10, \qquad \text{(IV.16)}$$

где τ – напряжение сдвига в совершенном кристалле.

Характерной особенностью такой дислокации является то, что происходит не перемещение массы, а под действием касательных напряжений, «соизмеримых с критическим скалывающим напряжением сдвига, начинается пластическая деформация кристаллов» [499].

Иными словами, пластическая деформация связана с движением этих пе-

ремещений (дислокаций) и обладает определенной энергией, которую называют внутренней энергией горной породы.

Применительно к нефтегазонасыщенному пласту эта внутренняя энергия выражается через энергию внутреннего трения, которая возникает при деформации, обусловленной температурными напряжениями. В качестве примера может служить кумулятивная перфорация определенного участка горного массива, на котором возникают механические напряжения, вызванные неравномерным распределением температуры в различных точках перфорированного интервала. Эти изменения могут привести к изменениям определенных свойств горных пород в каналах перфорации. В частности, это может быть изменение характера физико-химического взаимодействия пластовых жидкостей с твердой поверхностью, например, увеличение степени растворимости породы в кислотных растворах и другие положительные эффекты. Эти положительные эффекты объясняются тем, что, как было показано выше, поверхность горной породы обладает активными центрами со свободной энергией, возникающей при резких изменениях существующих равновесных условий при первичной перфорации. Поэтому при повторной перфорации горной породы эффект взаимодействия с ней закачанной ранее кислоты усиливается.

Следует также учитывать, что кислотная обработка разрушает первичную капиллярную и трещинную системы, образуя новые, свежие поверхности, изменяя таким образом первоначальную характеристику смачиваемости: из гидрофобной она может превратиться в гидрофильную, и наоборот, что в свою очередь повлияет на относительную проницаемость для нефти. Было замечено [44], что смачиваемость породы зависит от характера напряжений, возникающих в горном массиве при механическом воздействии на него. Например, при эксплуатации скважины струйными насосами возникают растягивающие напряжения, увеличивающие межмолекулярные расстояния, и, следовательно, должна уменьшаться поверхностная энергия минералов, величина $\cos\theta$ также уменьшается.

При вибровоздействии появляются сжимающие напряжения, возникает обратный эффект: $\cos\theta$ увеличивается, поверхность приобретает фобные свойства.

Изменение напряженности в горном массиве влияет и на величину естественной поляризации пород, которая в свою очередь зависит от минерального состава пород, влияния землетрясений, бурения скважин и т.д. Это влияние выражается в следующем. В процессе бурения скважины породообразующие и глинистые минералы под действием деформирующих напряжений получают дополнительный заряд поляризации. Более высокий заряд получают металлосодержащие минералы (хлорит, сидерит и др.), и в околоскважинной зоне образуется область с иной степенью поляризации, позади которой находится область с первоначальной поляризацией.

В работе [418] изучался процесс поляризации кварца под действием деформирующих напряжений. Установлено, что под влиянием сжимающих напряжений на поверхности кристалла возникают положительные заряды, а при растягивающих – знаки зарядов изменяются на противоположные.

При определении технологической эффективности электромагнитного воздействия на породу необходимо учитывать также и тот факт, что степень воздействия зависит еще и от диэлектрической проницаемости адсорбированной воды: чем тоньше пленка последней, тем меньше диэлектрическая проницаемость воды. Именно поэтому максимальную эффективность от воздействия на прискважинную зону пласта электромагнитными полями можно ожидать в хо-

роших коллекторах или после кислотных обработок пород с худшими коллекторскими свойствами.

На призабойную зону скважины можно воздействовать методом электрического разряда, относящимся к импульсным методам воздействия. Сущность метода состоит в том, что в малом объеме канала разряда создается электрический взрыв, сопровождающийся выделением большого количества энергии в этом малом объеме канала разряда [402]. Эффективность метода зависит от свойств жидкости «глушения». Так, если скважина заглушена минерализованной водой, то электрический разряд может быть осуществлен только при электропроводности не ниже $\sigma \geq 0{,}28$ $Ом^{-1} \cdot м^{-1}$ [366]. Экспериментальные исследования зависимости проницаемости породы от воздействия электрического разряда в водонефтяной эмульсии при моделировании пластовых условий показали, что проницаемость песчаника после электроразрядной обработки увеличилась почти в 2 раза при условии, если гидростатическое давление не превышало 16 МПа. Увеличение гидростатического давления до 30 МПа снижала этот эффект, подтверждая, что основным механизмом воздействия являются волны сжатия, «создающие и развивающие радиальные и цилиндрические трещины» [402]. Эффективность этого метода зависит от рационального подбора жидкостей глушения, зависящих в свою очередь от физических свойств пород-коллекторов и пластовых жидкостей.

Таким образом, в любой ситуации при выборе метода интенсификации притока необходимо учитывать описанные выше физико-химические процессы, возникающие в породах в процессе бурения скважины.

Одним из новейших способов технологического воздействия на пласт является импульсно-волновое воздействие (ИВВ). В работе В.С. Замахаева [191] достаточно подробно и квалифицировано изложена физическая сущность влияния характеристики смачиваемости поверхности горной породы на эффективность применения ИВВ с целью повышения продуктивности добывающих и приемистости нагнетательных скважин, что подтверждает важность предварительного наличия сведений о первоначальном физико-химическом состоянии пластовой системы порода – вода – нефть для принятия правильных технологических решений.

Раздел V

ФИЗИЧЕСКАЯ СУЩНОСТЬ ГЕОФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ И МЕТОДЫ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НА ОБРАЗЦАХ ГОРНЫХ ПОРОД

Глава 1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НА ОБРАЗЦАХ ГОРНЫХ ПОРОД

§ 1. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ УДЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ НА ОБРАЗЦАХ ПОРОД

Среди геофизических методов наиболее широко и успешно применяется метод измерения электрического сопротивления пород, несущий информацию о содержании углеводородов в коллекторах. Однако эффективность оценки нефтегазонасыщения пород зависит прежде всего от точности определения этого параметра в скважинных условиях. Геологические же условия измерения в скважинах таковы, что довольно сложно получить достоверное значение электрического сопротивления. К основным причинам затруднений относятся:

1) отличие электрического сопротивления (ЭС) среды в стволе скважины, где находится измерительная аппаратура, от ЭС окружающих пород;

2) проникновение пресного фильтрата бурового раствора в пласт, приводящее к образованию между зондом и исследуемым сопротивлением зоны с иной электрической характеристикой;

3) литологическая неоднородность разрезов скважин по вертикали и т.д.

Электрическое сопротивление горных пород определяется величиной их удельного электрического сопротивления (УЭС), характеризующего противодействие единицы объема вещества (породы, воды, нефти и др.) прохождению электрического тока. Величина УЭС зависит от вещественного состава проводника, температуры, давления и многих других факторов.

Значение УЭС природных вод ($\rho_в$) изменяется в широких пределах: от $1 \cdot 10^{-2}$ до $1 \cdot 10^{3}$ Ом·м. В еще более широких пределах (от тысячных долей омметра до многих десятков и сотен тысяч омметров) варьирует УЭС $\rho_п$ горных пород.

Для горных пород характерна смешанная электропроводность с преобладанием ионной в осадочных и электронной в магматических породах, находящихся на больших глубинах.

Если порода представлена породообразующими минералами высокого

удельного сопротивления и заполнителем порового пространства с $\rho_в$, то величину $\rho_п$ можно выразить в следующем виде:

$$\rho_п = P_п \cdot P_н \cdot P_t \cdot П_п \cdot \rho_в, \qquad (V.1)$$

где $P_п$ – параметр пористости; $P_н$ – параметр насыщения; P_t – параметр температуры; $П_п$ – параметр проводимости.

Параметры эти взаимосвязаны, но связи эти считаются несущественными, и ими пренебрегают [122]. Из перечисленных параметров наиболее существенными являются параметр пористости $P_п$ и параметр насыщения $P_н$.

Для неглинистых пород, по В.Н. Дахнову

$$P_п = \frac{\rho_{вп}}{\rho_в} = \frac{1}{K_п^{m_0-(m_0-1)\cdot K_п}}, \qquad (V.2)$$

где m_0 – структурный показатель (или фактор цементирования), изменяется от 1,3 до 2,5. Для среднего диапазона изменения $K_п$ уравнение (5.2) приводится к виду:

$$P_п = a_m / K_п^m, \qquad (V.3)$$

где a_m – коэффициент, обычно изменяющийся от 0,4 до 0,6; m – среднее значение тангенса угла наклона кривой $\lg P_п = f(\lg K_п)$. По зависимостям (V.2) и (V.3) определяется величина $K_п$. Параметр пористости $P_п$ увеличивается по мере возрастания сцементированности породы, что объясняется увеличением длины токопроводящих путей, оцениваемой величиной электрической извилистости $T_э$, которая равна отношению средней статистической длины $l_э$ токопроводящих путей в образце породы к его длине l. По теории электропроводности пород

$$T_э = \sqrt{P_п \cdot K_п}. \qquad (V.4)$$

Структурный показатель m_0 связан с $T_э$ следующим соотношением:

$$m_0 = \frac{1 + 2\lg T_э}{(1 - K_п)\cdot(2 - \lg 100 K_п)}. \qquad (V.5)$$

Параметр насыщения рассчитывают по формуле

$$P_н = \frac{\rho_{вн}}{\rho_{вп}} = \frac{1}{K_в^{n_0-(n_0-1)\cdot K_в}}. \qquad (V.6)$$

При $K_в < 0{,}4 - 0{,}5$ $P_н = a_n / K_в^n$, где a_n – постоянная, близкая к 1.

Из изложенного видно, что показатели m и n можно оценить только на образцах горной породы. Поэтому необходимость определения УЭС пород в лабораторных условиях остается востребованной в настоящее время и будет востребована в будущем до тех пор, пока детальнейшим образом не будет установлена зависимость этой величины от многообразных факторов и условий, возникающих в нефтяном пласте.

Изучение УЭС пород в лабораторных условиях облегчается простотой методики измерения: достаточно воспользоваться реохордным четырехплечным измерительным мостом типа Р-38 (или его аналогами) и обеспечить чистоту

проведения эксперимента. Точность измерения УЭС зависит от качества электродов. Опыт показал, что электроды должны быть в крайнем случае не хуже латунных, но точность и воспроизводимость показаний значительно увеличивается, если, скажем, посеребрить массивные латунные электроды с небольшими бортиками для размещения кожаных прокладок. Таким образом будет обеспечена чистота поверхности, если протирать ее после опытов спиртом и мягкой салфеткой. Кожаные прокладки хранятся в бюксах с минерализованной водой, которой насыщен образец породы. Перед опытом прокладки необходимо слегка промокнуть влажной фильтровальной бумагой от излишней влаги, уложить в углубления электродов шагреневой стороной и определить величину переходного сопротивления $R_п$ с помощью контрольного металлического стержня. Торцы насыщенного минерализованной водой образца породы также слегка промокнуть влажной фильтровальной бумагой до матового цвета и измерить сопротивление R образца. Массивные электроды самостоятельно обеспечивают постоянство контакта с породой. Сопротивление образца породы $R_{обр}$ рассчитывают по формуле

$$R_{обр} = R - R_п, \tag{V.7}$$

а величина УЭС равна

$$\rho_{вп} = R_{обр} \cdot F/l, \tag{V.8}$$

где $F = \frac{\pi \cdot d^2}{4} = 0{,}785d^2$, м^2 – площадь поверхности торца образца; l – длина образца, м.

Зафиксировать температуру воды в эксикаторе, где хранились насыщенные образцы. Величина $\rho_в$ воды при данной температуре определяется или по специальной таблице изменения $\rho_в$ минерализованной воды от температуры, или по палетке [122 (с. 279), 125].

Определение параметра насыщения $P_н$ осуществляется по этой же схеме на образцах пород, содержащих остаточную водонасыщенность, созданную методом центрифугирования или любым другим косвенным методом. При этом кожаные прокладки подсушиваются промоканием до темно-матового цвета.

Однако, как показал опыт изучения УЭС на образцах горных пород, точность определения этой величины зависит от того, было ли достигнуто установившееся состояние в процессе обычного насыщения образцов под вакуумом. Было замечено, что после хранения образцов в растворе в течение нескольких недель, величина $\rho_{вп}$ значительно снижалась вплоть до достижения некоторого постоянного значения. Уменьшение УЭС может происходить за счет улучшения смачиваемости поверхности водой: при длительном контакте проводящей жидкости с преимущественно гидрофильной поверхностью покрытие ее водой становится менее прерывистым.

Увеличение температуры интенсифицирует все эти процессы. Поэтому подогрев насыщающей жидкости является естественным и необходимым приемом, ускоряющим достижение стабилизации УЭС [206, 207].

Исследование влияния подогрева на величину УЭС проводилось на достаточно большой выборке песчаников нижнего мела Восточного Ставрополья с широким диапазоном изменения ФЕС. Подогрев насыщенных образцов производился в закрытом эксикаторе в течение 8-ми часов при температуре 80 °С. Измерения УЭС производились на следующий день при комнатной температуре. Из рис. V.1 видно, что наибольшее влияние оказывает подогрев раствора с

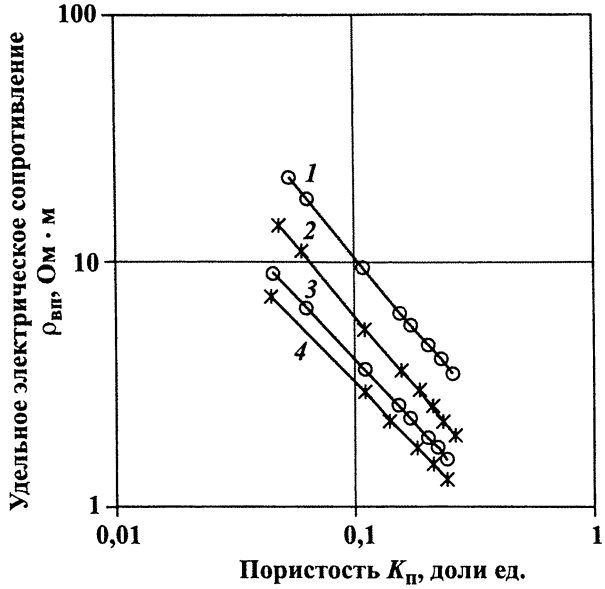


Рис. V.1. Влияние подогрева и минерализации воды на величину УЭС для песчаников различной пористости.
Минерализация, г/л: *1* – 30, до подогрева; *2* – 30, после подогрева; *3* – 100, до подогрева; *4* – 100, после подогрева

более низкой минерализацией воды $C_в$ = 30 г/л ($\rho_в$ = 0,22 Ом·м при 25 °С). Подогрев высокоминерализованного раствора влияет на $\rho_{вп}$ в значительно меньшей степени.

Таким образом, при насыщении образцов пород минерализованной водой невысокой концентрации измерения УЭС рекомендуется выполнять после предварительного подогрева всей системы, что способствует быстрейшему достижению установившегося значения $\rho_{вп}$.

Авторы работы [186] обращают внимание на то, что при исследовании петрофизических зависимостей типа $P_п = f(K_п)$ и $P_н = f(K_в)$ и других, получаемых в лабораторных условиях, необходимо учитывать влияние набухания глинистого цемента и различие плотностей свободной и связанной воды. При подготовке образцов пород к опытам происходит усадка глинистого цемента при сушке, а при последующем его насыщении глинистый цемент набухает, уменьшая объем свободного порового пространства, зафиксированного в сухом состоянии. Кроме того, вода, вошедшая в образец при насыщении образца под вакуумом, традиционно относится к объему его порового пространства, без учета аномальной плотности физически связанной воды. Сравнение $P_п = (K_п)$ и $P_н = f(K_в)$ по стандартной методике и с учетом набухаемости глинистого цемента показало существование различия. Приведены формулы, учитывающие эти различия.

Эти дополнения к стандартным методикам определения $K_п$ и $K_{в\ ост}$ могут оказаться полезными, если глинистый цемент содержит значительное количество минералов с раздвигающейся кристаллической решеткой (монтмориллонит, смешанослойные образования и др.). В противном случае эти дополнения являются излишними.

§ 2. СПОСОБЫ УЧЕТА РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ, ВЛИЯЮЩИХ НА УЭС ГОРНЫХ ПОРОД

Многочисленными работами отечественных и зарубежных исследователей установлено, что двумерные связи (типа формул Арчи) являются неустойчивыми, так как значения относительных сопротивлений $P_п$ и $P_н$ оказываются зависящими от многих факторов:

1) количественного содержания глинистого материала $C_{гл}$, – величина $P_п$ увеличивается по мере увеличения $C_{гл}$ [73];

2) типа распределения глинистого материала [284, 465, 466];

3) минерального состава и структуры порового пространства горных пород: для фиксированных $K_п$ параметр $P_п$ увеличивается с ростом доли порового цемента и уменьшается по мере увеличения доли пленочного цемента [75, 286];

4) минерализации $C_в$ насыщающего раствора: по мере увеличения минерализации раствора величина $P_п$ растет, что объясняется возрастанием доли свободного раствора в проводимости породы [63];

5) геометрии порового пространства (длины токопроводящих каналов, а также их формы и сечения) [286];

6) электропроводности связанной воды;

7) характеристики смачиваемости поверхности;

8) содержания карбонатности и т.д.

Проведены достаточно грамотные опыты, предложен ряд различных зависимостей, учитывающих в том или ином виде перечисленные факторы, что в конечном итоге способствует определению основных подсчетных параметров глинистых пород методом сопротивлений применительно к конкретным геологическим условиям. Ниже изложены обобщенные результаты исследований влияния различных факторов на УЭС пород.

СПОСОБЫ УЧЕТА ВЛИЯНИЯ ТИПА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ГЛИНИСТОСТИ

Современные и наиболее общепринятые методы интерпретации материалов ГИС основываются, как известно, на точном учете глинистости пород.

При учете влияния глинистости на геофизические параметры исследователи обычно выделяют два основные типа пространственного распределения глинистых частиц в породе: дисперсный, или рассеянный, и слоистый. Предполагается, что дисперсная глинистость занимает только внутрипоровое пространство и распределена в нем равномерно. Слоистая же глинистость находится в виде прослоев различной толщины и обособленных включений и замещает как зерна породы, так и поровое пространство. Однако часто встречаются коллекторы со смешанным типом распределения глинистого материала.

От пространственного положения в породе глинистого материала в первую очередь зависят такие физические характеристики, как УЭС и скорость распространения упругих колебаний: при слоистом предполагается параллельное включение глинистого материала в токопроводящую цепь, при дисперсном – последовательное.

По мнению [246, 247], лучше всего характеризовать глинистость как объемное содержание глинистого материала в пласте, и определять его по гамма-каротажу по формуле

$$C = \frac{J - J_ч}{J_{гл} - J_ч}, \qquad (V.9)$$

где C – объемная глинистость пласта; $J_ч$ – для чистого коллектора; $J_{гл}$ – для глины; J – показания исследуемого пласта.

Объемное содержание глины в пласте можно определить и методом сопротивлений. Исходной величиной может служить удельное сопротивление зоны проникновения фильтрата и незатронутого проникновением нефтегазового пласта.

Принимается, что УЭС пластов удовлетворяет следующим соотношениям:

для слоистой глинистости

$$\frac{1}{\rho_п} = \frac{C_т}{\rho_{гл}} + (1 - C_т) \cdot \frac{K_{ов}^n}{\rho_{чв}}; \qquad (V.10)$$

для рассеянной глинистости

$$\frac{1}{\rho_п} = \frac{C_р^2}{\rho_{гл}} + (1 - C_р) \cdot \frac{K_{ов}^n}{\rho_{чп}}. \qquad (V.11)$$

Здесь $C_т$ и $C_р$ – объемное содержание тонкослоистого и рассеянного глинистого материала, соответственно; $\rho_{гл}$ и $\rho_{чв}$ – УЭС глинистого материала и чистой компоненты при 100%-ной водонасыщенности и $K_{о\,в}$ – остаточной водонасыщенности; n – показатель степени остаточной водонасыщенности, обычно принимаемый равным 2.

При большом УЭС фильтрата бурового раствора для зоны проникновения справедливо соотношение:

$$\frac{1}{\rho_{зп}} \approx \frac{C_т}{\rho_{гл}} + \frac{C_р^2}{\rho_{гл}} \qquad (V.12)$$

или в обобщенном виде:

$$\frac{\rho_{гл}}{\rho} = C_т + C_р^2, \qquad (V.13)$$

где ρ – наибольшее из двух сопротивлений $\rho_п$ и $\rho_{зп}$.

Из приведенных формул видно, что для определения содержания глинистого материала методом сопротивлений необходимо иметь сведения о количестве слоистой и рассеянной глинистости в единице объема пласта.

Первичные сведения о преобладающем типе пространственного распределения глинистости можно получить по результатам лабораторного исследования кернового материала: по макро- и микролитологическому описанию керна и данным гранулометрического анализа пород в комплексе с емкостью катионного обмена, емкостью пустотного пространства, а также данным по УЭС и диффузионно-адсорбционному потенциалу.

Сведения о количественном содержании рассеянной глинистости получают по результатам гранулометрического анализа, определяя весовую глинистость $C_{гл}$. Количественное содержание слоистой глинистости и глинистости в виде плотных включений можно определить, по нашему мнению, следующим образом. Сначала выполняется гранулометрический анализ образца породы и выделяется глинистая фракция $C_{гл}$ ($C_{гл}$ < 0,01 мм). Затем определяют общую емкость катионного обмена на исходном кусочке породы, рассчитав величину Q_1 на массу глинистой фракции в этом кусочке, предполагая при этом, что реакция обмена происходит только на рассеянной глинистости. После этого определяют величину Q_2 на выделенной глинистой фракции, собранной при грануло-

метрическом анализе породы. Пробы на гранулометрический анализ и на емкость катионного обмена необходимо взять из одного кусочка породы, выполнив все предосторожности, касающиеся чистоты пробы. Навеска глинистой фракции, отобранной на Q_2, должна быть равна массе выделенной глинистой фракции.

Если в образце имеются глинистые включения, не вошедшие в глинистую фракцию при гранулометрическом анализе, то Q_1 должно быть больше Q_2 ($Q_1 - Q_2 = Q'$) за счет дополнительной емкости обмена этих глинистых включений. Тогда, составив соответствующее отношение, получим $P_{\text{гл вкл}} = Q' \cdot P_{\text{гл фр}}/Q_1$ – массу глинистых включений в образце породы.

Отсюда легко рассчитать процентное содержание слоистой глинистости в единице объема породы.

Недостатком этого способа являются возможные потери в величине Q_2 при выполнении гранулометрического анализа и выделении глинистой фракции с применением соляной кислоты. Думается, однако, что эти потери укладываются в общую ошибку опыта.

К сожалению, такой кропотливой работой над керном никто не занимался, поэтому привести результаты подобных исследований не представляется возможным.

Авторы [284] предложили свой вариант учета влияния характера распределения глинистого материала на УЭС нефтегазонасыщенного коллектора, основываясь на следующей модели глинистого коллектора: одна часть порового пространства заполнена смесью электролита и глинистых частиц, проводимость которой описывается формулой Максвелла для гетерогенных систем с различными коэффициентами упаковки твердых частиц, другая заполнена непроводящим флюидом (нефть, газ). В этой системе твердый каркас породы имеет бесконечно высокое УЭС. Глинистые частицы окружены тонким слоем прочносвязанной воды с аномальной электропроводностью, и их проводимость меньше проводимости электролита, находящегося между глинистыми частицами (рыхлосвязанная и капиллярно-удержанная вода). Электропроводность такой нефтеводогазонасыщенной системы $\sigma_{\text{п н}}$ описывается с помощью модифицированной модели Максвелла следующим образом:

$$\sigma_{\text{п н}} = \sigma_{\text{см}} \cdot (K_{\text{п ч}} - \omega_{\text{н}}), \tag{V.14}$$

где $K_{\text{п ч}}$ – пористость чистого коллектора; $\omega_{\text{н}} = K_{\text{н}} K_{\text{п}}$ – объемное нефтегазонасыщение, доли объема породы; $K_{\text{н}}$ – коэффициент нефтегазонасыщения; $K_{\text{п}}$ – открытая пористость с учетом глинистого материала.

Электропроводность полностью водонасыщенной модели выражается формулой

$$\sigma_{\text{н в}} = \sigma_{\text{см}} \cdot \left(K_{\text{п ч}} - \omega_{\text{н}}\right) + \sigma_{\text{в}} \cdot \omega_{\text{в}}. \tag{V.15}$$

Здесь $\omega_{\text{в}} = \omega_{\text{н}}$ – количество воды, занявшей такой же объем, как нефть. Тогда параметр насыщения $P_{\text{н}}$ выразится следующим образом:

$$P_{\text{н}} = \sigma_{\text{см}} \cdot \left(K_{\text{п ч}} - \omega_{\text{н}}\right) + \frac{\sigma_{\text{в}} \cdot \omega_{\text{в}}}{\sigma_{\text{см}} \cdot \left(K_{\text{н ч}} - \omega_{\text{н}}\right)}, \tag{V.16}$$

а параметр пористости

$$P_{\text{п}} = \frac{\sigma_{\text{в}}}{\sigma_{\text{см}} \cdot \left(K_{\text{п ч}} - \omega_{\text{н}}\right)} + \sigma_{\text{в}} \cdot \omega_{\text{в}}. \tag{V.17}$$

Величина открытой пористости $K_п$ такой модели рассчитывается по формуле

$$K_п = K_{пч} - K_ч\left(K_{пч} - K_п \cdot K_н\right), \qquad (V.18)$$

где $K_ч$ – объемная доля твердых частиц.

Объемная глинистость

$$K_{гл} = K_ч\left(K_{пч} - K_п \cdot K_н\right). \qquad (V.19)$$

Сопоставление параметра $P_н$ с коллекторскими свойствами показало почти полное совпадение с экспериментально определенными величинами $P_н$, если учитываются количества воды с аномальной электропроводностью. Наилучшая сходимость теоретических и экспериментальных кривых $P_н = f(K_в)$ и $P_п = f(\omega_н)$ получена при соотношении $\sigma_ч/\sigma_в = 0{,}01$, где $\sigma_ч$ и $\sigma_в$ – электропроводность глинистых частиц и электролита.

Слабым местом в этой методике является экспериментальная трудность учета количества воды с аномальной электропроводностью и увязки ее с типом распределения глинистости. Требуется разработка очень остроумного метода раздельного определения количественного содержания в единице объема породы рассеянной и слоистой глинистости. Возможно, это будет связано с применением ЯМР.

В другой работе [288] влияние характера распределения глинистого материала в поровом пространстве на величины $P_п$ и $P_н$ устанавливалось теоретически и экспериментально. Использованы расчеты модели песчаной породы, учитывающей пленочный (параллельное включение) и поровый (последовательное включение) типы цементации. Предполагалось, что влияние на УЭС породы доли глинистого материала, включенного последовательно или параллельно токовым линиям, зависит от соотношения УЭС глинистого цемента $\rho_{гл}$ и пластовой воды $\rho_в$, а также от структуры скелетной части породы. Предложены достаточно сложные формулы расчета $P_н$ и $P_п$, которые рекомендованы для всех типов моделей глинистых пород. Экспериментально показано, что $P_{п\,гл}$ увеличивается при фиксированных $K_п$ с ростом доли порового цемента, в то время как увеличение доли пленочного цемента снижает величину $P_п$. Сделан вывод, что величины $\rho_{вп}$, $P_п$ и $P_н$ уменьшаются с ростом содержания глинизированных зерен в полимиктовых песчаниках и зависят от характера распределения глинистого материала. Наименьшее значение этих параметров присуще песчаным породам с пленочным железисто-хлоритовым цементом.

Однако и в этой работе не даны практические рекомендации распознавания при интерпретации материалов ГИС типа распределения глинистого материала и влияния последнего на характер распределения нефтенасыщения.

§ 3. ЗАВИСИМОСТЬ УЭС ОТ СТРУКТУРЫ ЛИТОТИПОВ И МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА ПОРОД

Изучение взаимосвязи между петрофизическими свойствами и литологическими особенностями пород относится к области поиска ориентированных зависимостей, лежащих в основе разработки любой геофизической интепретационной модели. Для перехода от геофизической информации к геологической в последнее время широко используют систему многомерных петрофизических

связей. Однако многомерные связи, как известно, обладают существенными недостатками:

1) ограниченностью исходного статистического материала, так как не всегда возможно провести полный комплекс петрофизических измерений на одном и том же образце породы;

2) все имеющиеся параметры включаются в выборку в качестве аргументов, хотя многие из них находятся в функциональной связи между собой.

Это порождает неопределенность общей структуры модели. Иными словами, применение формально-статистического построения с помощью аппарата многомерного регрессионного анализа не устраняет неоднозначность при интерпретации материалов ГИС. Поэтому более детальное изучение и уточнение парных связей все еще остается актуальной петрофизической задачей.

Общеизвестная эмпирическая формула Арчи – Дахнова, устанавливающая связь между пористостью и УЭС породы, хотя и является одной из основных широко используемых парных связей, также нуждается в уточнении. Эта зависимость охватывает весь теоретически возможный диапазон изменения пористости $K_п$ от 0 до 100 % и действительна только для чистых неглинистых песчаников.

По мере увеличения содержания глинистого материала пористость породы уменьшается, структура порового пространства изменяется и, следовательно, усложняется геометрия путей прохождения электрического тока. Многообразие сложных взаимозависимостей между вещественным составом и петрофизическими свойствами пород влияет на физическую сущность зависимости $P_п = f(K_п)$ в каждом конкретном случае. В связи со сложностью вопроса теория электропроводности песчано-глинистых пород, которая могла бы быть использована в практических целях, до настоящего времени не разработана. Именно поэтому до сих пор широко используется формула Арчи – Дахнова, несмотря на споры о правомерности ее применения на практике.

Большое внимание уделяется этому вопросу и за рубежом. В работе [632] проведен анализ изменения электропроводности системы консолидированных сферических зерен, моделирующих процесс диагенетического уплотнения и цементации. В основу анализа положено аксиоматическое представление о том, что любая пористая среда состоит из пор, которые соединяются между собой узкими перешейками («горлами»).

Рассматривается рост зерен в направлении пустотного пространства, что имитирует процесс диагенетического уплотнения и цементации. Установлено, что рост зерен, приводящий к возникновению электрического фактора цементации m, происходит двумя путями:

1) в направлении больших пустот (пор), при этом показатель m увеличивается медленно;

2) в направлении перешейков, в этом случае m возрастает быстрее.

В широких пределах изменения пористости поры и перешейки образуют взаимосвязанную внутреннюю систему. Возникает вопрос: при каком критическом значении пористости $K_{п\ кр}$ эта внутренняя система пор и каналов становится невзаимосвязанной?

На примере кубической упаковки сферических зерен было определено, что при одинаковом во всех направлениях росте зерен $K_{п\ кр} = 0{,}0349$. В работе [632] рассмотрены все возможные случаи поведения модели, состоящей из сплавленных стеклянных слоев. Установлено, что результаты согласуются с уравнением Арчи только в пределах пористости $0{,}1 \le K_п \le 0{,}40$, при этом $m = 1{,}7$; при более низких $K_п$ величина m приобретает большие значения.

Сделан основной вывод: если в процессе диагенетического уплотнения цементация зерен происходила преимущественно на их контактах, то показатель m будет невысоким; если же цементация происходила в направлении узких каналов и, следовательно, площадь контактов зерен увеличивалась, усиливая степень цементации, то показатель m значительно возрастает.

Подводя итог приведенному выше краткому рассмотрению физической сущности взаимосвязи относительного сопротивления и пористости пород, можно сделать вывод о том, что построение графической зависимости $P_п = f(K_п)$ имеет практическое значение только для пород-коллекторов. Допускают ошибку те исследователи, которые объединяют в одну статистическую выборку коллектор и неколлектор, получая в результате низкий коэффициент корреляции и высокие значения показателя m.

С целью поиска зависимости, помогающей сделать на практике правильный выбор, величина m была подсчитана по формуле Арчи для каждого исследованного образца породы [38]:

$$m = -\frac{\lg(\rho/\rho_в)}{\lg K_п}, \qquad (V.20)$$

где ρ – УЭС породы.

В качестве примера на рис. V.2 приведены зависимости $m = f(K_п)$, $m = f(K_{пр})$ и $m = f(\rho_{вп})$ для пород пласта V юрских отложений Восточного Предкавказья. Точки на графиках являются результатом усреднения большого числа значений показателя m в узких пределах изменения пористости, проницаемости и УЭС. Видно, что песчаники, характеризующиеся высокими коллекторскими свойствами, имеют низкие значения m, изменяющиеся в диапазоне 1,0–1,5; для квазиколлектора ($K_{пр}$ = ((1–15)·10·10^{-3} мкм^2) величина m равна 1,5–1,8; неколлектор ($K_{пр} \le 1 \cdot 10^{-3}$ мкм^2) характеризуется высокими показателями цементации.

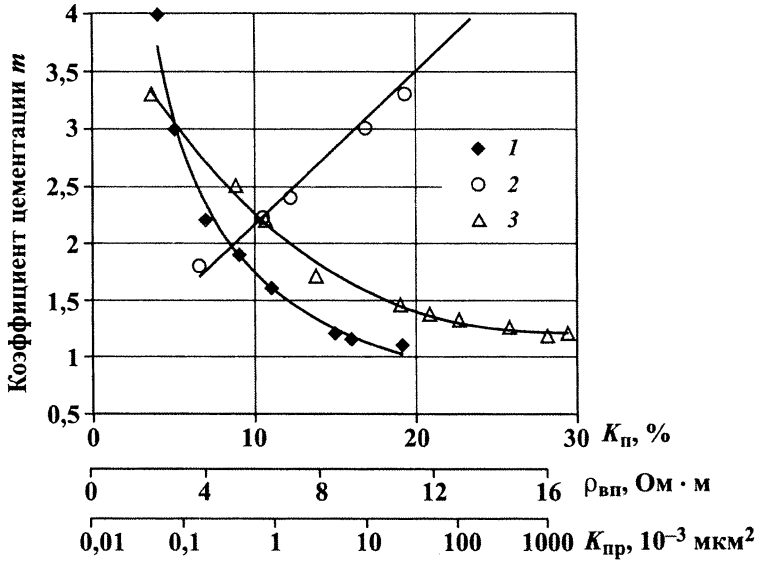


Рис. V.2. Связь показателя цементации m с петрофизическими свойствами песчаников пласта V юрских отложений Предкавказья:
1 – пористость $K_п$; *2* – удельное электрическое сопротивление $\rho_{вп}$; *3* – проницаемость $K_{пр}$

Понятие «показатель цементации» (или фактор цементации) не имеет статуса конкретной физической величины, которую можно было бы определить прямыми физическими измерениями. Он является косвенной характеристикой как степени сцементированности породы, так и ее структурных особенностей, что и проявляется в тесноте приведенных выше связей. Однако тесные связи устанавливаются в пределах тех литотипов пород, на геометрическую форму пор которых влияют одни и те же факторы, характеризующие литологические особенности терригенной породы (глинистость, размер зерен, упаковка).

При интерпретации данных промысловой геофизики используется наиболее распространенная физическая модель терригенной гранулярной породы – модель глинистого коллектора, согласно которой твердая фаза состоит из жесткой (скелетной) и пластичной (глинистой) частей. При этом скелетная часть относится к неактивной составляющей породы, а глинистая – к адсорбционно-активной. В то же время известно, что на емкостные и фильтрационные свойства терригенных коллекторов, кроме глинистой компоненты, оказывают существенное влияние и карбонаты, которые являются, как правило, цементным материалом, но относятся к неактивной части породы. Тем не менее, при изучении электропроводности терригенных коллекторов наличие карбонатности и влияние ее, скажем, на УЭС пород в упомянутых выше моделях не рассматриваются.

На рис. V.3 приведен пример сложного влияния карбонатности на структурный показатель. Видно, что по мере увеличения карбонатности (до $C \approx 5$ %) в пределах одного и того же литотипа породы показатель m сначала уменьшается, подтверждая, что небольшое содержание карбонатов способствует упорядочению путей прохождения электрического тока. Затем появляется участок, на котором увеличение карбонатности практически не изменяет структуру порового пространства, после чего ($C \approx$ 13–14 %) происходит довольно резкое увеличение показателя m. Отсутствие явного количественного влияния карбонатов на геометрическую форму пор в интервале $C \approx$ 5–14 % можно объяснить тем, что по мере увеличения содержания карбонатов (количественное изменение) происходит накопление нового качества породы, которая в определенный момент переходит в новый литотип, например, из слабокарбонатного в сильнокарбонатный песчаник или алевролит, а затем в мергель или известняк.

Таким образом, при $C > 5$ % в образцах пород начинают постепенно ухудшаться коллекторские свойства, а при $C \approx$ 10–14 % терригенная часть породы, как правило, становится неколлектором.

По мере увеличения содержания карбонатов величина УЭС также значительно возрастает. В табл. V.1 приведены данные о влиянии карбонатности по-

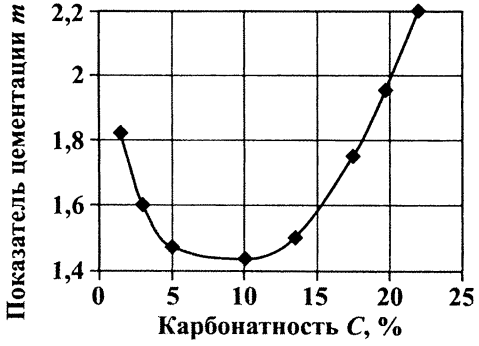


Рис. V.3. Зависимость показателя цементации m от карбонатности пород пласта III юрских отложений Восточного Предкавказья

Таблица V.1

Влияние карбонатности пород на УЭС (на примере литотипов пород III пласта юрских отложений Восточного Предкавказья)

Номер образца	Литотип породы	Глинистость $C_{гл}$, %	Карбонатность C, %	Пористость $K_п$, %	УЭС $\rho_{вп}$, Ом·м
1	Песчаник	9,9	1,0	15,4	3,2
2	Песчаник	11,0	7,0	10,4	4,2
3	Песчаник	18,9	12,0	6,1	5,9
4	Песчаник	1,8	23,0	6,5	6,6
5	Песчаник	4,9	26,0	6,0	8,0
6	Песчаник	1,6	34,0	2,9	14,5
7	Мергель	36,6	41,0	11,4	3,9
8	Мергель	–	65,0	3,7	11,0
9	Доломит известковистый	10,3	53,0	9,9	4,8
10	Аргиллит	–	1,0	2,4	10,5
11	Аргиллит	–	3,0	2,6	12,0
12	Аргиллит	–	9,0	1,7	23,5

род на УЭС на примере пласта III юрских отложений Восточного Предкавказья. Представлены все литотипы пород, слагающие этот пласт: песчаники слабокарбонатные и карбонатные, мергели, доломиты и аргиллиты. Учтено содержание глинистой компоненты. Видно, что по мере увеличения у песчаников карбонатной составляющей величина УЭС значительно возрастает, пористость – уменьшается, в то время как глинистость имеет самые различные значения.

Если произвести графическое построение на основе приведенных данных, то окажется, что для каждого литологического типа пород существует своя, только ей присущая связь $\rho_{вп} = f(C)$, подтверждающая влияние характера цементации на коллекторские свойства пород.

Полученные зависимости показателя цементации от коллекторских свойств различных литотипов пород могут оказать реальную помощь при интерпретации материалов ГИС.

Выше рассмотрены примеры изменения величин показателя цементации m по мере усложнения вещественного состава кварцевых песчаников и алевролитов. У полимиктовых песчаников Западной Сибири к влиянию значительной заглинизации прибавляется еще и неустойчивость к вторичным изменениям зерен самого скелета, что оказывает специфическое влияние на показания геофизических параметров. В работах [281, 287] показано, что наиболее интенсивные вторичные преобразования происходят в проницаемой среде. Так, полевые шпаты здесь переходят в гидрослюду и каолинит; по обломкам эффузивных пород обычно развивается монтмориллонит. Глинистый цемент в коллекторах часто представлен каолинитом порового типа, имеющим меньшую поверхностную активность по сравнению с неколлекторами. В то же время порово-базальный и базальный типы цементов представлены тонкодисперсным гидрослюдистым материалом. Встречается пленочный железистый хлорит, который, даже при низком содержании, резко уменьшает проницаемость.

Такое многообразие вещественного состава полимиктовых песчаников Западной Сибири отражается на значении УЭС. Песчаные пласты могут иметь низкие (до 7–8 Ом·м) сопротивления, в то время как кварцевые песчаники в тех же условиях характеризуются десятками и сотнями омметров. Отмечено, что в водонасыщенных полимиктовых породах-коллекторах величина УЭС изменяется в диапазоне 1,5–8 Ом·м. Значения УЭС песчаников законтурной зоны ниже, чем для образцов, отобранных из продуктивной части пласта. Показано,

что величина $P_п$ закономерно уменьшается с ростом содержания сильно измененных полевых шпатов. В связи с этим для определения УЭС водоносного пласта рекомендуется использовать параметр $P_п$, установленный для внутриконтурных образцов. Величина $P_н$ для водоносной части пласта также ниже по сравнению с нефтеносной зоной.

В работе [73] показано, что УЭС полимиктовых песчаников и алевролитов увеличивается в случае повышения содержания каолинита и хлорита. Также отмечено влияние на УЭС присутствия в поровых каналах нефтесодержащих пород крустификационного хлорита, что сильно осложняет определение по ГИС наличия нефти. На примере Повховского месторождения было установлено, что значительное падение УЭС нефтенасыщенных пород связано с повышенным содержанием (7–10 %) крустификационного хлорита, инкрустирующего стенки пор в виде каемки. По-видимому, эта каемка создает непрерывную проводящую среду и удерживает в ней связанную воду [192].

§ 4. ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ МИНЕРАЛИЗАЦИИ НАСЫЩАЮЩЕГО РАСТВОРА НА УЭС ГЛИНИСТЫХ ПОРОД

Зарубежные исследователи [562, 649] предложили использовать модель электропроводности глинистых пород по формуле Арчи, пользуясь насыщающим раствором высокой минерализации ($\rho_в$ = 0,04–0,05 Ом·м) и введя поправку на поверхностную проводимость. При этом считалось, что влияние глинистости на соотношения $\rho_{вп}/\rho_в$ и $\rho_{нп}/\rho_в$ уменьшается. Эти предельные соотношения, где $\rho_в$ – УЭС высокоминерализованной воды, назвали параметром пористости $P_п$ и параметром насыщения $P_н$ соответственно. Однако при практическом использовании указанных соотношений, как правило, при высокой концентрации пластовой воды глинистые породы показывают более высокие УЭС, чем даже продуктивные пласты. Для объяснения этого факта некоторые исследователи [202, 476] использовали теорию поверхностной проводимости, согласно которой:

$$\frac{1}{\rho_{см}} = \frac{1}{\rho_в} + \sigma_{пп}, \qquad (V.21)$$

где $\rho_{см}$ – сопротивление смеси электролитов в порах глинистой породы; $\sigma_{пп}$ – поверхностная проводимость.

Еще в работе Б.Ю. Вендельштейна [63] обсуждалась природа непостоянства величины $P_п$ при изменении минерализации насыщающего раствора. Отмечалось, что степень изменения $P_п$ тем больше, чем выше глинистость исследуемого образца породы. Было замечено также, что УЭС глинистых пород по разному ведет себя в зависимости от степени минерализации раствора: при повышении концентрации солей в глинистой породе величина УЭС увеличивается, а при снижении минерализации, наоборот, уменьшается. Объяснялось это явление тем, что электропроводность поровых каналов должна определяться по формуле

$$\varkappa_{кан} = \xi \cdot \varkappa_в + \varkappa_с(1 - \xi), \qquad (V.22)$$

где ξ и $(1 - \xi)$ – доли порового пространства, занимаемые свободным раствором и двойным электрическим слоем, соответственно; $\varkappa_в$ – электропроводность свободного раствора; $\varkappa_с$ – электропроводность двойного слоя.

Формула справедлива при параллельном включении этих проводников.

Тогда формула для параметра пористости приобретает вид:

$$P_{п\,и} = \rho_п \cdot \varkappa_{кан}, \qquad (V.23)$$

где $P_{п\,и}$ – назван истинным параметром пористости.

Очевидно, что при увеличении содержания глинистого материала доля пор, занимаемого ДЭС, увеличивается.

Применительно к полимиктовым коллекторам В.В. Поспелов [374] также изучал влияние степени минерализации воды $C_в$ на величину $P_п$: при низких значениях $C_в < 0{,}1$н влияние глинистой компоненты твердой фазы проявлялось в понижении $P_{п\,гл}$ по сравнению с «неглинистыми» отложениями с таким же коэффициентом пористости $K_п$. Напротив, в области высоких минерализаций $C_в \geq 0{,}1$–1н влияние глинистости было противоположным: $P_{п\,гл} > P_п$. Построив зависимость $P_п = f(K_п)$ для трех концентраций: $\rho_в$ = 0,6; 0,7 и 0,046 Ом·м, отметим закономерное повышение $P_п$ с ростом минерализации насыщающего раствора к предельному значению $\rho_в$ = 0,046 Ом·м. Подобная закономерность отмечалась и для слабоглинистых песчаников.

Объяснялось это явление тем, что в случае раствора низкой концентрации проводимость двойного слоя определяется главным образом обменной способностью глинистой компоненты, которая обогащает своими ионами ДЭС, увеличивая проводимость последнего, а следовательно, и проводимость всей системы. При высокой минерализации соотношение этих проводимостей обратное за счет того, что ионы свободного раствора тоже переходят в ДЭС, но при этом снижается проводимость свободного раствора.

Следует отметить, что такое объяснение роли обменной способности глинистой компоненты в поведении зависимости $P_п = f(K_п)$ при смене минерализации свободного раствора, по нашему мнению, несколько неточно. Согласно теории механизма катионного обмена снижение концентрации ионов в контактирующем растворе приводит к уменьшению количества адсорбированных на поверхности катионов и, следовательно, к снижению заряда поверхности адсорбента, т.е. заряд поверхности стремится к нулю при бесконечном разбавлении. При этом обменные катионы остаются на своих местах внутри структуры кристаллической решетки глинистых минералов, т.е. они не десорбируются, поверхность остается нейтральной.

В работе [285] дано более приемлемое объяснение этого явления: электропроводность ДЭС отличается от электропроводности свободного раствора и имеет для большей части глинистых пород постоянное значение. Для расчета аномальной УЭС двойного электрического слоя, который авторы назвали связанным раствором, была предложена следующая формула:

$$\rho_{вс} = \frac{K_{вс}\left(P_н - 1\right) \cdot \rho_в}{1 - K_{вс}}, \qquad (V.24)$$

где $P_н = \rho_{вн}/\rho_{пв}$ – параметр насыщения при количестве связанной воды $K_{вс}$; $\rho_{вн}$ и $\rho_{пв}$ – удельные сопротивления нефтегазонасыщенной и полностью водонасыщенной породы.

С помощью этой формулы оценивается порядок УЭС по известным $P_н$ и $\rho_в$ и при условии, что достаточно точно оценивается величина $K_{вс}$. Было получено, что при низкой минерализации воды ($C_в$ = 0,01н, $\rho_в$ = 0,95 Ом·м) и при $K_в$ = 28 % УЭС этой водонасыщенности, принимаемой полностью связанной, оказалась равной $\rho_{вс}$ = 0,2 Ом·м. Получено также, что в диапазоне концентраций

насыщающего раствора $C_в$ = 0,1–0,4н на кривой $P_п = f(C_в)$ отмечается «ступенька», на которой величина параметра пористости $P_п$ практически не изменяется. Другими словами, на участке с $C_в \approx$ 0,3н величины УЭС связанного и свободного раствора равны между собой.

Физическая сущность роли ДЭС в общей электропроводности глинистой породы объяснялась следующим образом. Снижение $P_п$ при уменьшении минерализации раствора происходит за счет возрастания роли проводимости двойного слоя; увеличение этого параметра при $C_в > 0{,}4$н вызвано возрастанием доли электропроводности свободного раствора в общей проводимости породы. Основные результаты, которые получены в работах [97, 284, 285, 286], сводятся к следующему:

1) с увеличением минерализации величина $P_п$ увеличивается;

2) максимальное значение $P_п$ соответствует наименее пористым разностям;

3) в диапазоне $C_в$ = 0,1–0,4н величина $P_п$ не меняется;

4) если УЭС пласта определяется в зоне проникновения с $C_в$ = 0,3н, то параметр поверхностной проводимости $П = P_п/P_п^{0,3н} = 1$.

Таким образом, проясняется механизм влияния поверхностной проводимости $П$ или роли проводимости двойного слоя: при низкой минерализации насыщающего (свободного) раствора, имеющего $\rho_в > 0{,}2$ Ом·м, связанная вода, как более минерализованная, будет занижать общее УЭС системы, т.е. уменьшать величину $P_п$. Если же свободный раствор имеет сопротивление $\rho_в < 0{,}2$ Ом·м (меньше, чем УЭС двойного слоя), то общее сопротивление системы будет действовать в сторону повышения $P_п$.

При интерпретации данных по электросопротивлению пород, необходимо исходить из того, что в глинистых породах содержится два типа воды: связанная и свободная, и, следовательно, сопротивление пластового флюида должно определяться по формуле

$$\frac{1}{\rho_{см}} = \frac{K_{в\,св}}{\rho_{св}} + \frac{1 - K_{в\,своб}}{\rho_в}, \qquad (V.25)$$

которая может применяться во всех случаях.

Отсюда следует, что наибольшие значения поправок за счет влияния поверхностной проводимости $П$ будут при опреснении свободного раствора в породах, что наблюдается при проникновении пресного фильтрата бурового раствора в пласт.

К сожалению, применимость этого способа расчета ограничивается только водоносными разрезами. При наличии нефти этот способ расчета также практически не эффективен.

Многие исследователи пришли к выводу, что УЭС двойного слоя должна быть постоянной величиной. Однако сведения об этой величине у различных авторов расходятся. Так, в работах [490, 493] показано, что при $\rho_в$ = = 0,22 Ом·м (т.е. при $\rho_в = \rho_{сл}$) глинистость уже не влияет на УЭС породы и окончательная формула электропроводности для песчано-глинистой породы должна иметь вид:

$$\frac{1}{\rho_{вп}} = \frac{1}{P_{пп}} \cdot \left(\frac{z_{сл}}{\rho_{сл}} + \frac{1 - z_{сл}}{\rho_в} \right), \qquad (V.26)$$

где $z_{сл}$ – доля пористости глинистого материала, приходящаяся на двойной

электрический слой; $P_{пп}$ – предельное относительное сопротивление породы, насыщенной высокоминерализованной водой.

Б.Л. Александров [7] также занимался изучением УЭС связанного раствора электролита в глинистых породах. В опытах использовались образцы майкопской глины (палеоген) в виде мелкотертых порошков, которые затворялись растворами NaCl различной минерализации ($\rho_в$ = 7–0,06 Ом·м). Подготовленные таким образом пасты выдерживались закрытыми не менее месяца в камере высокого давления.

Исследованиями установлено, что при описании электропроводности глин необходимо учитывать уже три составляющих проводимости, которые обусловлены тремя составляющими воды в глинах: прочносвязанную, рыхлосвязанную и свободную. Уравнение электропроводности глин он представлял в виде

$$\frac{1}{\rho_{вп}} = \frac{1}{P_п} \cdot \left(\frac{z_{вп}}{\rho_{вп}} + \frac{z_{вр}}{\rho_{вр}} + \frac{z_в}{\rho_в} \right), \qquad (V.27)$$

где $\rho_{вп}$, $\rho_{вр}$, $\rho_в$ – УЭС прочносвязанной, рыхлосвязанной и свободной воды соответственно. Проведенные экспериментальные исследования позволили установить, что:

1) минерализация прочносвязанной воды оказалась постоянной, а ее УЭС $\rho_{вп} \approx 0{,}35$ Ом·м;

2) среднее значение УЭС рыхлосвязанной воды зависит от общей влажности породы и минерализации свободной воды: при $\rho_в \leq 0{,}20$ Ом·м величина $\rho_{вр} = 0{,}25–0{,}30$ Ом·м.

По мнению Б.Л. Александрова, аномальная электропроводность связанного раствора электролита обусловлена изменением концентрации ионов в тонкой пленке, с одной стороны, и уменьшением их подвижности во внешней обкладке ДЭС, с другой. Показано, что подвижность катионов во внешней обкладке ДЭС обусловливается расстоянием его от твердой поверхности. Например, в слое прочносвязанной воды, толщина которого оценивается величиной $h_{вп\ св} = 0{,}07 \times 10^{-7}$ м, подвижность катионов Na^+ в сотни раз меньше подвижности его в свободном растворе.

При создании такого варианта электропроводности глинистого коллектора этот автор [7] исходил из допущения, что «...в случае различного физико-химического состава соприкасающихся фаз их взаимодействие происходит лишь у контактной поверхности, разделяющей систему на две равные подсистемы:

1) твердую минеральную часть и поверхностный слой сорбента;

2) адсорбционную пленку в равновесии с раствором электролита или углеводородного компонента».

Присутствующий глинистый материал в системе рассматривается как самостоятельная однокомпонентная фаза; глинистые частицы – раствор – как двухкомпонентная система, на поверхности раздела которой образуются такие поверхностные фазы, как прочно- и рыхлосвязанная вода.

Справедливости ради следует отметить, что метод исследования влияния минерализации на УЭС глинистой породы, использованный Б.Л. Александровым, оказался, по нашему мнению, самым информативным и достаточно убедительным.

В работе [97] показано, что минеральный состав глинистого материала вносит свои коррективы в зависимость $P_п = f(K_п)$ от минерализации при одновременном влиянии геометрического фактора. Опыты показали, что в некото-

рых случаях влияние геометрического фактора оказывается преобладающим над электрохимическим. Так, в области высоких концентраций зависимость $P_п = f(K_п)$ для монтмориллонита, как более электрохимически активного, должна была располагаться выше этой зависимости для каолина, обладающего намного меньшей емкостью обмена.

В действительности был получен обратный эффект, что объяснялось преобладающим влиянием геометрического фактора для каолина. Этот эффект был подтвержден при исследовании более пресных растворов ($C_в$ = 0,1н; $\rho_в$ = = 1,0 Ом·м), т.е в области, в которой влияние упомянутых факторов направлено в противоположные стороны: геометрический увеличивает $P_п$, а электрохимический – уменьшает; у каолина основную роль играет геометрический фактор, а у монтмориллонита – электрохимический.

На основании приведенных выше исследований можно сделать следующие выводы о зависимости $P_п = f(K_п)$ для глинистых пород:

1) параметр $P_п$ не остается постоянным при изменении минерализации насыщающего раствора, закономерно уменьшаясь при снижении минерализации;

2) степень уменьшения $P_п$ тем больше, чем выше относительное содержание глинистого материала;

3) влияние глинистости на $P_п$ качественно различается при насыщении породы водой низкой ($C_в < 0,5$н; $\rho_в > 0,4–0,6$ Ом·м) и высокой ($C_в > 0,5$н; $\rho_в < 0,4–0,6$ Ом·м) минерализации;

4) зависимость $P_п$ от минерализации насыщающего раствора контролируется степенью учета электропроводности двойного электрического слоя или, как принято считать, поверхностной проводимостью $П = P_{п\,ф}/P_{п\,пред}$, где $P_{п\,ф}$ – текущее значение $P_п$; $P_{п\,пред}$ – значение $P_п$ при максимальной минерализации.

Обсужденные выше результаты исследований различных авторов показали, что большое значение для расчета величины $P_п$ имеет абсолютно точное измерение УЭС $\rho_в$ минерализованной воды.

Целью работы [111] было также изучение влияния минерализации воды на относительное сопротивление различных литологических разностей юрских отложений Восточного Ставрополья, содержащих различное количество глинистого материала. В качестве насыщающей жидкости применялась модель пластовой воды, наиболее характерной для этих отложений. Наиболее точное значение $\rho_в$ (в Ом·м) рассчитывалось по химическому составу пластовой воды с помощью формулы

$$\rho_в = 10 / \sum_{i=1}^{n} \lambda_{i\Sigma} \cdot C_i, \qquad (V.28)$$

где C_i – эквивалентная концентрация i-й соли, г-экв/л; $\lambda_{i\,\Sigma}$ – эквивалентная электропроводность раствора i-й соли, соответствующая эквивалентной концентрации C_Σ солей в растворе. Зависимости $\lambda_\Sigma = f(C_в)$ при 20 °С для наиболее распространенных солей пластовых вод нефтяных и газовых месторождений приведены в работе [67]. Величину $\lambda_{i\,\Sigma}$ определяют по кривой соответствующего электролита для заданной концентрации:

$$C_\Sigma = \sum_{i=1}^{n} C_i. \qquad (V.29)$$

Вычислив $\rho_в$ по формуле (5.28), истинные значения $\rho_в$ при температуре опыта находят по номограмме, приведенной в той же работе [67]. Объем воды

различной минерализации при температуре опыта можно также определить по палетке, приведенной в работе [125].

В наших опытах величины $\rho_в$ рассчитывали по формуле (V.29) и определяли с помощью палетки по эквивалентной концентрации NaCl. Оба значения совпадали. Применялись растворы солей следующих концентраций и удельных сопротивлений, соответственно:

1н – исходная модель пластовой воды; $\rho_в$ = 0,085 Ом·м;

пластовая вода:

0,1н – разбавленная в 10 раз; $\rho_в$ = 0,585 Ом·м;

0,01н – разбавленная в 100 раз; $\rho_в$ = 5,28 Ом·м;

0,001н – разбавленная в 1000 раз; $\rho_в$ = 52,5 Ом·м.

Видно, что электропроводность раствора изменялась в полном соответствии с теорией электролитической проводимости, согласно которой коэффициент электропроводности раствора прямо пропорционален числу Фарадея F, эквивалентной концентрации C_i, коэффициенту диссоциации α и подвижности ионов U_i:

$$\sigma = F \cdot C_i \cdot \alpha \cdot \left(U_+^0 + U_-^0\right). \qquad (V.30)$$

Коэффициент диссоциации α связан в свою очередь с концентрацией раствора следующей зависимостью:

$$\alpha = A / \sqrt{C}, \qquad (V.31)$$

где A – коэффициент, зависящий от состава раствора и температуры. Зависимость электропроводности σ от эквивалентной концентрации раствора имеет сложный характер: сначала при $C_i = 0$ электропроводность $\sigma = 0$; затем, по мере увеличения C_i, электропроводность возрастает и достигает некоторого максимума. Для сильно концентрированных растворов значение σ сильно уменьшается, так как уменьшается степень диссоциации α.

Таким образом, учитывая в опытах теорию электролитической проводимости растворов, исключили распространенную ошибку простого кратного увеличения $\rho_в$, полученного для модели пластовой воды, разбавленной в 10, 100 и 1000 раз, при переходе к соответственно разбавленным растворам.

Удельное электрическое сопротивление полностью водонасыщенной породы ($\rho_{вп}$) определяли с помощью реохордного моста Р-38. Перед каждой заменой минерализации воды в образцах пород их тщательно отмывали от солей или фильтрацией дистиллированной воды в условиях высоких давлений и высоких температур ($P_{пл}$ = 300 кгс/см^2; t = 150 °С), или способом горячей экстракции образцов смесью спирта и дистиллированной воды (1:1), чем обеспечивалась точность определения $P_п$ пород при различной минерализации насыщающей воды.

На рис. V.4 приведены кривые $P_п = f(K_п)$, полученные по усредненным экспериментальным данным значений $P_п$ для одной и той же пористости, но при разной минерализации насыщающей воды. Видно, что по мере увеличения минерализации воды величина $P_п$ для одной и той же пористости значительно увеличивается, особенно в области низких $K_п$, в то время как при очень малой концентрации солей в воде величины $P_п$ практически не зависят от пористости пород и имеют очень низкие значения.

Влияние минерализации воды на величину $P_п$ обычно объясняется усилением роли проводимости двойного электрического слоя, возникающей, при пре-

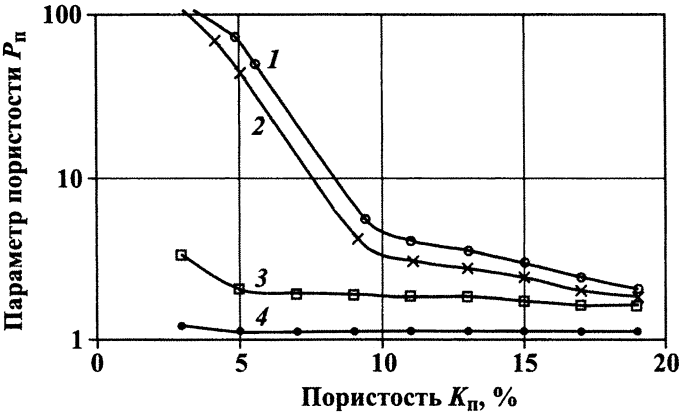


Рис. V.4. Зависимость параметра пористости от пористости пород при различной минерализации насыщающей воды:
1 – 1н; *2* – 0,1н; *3* – 0,01н; *4* – 0,001н

вило, в приповерхностной зоне глинистых частиц. В данной работе исследовалось влияние размеров составляющих породу частиц на УЭС пород.

Результаты этих исследований более подробно изложены в разделе II (гл. 2, § 7). Было показано, что вне зависимости от изученных литологических разностей, размеров слагающих зерен и содержания глинистой компоненты значения УЭС по мере повышения пористости увеличивается при насыщении пород опресненными водами и довольно резко уменьшается при насыщении этих же пород высокоминерализованной водой. Другими словами, при изменении $\rho_в$ от 0,085 до 5,28 Ом·м происходит коренное изменение физической сущности связи $\rho_{вп} = f(K_п)$. В этом, довольно значительном диапазоне изменения минерализации воды происходит инверсия зависимости электропроводности пород от пористости (см. рис. II.12).

Между $K_п$ и весовым содержанием глинистой компоненты породы ($C_{гл}$) для юрских отложений установлена корреляционная связь $K_п = 16{,}89–0{,}32\ C_{гл}$ с коэффициентом корреляции $r_{xy} = 0{,}70$, т.е. по мере увеличения пористости глинистость уменьшается. Из этого следует, что при низкой минерализации воды по мере уменьшения глинистости для всех изученных литологических разностей УЭС увеличивается, а при высокой минерализации, наоборот, уменьшается.

Таким образом, УЭС системы ведет себя прямо противоположно в условиях резкой смены минерализации этой системы. При этом, в пределах низкой минерализации отмечается различие в степени этого влияния: при низкой минерализации УЭС более высокое для грубозернистых, малоглинистых разностей и значительно ниже для мелкозернистых, более глинистых.

Таким образом, электропроводность увеличивается как при низкой минерализации воды за счет дополнительной проводимости двойного электрического слоя, так и при высокой минерализации, по-видимому, за счет упрощения структуры порового пространства (геометрический фактор) вследствие уменьшения количественного содержания глинистого цемента.

В упомянутом выше разделе II приведено сопоставление параметра поверхностной проводимости $П$ с глинистостью пород в зависимости от минерализации раствора (см. рис. II.13).

При очень разбавленных растворах величина $П_3$ имеет очень низкие значения для всех литологических разностей и практически не реагирует на изменение глинистости пород в пределах точности измерения обеих величин. Это

значит, что в данном случае электропроводность системы определяется в основном проводимостью свободного раствора.

При использовании высокоминерализованного раствора параметр $П_1$ практически мало зависит от глинистости и приближается к 1. Это означает, что проводимость двойного слоя одного порядка с электропроводностью раствора. Однако, как видно из рис. II.13, при разбавлении исходной пластовой воды в 100 раз отмечается существенное возрастание параметра $П_2$ по мере увеличения общего содержания глинистого материала, что противоречит, на первый взгляд, общепринятым представлениям о сущности и направлении влияния поверхностной проводимости: параметр $П_2$ по мере увеличения глинистости должен уменьшаться при снижении минерализации раствора. Приведенные результаты опытов показывают, что степень минерализации воды оказывает существенное и сложное влияние на УЭС глинистых пород.

Не претендуя на «истину в последней инстанции» можно попытаться дать объяснение полученным результатам.

Поверхность глинистой породы (в системе порода – раствор слабоминерализованный воды) взаимодействует с раствором, при этом наиболее активные центры поверхности, обладающие наибольшей поверхностной энергией, стремятся захватить и дипольные молекулы воды. К таким центрам относятся обменные катионы кристаллической решетки глинистых минералов, которые стремятся быть гидратированными, что приводит к увеличению концентрации электролита. Конечный эффект, т.е. увеличение электропроводности системы по мере повышения глинистости пород, находит объяснение с точки зрения физической сущности участия и молекул воды во взаимодействии с поверхностью породы.

При использовании высокоминерализованного раствора электролита количество свободных молекул воды незначительно, гидратированная оболочка ионов раствора прочная, обменные катионы и другие активные центры поверхности не в состоянии отторгнуть молекулы воды из раствора. Следовательно, электропроводность системы обусловливается в основном электропроводностью свободного раствора.

Увеличение параметра $П_1$ по мере повышения глинистости пород, насыщенных водой средней минерализации, означает уменьшение роли поверхностной проводимости в общей проводимости системы. Это явление, по-видимому, можно объяснить уменьшением относительного участия глинистого материала в электропроводности системы именно при данной минерализации воды. Чем больше глинистого материала в породе, тем больше количество воды, покинувшей раствор и ушедшей на связь с поверхностью и практически увеличившей минерализацию свободного раствора, что в свою очередь, снижает роль поверхностной проводимости.

В качестве основного итога обсуждения изложенных выше методов изучения влияния минерализации на УЭС глинистых пород следует, на наш взгляд, обратить внимание на то, что различие в методиках экспериментальных исследований и в объяснениях полученных результатов состоит только в том, что одни авторы существование инверсии зависимости $\rho_{вп} = f(K_п)$ при изменении минерализации раствора объясняют определенной ролью электропроводности связанной воды, другие – дополнительным влиянием поверхностной проводимости. Здесь уместно вспомнить, в чем суть связи между величинами $П$ и ДЭС.

По определению [103] поверхностная проводимость характеризует весь двойной электрический слой и связывает количественно электрокинетические и

адсорбционные свойства тонкодисперсных систем. Представления об ионах ДЭС, находящихся в равновесии с внешним раствором электролита, основаны на наличии электрического заряда на поверхности твердых частиц, который компенсируется противоионами электролита. Теория ДЭС связывает значения плотности зарядов в слое, толщину этого слоя, зависящего от концентрации и химического состава солей в растворе, заряда ионов. Разбавление раствора приводит к уменьшению количества адсорбирующихся катионов, т.е. к снижению заряда внутренней обкладки ДЭС. Заряд поверхности глинистых частиц при бесконечном разбавлении стремится к нулю.

Суть поверхностной проводимости заключается в том, что раствор электролита, содержащегося в тонкодисперсных системах, обладает большей удельной электропроводностью по сравнению с окружающим равновесным свободным раствором. Эта добавочная электропроводность обусловливается проводимостью избыточных ионов двойного слоя. Иначе говоря, электропроводность ДЭС – основная составляющая поверхностной проводимости, которая является более общей электрокинетической и адсорбционной характеристикой поверхности тонкодисперсных систем.

Основным недостатком обсужденных выше исследований является изучение только водонасыщенных пород, т.е. только преимущественно гидрофильных систем, без учета влияния на УЭС системы присутствия нефтяной компоненты, изменяющей смачиваемость поверхности.

§ 5. ВЛИЯНИЕ СМАЧИВАЕМОСТИ ПОВЕРХНОСТИ НА УЭС ГОРНЫХ ПОРОД

Насыщенность пласта углеводородами часто оценивается по данным электрического сопротивления при каротаже скважин. При этом, как правило, используется эмпирическое уравнение Арчи (1941 г.) в виде:

$$K_{ов}^{-n} = \frac{R_t}{R_0} = J_R, \qquad (V.32)$$

где $K_{ов}^{-n}$ – насыщенность пористой среды минерализованной водой; n – показатель смачиваемости; R_t – электрическое сопротивление пласта при данной насыщенности водой $K_{ов}$; R_0 – сопротивление пласта при 100%-ной насыщенности минерализованной водой; J_R – индекс сопротивления.

В отечественной практике в случае частичного водонасыщения порового пространства значения удельного электрического сопротивления УЭС определяются по формулам:

$P_н = a/K_в^n$ – по Дахнову, или $P_н = 1/K_в^n$ – по Арчи,

где $P_н = \rho_{вп}/\rho_{вн}$ – коэффициент относительного увеличения сопротивления или параметр насыщения, с помощью которого определяется нефтенасыщенность породы при интерпретации материалов ГИС. Показатель n – эмпирический параметр, который определяется экспериментально на образцах исследуемого кернового материала и зависит от характеристики смачиваемости поверхности, так как УЭС образцов горных пород определяется площадью поперечного сечения и длиной токопроводящих каналов: значение УЭС увеличивается по мере

уменьшения площади поперечного сечения и удлинения пути прохождения тока.

Уравнение Арчи основано на трех безусловных предположениях:

1) отношение $K_{ов}/\rho_{вн}$ является единственным в своем роде, т.е. уникальным, действительным только для данного значения водонасыщенности;

2) показатель n является постоянной величиной для данной пористой среды;

3) вся насыщающая минерализованная вода принимает участие в электропроводности.

Считается, что минерализация насыщающего раствора для чистых коллекторов не влияет на зависимость $P_н = f(K_в)$. Однако в работе [607] было показано, что эти предположения действительны только тогда, когда и пласт и керн являются сильно гидрофильными, так как n зависит от распределения проводящей фазы и, следовательно, зависит от смачиваемости. Было установлено, что в гидрофильных терригенных коллекторах n = 1,3–2,0; для чистых коллекторов n = 1,3–1,8; для чистых и слабоглинистых n = 1,8–2,0; для частично гидрофобных n = 2,5–5,0.

Исследованиями [649] показано, что характеристика смачиваемости и очередность («история») насыщения жидкостями являются важными факторами, влияющими на УЭС, так как именно эти факторы контролируют положение и распределение жидкостей в пустотном пространстве пористой среды. В гидрофильной породе минерализованная вода занимает маленькие поры и покрывает в виде тонкой непрерывной пленки поверхность породы; в гидрофобной породе вода локализуется в центре больших пор. Это различие в распределении токопроводящей среды, обусловленное характеристикой смачиваемости, становится очень важным по мере уменьшения водонасыщенности: в гидрофильной среде вода (рассол) остается непрерывной вплоть до значительного снижения ее насыщенности; в гидрофобной – часть рассола будет быстро терять непрерывность по мере снижения водонасыщенности, и, следовательно, значение УЭС будет увеличиваться быстрее и значительнее.

Установлено [649], что для сильно гидрофильных пород $n \leq 2$; если же смачиваемость имеет иную характеристику, то пространственное распределение жидкостей в поровом пространстве будет также другим, изменится и УЭС породы, увеличится значение показателя n. С этой точки зрения уравнение Арчи не является универсальным. Например, если величина n измерена на очищенном гидрофильном образце породы, а пласт в действительности обладает определенной степенью гидрофобности, то водонасыщенность в пласте, рассчитанная по формуле Арчи, будет недооценена. Авторы [607] установили, что величина n может быть больше 9, если проводимая жидкость является несмачивающей фазой (табл. V.2).

Если же проводящей жидкостью являлась смачивающая фаза, то на том же самом керновом материале было получено $n \approx 2$. Было также установлено, что если насыщенность минерализованной водой в гидрофобной системе уменьшается ниже определенной величины, то показатель n начинает быстро увеличиваться. На основании своих исследований эти авторы также сделали вывод, что при низких водонасыщенностях в гидрофобной породе уравнение Арчи недействительно.

Особый интерес представляет порода, характеризуемая так называемой смешанной смачиваемостью, при которой гидрофобная часть поверхности способствует образованию непрерывных путей движения нефти сквозь большие поры, в то время как малые поры остаются гидрофильными и не содержат

Таблица V.2

Зависимость величины экспоненты *n* от насыщенности электропроводной несмачивающей жидкости

№ п/п	Насыщающие жидкости			
	Воздух/раствор NaCl		Нефть/раствор NaCl	
	Насыщенность рассолом, % от $V_{пор}$	*n*	Насыщенность рассолом, % от $V_{пор}$	*n*
1	66,2	1,97	64,1	2,35
2	65,1	1,98	63,1	2,31
3	63,2	1,92	60,2	2,46
4	59,3	2,01	55,3	2,37
5	51,4	1,93	50,7	2,51
6	43,6	1,99	44,2	2,46
7	39,5	2,11	40,5	2,61
8	33,9	4,06	36,8	2,81
9	30,1	7,50	34,3	4,00
10	28,4	8,90	33,9	7,15
11			31,0	9,00

нефть. Такая смешанно-смачиваемая система может быть образована следующим образом. Когда нефть впервые вторгается в первоначально гидрофильный пласт, она вытесняет воду из больших пор, в то время как малые поры остаются заполненными водой вследствие действия удерживающих капиллярных сил.

Условия смешанной смачиваемости возникают в том случае, когда нефть взамодействует только с той частью поверхности, с которой непосредственно контактировала и оставила на ней слой гидрофобного органического вещества. В связи с тем, что малые поры остаются гидрофильными, поведение породы по отношению к электропроводности в этом случае будет отличаться от поведения в условиях однородной гидрофобной системы, а показания *n* не достигают больших значений, которые обычно характерны для однородно смачиваемых гидрофобных систем. Однако, несмотря на то, что поведение смешанно-смачиваемых и гидрофильных кернов будет похожим, это не означает, что измерения УЭС на чистых, гидрофильных кернах применимо для интерпретации пластовых систем. Исследователи, занимающиеся изучением влияния смачиваемости на УЭС пород, пришли к заключению, что если точно неизвестно, является ли пласт сильно гидрофильным, показатель *n* необходимо обязательно определять на керновом материале, обладающем пластовой или близкой к ней смачиваемостью [642].

Из изложенного видно, какое значение имеет подготовка образцов пород к петрофизическим исследованиям и, в частности, к измерениям величины УЭС частично водонасыщенных пород.

СПОСОБЫ ПОДГОТОВКИ КЕРНОВОГО МАТЕРИАЛА К ИЗМЕРЕНИЯМ УЭС

Поверхность естественных нефтесодержащих пород обладает высокой степенью физико-химической неоднородности, обусловленной многокомпонентным вещественным составом неорганического и органического происхождения. Суммарным выражением такой неоднородности поверхности является характеристика смачиваемости – главный интегральнй фактор, контролирующий распределение жидкостей в пласте и оказывающий влияние как на физические и

коллекторские свойства породы, так и на процессы нефтевытеснения. Поэтому решение любой проблемы, связанной с изучением условий формирования нефтяных скоплений, подсчетом запасов или их разработкой, должно начинаться с изучения характеристики смачиваемости пород и, следовательно, с правильной подготовки кернового материала для проведения этих исследований.

Исследуемый керновый материал может находиться в одном из трех состояний:

1) естественном, при котором сохранена пластовая характеристика смачиваемости;

2) восстановленном, при котором поверхность керна сначала очищается до гидрофильной, а затем ей возвращается естественная пластовая смачиваемость;

3) очищенном, при котором поверхность керна искусственно превращается в заведомо гидрофильную.

В связи с тем, что сохранить пластовую смачиваемость практически невозможно, для проведения многих исследований возникает необходимость восстановления естественного физико-химического состояния поверхности. В работах [528, 529] отмечается, что наиболее эффективной является трехступенчатая методика:

1) очистка (экстракция) керна от всех поверхностно-активных компонентов и приобретение поверхностью гидрофильных свойств;

2) последовательная фильтрация пластовых жидкостей с соблюдением термодинамических условий пласта;

3) выдерживание керна в этих условиях достаточно длительное время для установления адсорбционного равновесия.

Наиболее точное восстановление пластовой смачиваемости зависит от чистоты поверхности, достигаемой при экстракции. В работе [549] показано, что выбор наиболее эффективного растворителя, применяемого при экстракции, зависит от свойств нефти, первоначально контактирующей с поверхностью, а также от минерального состава последней. Наилучшие результаты показали смеси растворителей. Так, смесь толуола с метанолом или этанолом оказалась очень эффективной, так как толуол удаляет асфальтены, а метанол, являясь сильным полярным растворителем, успешно удаляет с поверхности адсорбированные из нефти вещества, контролирующие смачиваемость. Указывалось, что успешная очистка керна может быть также достигнута при экстракции смесью хлороформа и ацетона или хлороформа и метанола. Во всех случаях очистку керна рекомендуют начинать с промывки его толуолом для удаления углеводородов и асфальтенов.

Следует заметить, однако, что при очищении керна экстракцией с помощью растворителей не исключается возможность превращения первоначально гидрофильной поверхности в частично гидрофобную. Существование такой возможности объясняется тем, что в процессе экстракции сначала испаряется связанная вода, что создает условия для непосредственного контакта углеводородов с этими участками и образования локального гидрофобного покрытия в виде коксообразного осадка, который трудно удалить [458].

К сожалению, при выборе наиболее эффективного растворителя до сих пор наиболее распространен метод «проб и ошибок». Авторы [33] отметили, что после холодной экстракции величина УЭС повышается. Это объясняется тем, что после холодной экстракции остаточная вода располагается, по-видимому, не в виде пленки, а в виде капель, т.е. поверхность породы остается преимущественно гидрофобной [458]. Иначе говоря, при холодной экстракции спиртобензольной смесью происходит лишь удаление жидких углеводородов,

а поверхность порового пространства остается при этом практически без изменений.

Вредное влияние горячей экстракции спиртобензольной смесью было доказано при работе с битуминозными породами, характеризующимися содержанием твердого метаморфизованного битума, играющего роль цемента [21].

Изменение характеристики смачиваемости поверхности нефте- и битумосодержащих пород фиксировали сравнивая величины теплоты смачивания, определяемые микрокалориметром Кальве, до и после экстракции спиртобензольной смесью. Исследования показали, что растворение и извлечение из пород спиртобензольной смесью твердого битума и граничного слоя нефти способствует появлению или увеличению гидрофильных участков поверхности, что искажает естественную характеристику смачиваемости, а следовательно, и природное распределение нефти и воды в поровом пространстве, что, как было показано выше, оказывает решающее влияние на процесс вытеснения нефти водой, на значения относительных проницаемостей для нефти и воды и т.д.

Ниже приведены результаты опытов по изучению влияния горячей экстракции на УЭС и другие физические и коллекторские характеристики глинистых песчаников из продуктивных пластов нижнемеловых и юрских отложений Восточного Ставрополья. На достаточно большой выборке образцов пород были определены значения величин $K_{п}$, $K_{пр}$, $K_{о\,в}$, $P_{п}$ и $P_{н}$ до и после горячей экстракции.

Рассмотрим, какова тенденция изменения этих величин после экстракции, т.е. после удаления углеводородов, находящихся до экстракции в связанном состоянии. Поверхность такой естественной нефтесодержащей породы характеризуется, вероятнее всего, смешанной смачиваемостью, при которой часть поверхности преимущественно смачивается нефтью, а остальная часть – водой. При заполнении неэкстрагированного образца рассолом с целью определения основных подсчетных параметров – остаточной водонасыщенности и пористости, а также параметров $P_{п}$ и $P_{н}$, вода взаимодействует только с гидрофильными участками, связываясь с поверхностью на значительно меньшей площади по сравнению с полностью гидрофильной поверхностью. В то же время объем воды, который контактирует с гидрофобной поверхностью, остается свободным и его можно удалить из порового пространства при центрифугировании.

При заполнении водой экстрагированого образца, у которого связанные углеводороды в основном удалены, молекулы воды получают возможность взаимодействовать со всей поверхностью, в результате чего количество остаточной водонасыщенности должно увеличиваться.

Опыты подтвердили наличие именно такой тенденции в изменении величины $K_{о\,в}$. Образцы нефтесодержащих песчаников показали, что $K_{овдэ} < K_{овпэ}$, разница $\Delta K_{о\,в} = 3{,}4–10{,}9$ %, составляя в среднем 7,8 %. Следовательно, на 7,8 % допускается завышение абсолютного значения величины $K_{о\,в}$ после экстракции, т.е. на эту величину уменьшается величина начальной нефтенасыщенности ($K_{овдэ}$ и $K_{овпэ}$ – величины остаточной водонасыщенности до и после экстракции).

Образцы, отобранные из заведомо водонасыщенных интервалов, не содержали связанной нефти, что и подтвердилось: образцы с $K_{овдэ} \geq K_{овпэ}$. Отклонения в «обратную» сторону ($K_{овдэ} \leq K_{овпэ}$) объясняются неконтролируемым изменением физико-химического состояния поверхности в процессе экстракции и укладываются в пределы ошибки опыта (1,6 %).

Пористость большинства образцов также показала некоторое увеличение $K_{п}$ после экстракции: $\Delta K_{п} = 0{,}2–3{,}3$ %, составляя в среднем 1 %

Проницаемость пород после экстракции во всех без исключения случаях оказалась значительно выше проницаемости этих образцов до экстракции ($\Delta K_{пр}$ = 1,6–32,4 %, составляя в среднем 8,7 %).

Значительным изменениям подверглась величина УЭС: величина $P_п$ после экстракции оказалась меньшей, чем до экстракции; разница составляла в среднем $\Delta P_п$ = 11,8 %. Ощутимое различие отмечается и для величины $P_н$ (рис. V.5). Это различие возрастает по мере улучшения коллекторских свойств. Таким образом, увеличение параметра $P_н$ на экстрагированных образцах по сравнению с неэкстрагированными приводит к увеличению показателя насыщенности нефтью, что не всегда соответствует действительности.

Проведенные опыты подтвердили уже существующее мнение многих исследователей, что горячая экстракция образцов пород спиртобензольной смесью в порядке подготовки пород к петрофизическим исследованиям с целью обоснования подсчетных параметров не всегда полезна и необходима. В большинстве случаев процесс горячей экстракции изменяет естественное физико-химическое состояние поверхности, а оно играет основную роль в механизме взаимодействия системы порода – вода – нефть, а также в распределении пластовых жидкостей в поровом пространстве. Естественная или близкая к ней характеристика смачиваемости поверхности достигается в большей мере на неэкстрагированном образце породы, чем на экстрагированном. Поэтому определение величины $K_{ов}$, пористости, измерение УЭС водонасыщенного образца и образца с остаточной водонасыщенностью целесообразнее производить на неэкстрагированной породе.

Распространенное мнение о том, что экстракция породы необходима для очистки от загрязнения поверхности в процессе бурения и подъема керна не представляется убедительным. Тем более, что для исследований породы в лабораторных условиях образцы выпиливаются из срединной части керна с помощью чистой воды.

Однако это только частное мнение, основанное на недостаточно обширном и всестороннем комплексе исследований этой очень трудной проблемы.

В качестве заключения приходится, к сожалению, сделать следующие выводы:

– в связи с трудностями воспроизведения пластовой смачиваемости лабораторные исследования УЭС с целью уточнения параметра n становятся бессмысленными, вследствие неоднозначности получаемых результатов. Необходимы дальнейшие поиски путей сохранения пластовой смачиваемости в процессе бурения и отбора керна;

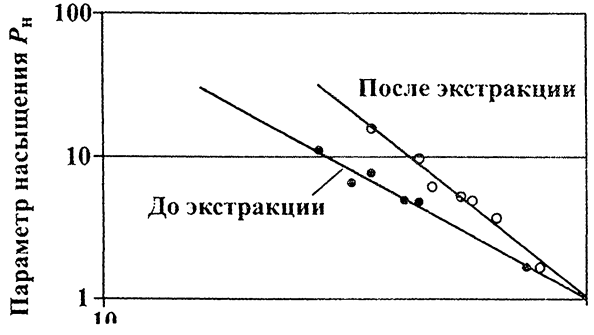


Рис. V.5. Влияние экстракции образцов нефтесодержащих –

– рекомендации по исключению горячей экстракции пород необходимо считать преждевременными до тех пор, пока повсеместно не будет доказан вред, наносимый этой процедурой при обосновании подсчетных параметров.

Вместе с тем очевидно, что необходимо искать пути разрешения ситуации, при которой почти невозможно по электрокаротажу выделять нефтенасыщенные интервалы. Такие ситуации возникают в случае:

1) маломощных пластов, ограниченных пропластками с высоким сопротивлением, в которых трудно определить действительное сопротивление нетронутой зоны;

2) пластов, характеризующихся таким сильным проникновением фильтрата бурового раствора, что сопротивление нетронутой зоны определить невозможно;

3) очень глинистых отложений, в которых УЭС выше, чем УЭС в продуктивных отложениях;

4) отложений с высокой водонасыщенностью и т.д.

В таких ситуациях необходимо воспользоваться единственным положительным результатом опытных данных – возможностью изменить смачиваемость поверхности породы в пластовых условиях в благоприятную сторону. В связи с тем, что гидрофобные образцы имеют УЭС более высокое, чем гидрофильные, можно подобрать реагент, который усилит гидрофобность и поможет обнаружить нефть.

Суть воздействия такой добавки в буровой раствор состоит в том, что смачиваемость поверхности в зоне проникновения может быть изменена без изменения проводимости начальной воды или насыщенности нефтью, т.е. пласты, которые после обработки показывают значительное увеличение сопротивления, содержат нефть; те же пласты, которые не показали увеличения сопротивления, содержат только воду. В работе [554] показано, что образцы, содержавшие остаточную нефть, показали значительное увеличение УЭС после контакта их с octadecyl amine acetat: катионное ПАВ, смесь солей уксусной кислоты и жирных аминов. Этот реагент улучшает смачиваемость поверхности только нефтью. Повышение УЭС свидетельствует о перераспределении жидкостей в пределах поры: в первоначально гидрофильной системе, когда тонкая пленка воды отделяет глобулу нефти от твердой поверхности, ионы добавленного реагента адсорбируются на поверхности капилляров, делая их гидрофобными. Капля нефти, ранее изолированная от твердой поверхности, сейчас взаимодействует с ней и приобретает таким образом возможность двигаться в новое равновесное состояние в соответствии с новыми условиями смачивания. Это новое положение капель нефти может резко ограничить движение электрического тока в капиллярах, в результате УЭС значительно увеличивается. Промышленные испытания подтвердили эффективность этого метода.

Следует отметить, что и в отечественной практике стали достаточно широко применять способ инверсии смачиваемости поверхности горной породы от гидрофильной до гидрофобной. Так, в работе [243] был применен гидрофобизатор «ТАТНО-2002» с целью блокирования негативного действия капиллярно-концевого эффекта, способствующего высокой обводненности продукции добывающих скважин. В основе применения гидрофобизатора лежит физическая адсорбция поверхностно-активного вещества гидрофобизатора на границе раздела фаз жидкость – твердое тело с образованием гидрофобной молекулярной пленки, изменяющей смачиваемость гидрофильной породы.

Глава 2
ИЗУЧЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛОВ ПОЛЯРИЗАЦИИ НА ОБРАЗЦАХ ГОРНЫХ ПОРОД

§ 1. ПОЛЯРИЗАЦИЯ ГОРНЫХ ПОРОД

Поляризация – это смещение (или поворот) внутренних связанных зарядов породы при наложении на них внешнего низко- или высокочастотного электромагнитного поля и возникновение вследствие такого воздействия электрических полей, противоположно направленных и меньших приложенного.

Горная порода имеет свойство поляризоваться при прохождении электрического тока, что объясняется существованием различных по своей природе электрохимических явлений, связанных наличием в породе электронной и ионной проводимостей.

Известно, что по величине электропроводности все вещества в природе делятся на проводники, полупроводники и диэлектрики. Свободным носителем электрического тока может быть лишь электрон, удаленный от ядра атома на достаточно большое расстояние и находящийся в зоне проводимости. Для того, чтобы электрон мог попасть в эту зону, необходимо некоторое энергетическое воздействие на него. Величина такого воздействия зависит от ширины так называемой запрещенной зоны, отделяющей валентную зону обращения электронов от зоны проводимости. У проводников (металлов) запрещенная зона отсутствует.

У полупроводников запрещенная зона имеет определенную ширину $1{,}6\cdot10^{-20}$–$2\cdot10^{-19}$ Дж, т.е. это количество энергии, которую необходимо затратить электрону, чтобы перейти в зону проводимости. У диэлектриков запрещенная зона имеет ширину, чаще всего превышающую работу, которая требуется для отрыва иона от кристаллической решетки (до $13\cdot10^{-19}$ Дж и более) [386]. Поэтому проводимость металлов и полупроводников является электронной, а проводимость диэлектриков – ионной.

Горные породы в большинстве случаев входят в группу полупроводников и характеризуются свойствами как диэлектриков, так и проводников. При воздействии на породу электрическим током в ней происходит смещение внутренних зарядов, в результате чего на поверхности появляются неуравновешенные заряды, создающие свое электрическое поле, которое направлено противоположно приложенному извне и ослабляет последнее. *Возникшее поле – это поле поляризации.*

В зависимости от механизма поляризации и типа частиц, участвующих в поляризации, различают четыре основных вида поляризации: электронную, ионную, дипольную ориентационную и макроструктурную.

– *Электронная* поляризация возникает в атомах при частоте $f = 10^{14}$ Гц в результате смещения электронных орбит относительно положительно заряженных ядер – очень быстрый вид поляризации ($t = 10^{-15}$ с).

– *Ионная* (атомная) поляризация образуется за счет смещения в электрическом поле ионов кристаллических решеток. При этом под воздействием электрического поля положительные и отрицательные ионы сдвигаются – более медленный вид поляризации (возникает при $f = 10^{12}$ Гц; $t = 10^{-12}$–10^{-14} с).

– *Дипольная* ориентационная поляризация наблюдается при наличии в по-

родах ионов с полярными связями (возникает при $f = 10^7–10^{10}$ Гц; $t = 10^{-7}–10^{-10}$ с).

– *Макроструктурная* (объемная) поляризация возникает в многофазной системе, состоящей из кристаллов, обладающих различными электрическими свойствами, и пустот, заполненных жидкостью и газом.

Макроструктурная поляризация присуща горным породам: при внесении породы в электрическое поле свободные ионы и электроны, содержащиеся в проводниках и полупроводниках, начинают перемещаться в пределах каждого типа включения. При этом каждое включение приобретает свой дипольный момент и ведет себя подобно большой молекуле. Фактически эта поляризация обусловлена электрическим или ионным током проводимости, но ограничена пределами каждого включения.

Наглядно это явление можно представить распределением зарядов в ограниченном элементе породы (рис. V.6). В связи с тем, что передвижение зарядов ограничено размерами включения, суммарный (объемный) результат поляризации оказывается более медленным ($t = 10^{-6}–10^{-8}$ с), так как сравним с частотой применяемых на практике электромагнитных полей. Эти виды поляризации называются релаксационными (медленными).

Поляризация количественно оценивается величиной вектора поляризации $\bar{P}$, который равен суммарному дипольному моменту единицы объема диэлектрика. Вектор поляризации связан с вектором $Д$ электрического смещения и напряженностью E внешнего поля в диэлектрике следующим соотношением [238]:

$$Д = \varepsilon_0 \cdot E + 4\pi \cdot \bar{P} = E(\varepsilon_0 + 4\pi + \varkappa) = \varepsilon' \cdot E, \qquad (V.33)$$

и

$$\varkappa = \bar{P}/E, \qquad (V.34)$$

где $\varkappa$ – поляризуемость диэлектрика; ε – диэлектрическая проницаемость; ε_0 – диэлектрическая проницаемость в вакууме, равная 1.

Таким образом:

$Д = \varepsilon' \cdot E$ – вектор электрического смещения для диэлектрика;

$Д = \varepsilon_0 \cdot E_0$ – вектор электрического смещения для вакуума.

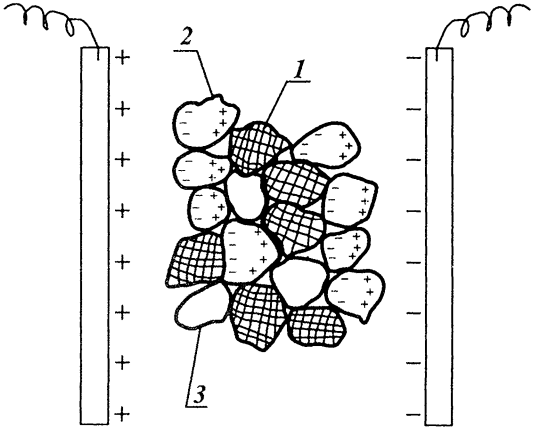


Рис. V.6. Характер распределения зарядов в пределах каждого включения:
1 – диэлектрик; *2* – проводник; *3* – пора

В связи с тем, что величины $\bar{p}$, $Д$ и E взаимосвязаны и взаимообусловлены, определение диэлектрической проницаемости пород в лабораторных условиях может оказать существенную помощь в интерпретации соответствующих материалов ГИС.

Интерес к изучению реакции горных пород на прохождение через них электрического тока в лабораторных условиях в нашей стране был наиболее активным в 1940–1970-е годы. В настоящее же время ни одна петрофизическая служба не проводит полный комплекс исследований поляризационных свойств пород.

Геофизические методы электрокаротажа, используемые в нефтегазовых скважинах, классифицируются по генезису изучаемого электромагнитного поля и по частоте.

I. Методы естественного электрического поля.

1. Методы постоянного тока:

– методы потенциалов собственной поляризации (СП) (модификации метода СП: градиента СП, селектированных зондов СП, специальных зондов СП и др.)

2. Методы квазипостоянного и переменного тока (или методы магнитотеллурических токов (для нефтегазовых скважин не разработаны).

II. Методы искусственного электромагнитного поля.

1. Методы постоянного тока:

– методы кажущегося сопротивления (КС) (модификации метода КС; метод бокового электрического зондирования; метод микрозондирования; резистивиметрия и др.);

– методы потенциалов вызванной поляризации (ВП) (f = 0–100 Гц).

2. Методы переменного тока:

– индукционные (низко- и высокочастотные);

– диэлектрические (высокочастотные);

– радиочастотные (f = 1–10 МГц) (метод ядерно-магнитного резонанса, метод радиоволнового просвечивания).

В качестве петрофизического обеспечения геофизических методов в лабораторных условиях определяют на образцах горных пород:

– естественную электрохимическую активность;

– вызванную электрохимическую активность;

– характер распространения в породах высокочастотных электромагнитных полей (диэлектрическую проницаемость);

– характер резонансного поглощения породой радиочастотной электромагнитной энергии импульсов.

На поверхностях раздела в системе «скважина – порода» и между пластами различных литологических типов вследствие проникновения пресного фильтрата бурового раствора в пласт и под действием электрического поля происходит изменение электрохимической обстановки, начинаются процессы активного физико-химического взаимодействия между породой и изменившейся окружающей водной средой:

1) диффузия ионов солей и их адсорбция на твердой поверхности;

2) окислительно-восстановительные реакции;

3) появление электрического поля, возникающего при течении водных растворов в поровом пространстве.

Способность горных пород поляризоваться под действием физико-химических процессов, таких как диффузия солей, адсорбция ионов, называется **естественной** электрохимической активностью. В лабораторных условиях на

образцах керна определяют возникающие вследствие протекания упомянутых процессов соответствующие потенциалы собственной поляризации: диффузионно-адсорбционный ($U_{да}$), окислительно-восстановительный ($U_{ов}$) и фильтрационный ($U_{ф}$) потенциалы.

Потенциалы вызванной поляризации связаны с физико-химическими процессами, протекающими в породах в результате действия внешнего электрического тока на поверхности раздела твердой и жидкой фаз.

Способность горной породы создавать вторичные электрические заряды (после поляризации под действием внешнего электрического поля) называется **вызванной** электрохимической активностью или поляризуемостью пород. В лаборатории определяют потенциал вызванной поляризации, происхождение которого связано с электрохимическими и электрокинетическими свойствами пористой среды, содержащей электролит.

Таким образом, полный комплекс петрофизического обеспечения электрических геофизических методов исследования скважин, помимо измерения удельного электрического сопротивления, включает в себя определение следующих параметров на образце горной породы: диффузионно-адсорбционного, окислительно-восстановительного, вызванного и фильтрационного потенциалов, диэлектрической проницаемости и ядерно-магнитного резонанса.

§ 2. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ ГОРНЫХ ПОРОД

ФИЗИЧЕСКАЯ СУЩНОСТЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ

Диэлектрическая проницаемость (ДП) относится к электромагнитным свойствам горных пород и определяет характер распространения в них высокочастотных электромагнитных полей.

Из соотношений (5.33) и (5.34) видно, что ДП является свойством среды, показывающим, во сколько раз уменьшилась напряженность электрического поля в диэлектрике по отношению к напряженности в вакууме.

Отношение $\varepsilon'/\varepsilon_0 = \varepsilon$ называется относительной диэлектрической проницаемостью и численно равна диэлектрической проницаемости ε' в диэлектрике. На рис. V.7, *а*, *б* приведена параллельная эквивалентная схема замещения конденсатора с диэлектрическими потерями (*а*) и векторная диаграмма токов и напряжений (*б*).

Понятие диэлектрической проницаемости имеет смысл только для плохо проводящих пород. Плохо проводящая горная порода, находящаяся в переменном электрическом поле, характеризуется еще одним параметром – углом диэлектрических потерь δ. Это угол, дополняющий до 90° угол сдвига фаз между полным переменным током, проходящим через конденсатор, заполненный диэлектриком, и напряжением между обкладками конденсатора. В результате различных типов поляризации по направлению поля ориентируется известное число «диполей», при этом величина поляризации P такой породы равна суммарному дипольному моменту единицы ее объема:

$$P = \overline{N \cdot \mu}, \qquad \text{(V.35)}$$

где N – число элементарных дипольных моментов μ в единице объема породы.

Но величина $\mu = \alpha E'$, где E' – напряженность внешнего электрического поля; α – суммарный коэффициент поляризуемости данной породы.

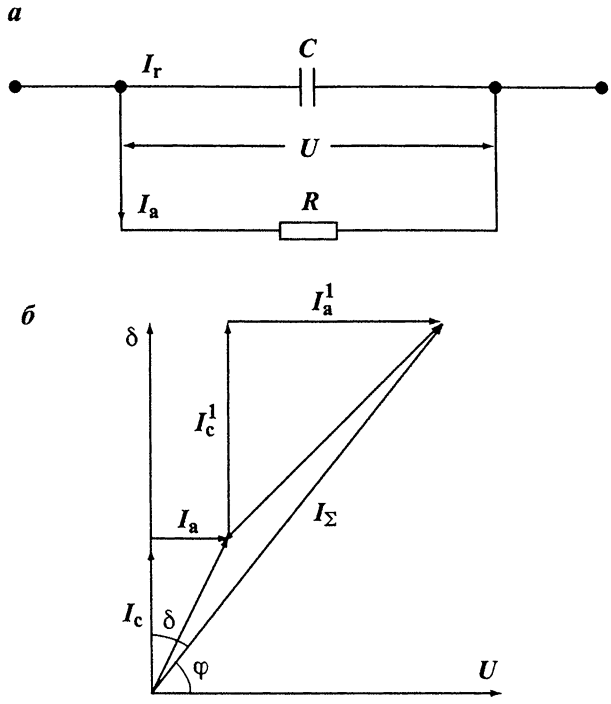


Рис. V.7. Параллельная эквивалентная схема замещения конденсатора с диэлектрическими потерями (*а*) и векторная диаграмма токов и напряжений (*б*)

Отсюда:

$$P = N \cdot \alpha \cdot E'. \qquad \text{(V.36)}$$

Поскольку

$$P = \frac{(\varepsilon - \varepsilon_0) \cdot E}{4\pi} = \frac{(\varepsilon - 1) \cdot \varepsilon_0 \cdot E}{4\pi}, \qquad \text{(V.37)}$$

то диэлектрическая проницаемость диэлектрика (породы) определяется числом элементарных поляризующихся частиц в единице его объема и их полной поляризуемостью α. Но α зависит от частоты поляризующего переменного поля, следовательно, и величина ДП зависит от частоты этого поля и является комплексным параметром:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - j \cdot \varepsilon''(\omega) \qquad \text{(V.38)}$$

Запись этого параметра в таком виде показывает, что вектор $Д$ электрического смещения имеет две составляющие: одну $\varepsilon'(\omega)E$, совпадающую по фазе с вектором E, и вторую $\varepsilon''(\omega)E$, отстающую от E по фазе на $\pi/2$ [238]. Возникающие в этом случае потери электрической энергии или диэлектрические потери, характеризуются углом δ потерь, для которого $\operatorname{tg}\delta = \varepsilon''/\varepsilon'$.

Физическая сущность угла диэлектрических потерь δ представляется более очевидной из следующих соображений. Полный ток $I_Σ$ в реальном диэлектрике (породе) является векторной суммой следующих видов токов: (см. рис. V.7), емкостного I_c (тока смещения), тока проводимости $I_а$ и тока, обусловленного

релаксационными видами поляризации $I_г$ который в свою очередь также состоит из емкостного $I'_с$ и активного $I'_а$ токов.

Поэтому тангенс угла δ может быть записан как отношение суммы активных составляющих тока к сумме его реактивных составляющих [386]:

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{I_а + I'_а}{I_с + I'_с}. \qquad (V.39)$$

При параллельной схеме замещения образца и частоте электрического поля ω эту формулу можно записать в виде

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{1}{2\pi \cdot \omega \cdot C \cdot R_а}, \qquad (V.40)$$

где C и $R_а$ – емкость и активное сопротивление образца.

Параметр tg δ определяет количество электрической энергии, которая превращается в горной породе в тепловую.

Тангенс угла диэлектрических потерь для большинства пород при частоте поля около 1 МГц изменяется в пределах от 0,002 до 0,1.

Установлено [386], что при изучении величины ε горных пород можно использовать значения ДП при частоте электрического поля $\omega \geq 10^{14}$ Гц. Было также показано, что с увеличением частоты электрического поля диэлектрическая проницаемость снижается в большей степени у горных пород с большими значениями ε. Именно вследствие этого происходит сужение пределов изменения диэлектрической проницаемости пород в области высоких частот. При частотах выше 50 МГц большая часть пород имеет $5 \leq \varepsilon \leq 10$.

Диэлектрическая проницаемость минералов при небольших частотах обычно изменяется в пределах от 3 до 25. Наименьшее значение ε = 4÷5 имеют минералы, обладающие лишь электронной поляризацией (кварц, сера и др.). У минералов, у которых к электронной поляризации добавляется еще и ионная, диэлектрическая проницаемость увеличивается.

Замечено также, что у минералов с дипольной ориентационной поляризацией значения диэлектрической проницаемости еще больше. Этим объясняется высокая ДП воды (ε = 81), льда (ε = 73) и т.д.

Величина ДП минералов в значительной степени определяется параметрами их катиона и аниона: ионным радиусом и поляризуемостью. Так, минералы с высокой ДП относятся к классу сульфидов и оксидов, что обусловлено большим ионным радиусом их анионов (пирит 33,7–81; рутил 80–173 и т.д.).

Диэлектрическая проницаемость большинства силикатов изменяется в диапазоне 6–7. У силикатов, в составе которых преобладают катионы Ca^{2+} и $Fe^{2+,3+}$, она выше и составляет ~ 10.

На величину ε минералов кроме состава заметное влияние оказывает адсорбированная в них влага: отмечена сильная дисперсия, особенно в области невысоких частот электрического поля (10–10^5 Гц).

Диэлектрическая проницаемость сухих горных пород в случае значительного различия ДП составляющих компонентов может быть рассчитана по формуле Оделевского. Для двухкомпонентной смеси (диэлектрическая проницаемость $\varepsilon_{см}$) эта формула имеет вид [122, 123]:

$$\varepsilon_{см} = B + \sqrt{B^2 + \frac{\varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2}{2}}, \qquad (V.41)$$

где

$$B=(3k_1-1)\cdot\varepsilon_1+\frac{(3k_2-1)\cdot\varepsilon_2}{4}.$$

Здесь k_1 и k_2 – объемные содержания компонент с диэлектрическими проницаемостями ε_1 и ε_2.

Горные породы в их естественном залегании обладают пористостью и могут быть нефтегазонасыщенными. Поэтому величина ДП является функцией не только минерального состава твердой фазы, но, и в большей степени, объема пустотного пространства, концентрации и состава порового раствора, а также структурного фактора. Увеличение концентрации электролита также способствует увеличению диэлектрической проницаемости породы. Присутствие углеводородов в жидкой фазе уменьшает величину ε.

В связи с тем, что минералы, составляющие твердую фазу с высокой диэлектрической проницаемостью, присутствуют в горной породе в очень малых количествах, величина ε в основном определяется их пористостью и находится в прямой зависимости от глинистости. Факт резкого различия ДП по величине для воды, газа и нефти используется при исследовании разрезов нефтяных скважин с целью разделения коллекторов по характеру их насыщенности.

Диэлектрическую проницаемость полностью водонасыщенной породы $\varepsilon_{вп}$ выражают следующей приближенной формулой [158]:

$$\varepsilon_{вп}=\varepsilon_в\cdot K_п+\varepsilon_{ск}\cdot(1-K_п), \qquad (V.42)$$

где $\varepsilon_{ск}$ и $\varepsilon_{вп}$ – диэлектрические проницаемости минеральной части скелета и водонасыщенной породы; $\varepsilon_в$ – диэлектрическая проницаемость воды в порах породы.

Однако лучшее приближение к экспериментальным данным обеспечивает следующая эмпирическая формула:

$$\varepsilon_{вп}=\varepsilon_в\cdot K_п^m+\varepsilon_{ск}\cdot(1-K_п^m), \qquad (V.43)$$

где значения $m = 1\div2$ подбирают, «добиваясь наилучшего совпадения расчетной зависимости $\varepsilon_{вп} = f(K_п)$ с результатами определения $\varepsilon_{вп}$ и $K_п$ на исследуемой коллекции образцов» [158]. Хорошее совпадение с данными эксперимента установлено для расчетных зависимостей $\varepsilon_{вп} = f(K_п)$, полученных по формуле

$$\varepsilon_{вп}=a+\sqrt{a^2+\frac{\varepsilon_{ск}\cdot\varepsilon_в}{2}}, \qquad (V.44)$$

где

$$a=\frac{(2-3K_п)\cdot\varepsilon_{ск}+(3K_п-1)\cdot\varepsilon_в}{4}.$$

Формула (5.44) получена в результате решения уравнения Оделевского [330], которое связывает диэлектрическую проницаемость $\varepsilon_{см}/K_i$ многокомпонентной системы со значениями ε_i и объемным содержанием K_i этих компонентов и при отсутствии их взаимодействия

$$\sum_{i=1}^{n}\left[\frac{\varepsilon_i-\varepsilon_{см}}{\varepsilon_i+2\varepsilon_{см}}\right]\cdot K_i=0. \qquad (V.45)$$

Полученные расчетным и экспериментальным путем зависимости $\varepsilon_{вп}$ =

$= f(K_п)$ показали, что по мере увеличения $K_п$ значение $\varepsilon_{вп}$ повышается. При $K_п = 0$ величина $\varepsilon_п = \varepsilon_{ск}$.

В связи с тем, что ДП основных породообразующих минералов как для терригенного, так и для карбонатного разреза меняется в узких пределах, влияние минерального состава скелета на величину $\varepsilon_{вп}$ незначительно. Однако глинистость оказывает существенное влияние на характер зависимости $\varepsilon_{вп} = f(K_п)$, так как обеспечивает дополнительную поляризацию: значение $\varepsilon_{ск}$ глин может равняться 25, что в 4–5 раз выше кварца и полевых шпатов.

Увеличению $\varepsilon_{ск}$ глин и глинистых пород способствует также структурная поляризация двойного слоя, образующегося на поверхности глинистых частиц.

Влияние глинистости на $\varepsilon_{гл\,п}$ глинистой породы можно установить расчетным путем с помощью уравнения [157]

$$\varepsilon_{гл\,п} = \varepsilon_{ск} \cdot (1 - K_п - K_{гл}) + \varepsilon_{гл} \cdot K_{гл} + \varepsilon_в \cdot K_п \cdot (1 - K_{в\,св}) + \varepsilon_{в\,св} \cdot K_{в\,св} \cdot K_п. \qquad (V.46)$$

Особый интерес представляет изучение влияния частичного водонасыщения пород, т.е. нефтегазовых коллекторов на величину $\varepsilon_{нп}$. Если уравнения (V.42) и (V.43) дополним слагаемым, соответствующим нефтегазонасыщению доли порового пространства, то получим:

$$\varepsilon_{н\,п} = \varepsilon_{ск} \cdot (1 - K_п) + \varepsilon_в \cdot K_п \cdot K_в + \varepsilon_{нг} \cdot (1 - K_в) \qquad (V.47)$$

или

$$\varepsilon_{н\,п} = \varepsilon_{ск} \cdot (1 - K_п^m) + \varepsilon_в \cdot K_п^m \cdot K_в^m + \varepsilon_{нг} \cdot (1 - K_в^m), \qquad (V.48)$$

где $K_в$ – водонасыщенность, %; $\varepsilon_{нг}$ – диэлектрическая проницаемость нефти (газа) в пластовых условиях.

Заменив произведение $K_п\,K_в = W_в$, получим:

$$\varepsilon_{н\,п} = \varepsilon_{ск} \cdot (1 - K_п) + \varepsilon_в \cdot W_в + \varepsilon_{нг} \cdot (K_п - W_в). \qquad (V.49)$$

Используя (V.45), можно получить:

$$\frac{\varepsilon_{ск} - \varepsilon_{н\,п}}{\varepsilon_{ск} + 2\varepsilon_{н\,п}} \cdot (1 - K_н) + \frac{\varepsilon_в - \varepsilon_{н\,п}}{\varepsilon_в + 2\varepsilon_{н\,п}} \cdot W_в + \frac{\varepsilon_{нг} - \varepsilon_{н\,п}}{\varepsilon_{нг} + 2\varepsilon_{н\,п}} \cdot (K_п - W_в) = 0. \qquad (V.50)$$

Решая эти уравнения относительно $\varepsilon_{нп}$, получают формулы для расчета зависимостей $\varepsilon_{н\,п} = f(K_п)$ при различных значениях $K_в$, или $\varepsilon_{н\,п} = f(W_в)$.

Практическая ценность уравнений (V.47), (V.48), (V.49) состоит в следующем. Если имеется корреляционная связь между остаточной водонасыщенностью $K_{ов}$ образцов пород и пористостью $K_п$, то, введя параметр относительного водонасыщения $K_в$ и используя одно из уравнений, можно рассчитать семейство графиков $\varepsilon_{н\,п} = f(K_п)$ для различных значений $K_в = \text{const}$, задаваясь значениями констант $\varepsilon_{н\,г}$ и $\varepsilon_в$, которые должны быть известны для данного региона.

В качестве примера в работе [158] приведена такая палетка, с помощью которой можно отделить коллектор от неколлектора для терригенных пород. На палетке приведены зависимости:

1) $\varepsilon_{в\,п} = f(K_п)$ для $K_{ср\,в} = 1$;

2) $\varepsilon_{н\,п} = f(K_п)$ для $K_{ср\,в} = 0$, т.е. для предельного нефтегазонасыщенных коллекторов. Замечено, что в этом случае наблюдается слабое уменьшение $\varepsilon_{н\,п}$ с ростом $K_п$, так как $\varepsilon_{н\,г}$ обычно не превышает 2,5 и, следовательно, меньше $\varepsilon_{ск}$;

3) с ростом $K_{п}^{ср}$ при фиксированной пористости $K_{п}$ = const величина $\varepsilon_{н\,п}$ растет пропорционально объемной влажности породы $W_{в}$.

Полученные семейства графиков $\varepsilon_{н\,п} = f(K_{п})$ для различных $K_{в}$ = const рекомендуется использовать для оценки характера насыщения коллекторов нефти и газа при интерпретации диаграмм диэлектрического метода, если достаточно надежно установлено граничное значение $K_{в\,гр}$, по результатам исследования зависимости фазовой проницаемости от водонасыщенности.

Следует, к сожалению, отметить, что изучение диэлектрической проницаемости образцов горных пород не является пока что общепринятым и не нашло широкого применения в практике рядовых петрофизических лабораторий. Такое положение объясняется тем, что фактически разработана только теоретическая часть этого вопроса, а круг исследователей, разрабатывающих методическую сторону измерения ДП, оказался достаточно узким [158, 238, 386, 584].

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ НА ОБРАЗЦАХ ГОРНЫХ ПОРОД

Определение диэлектрической проницаемости образцов горных пород производят путем измерения емкости конденсатора, между обкладками которого размещают исследуемый образец. Тогда:

$$\varepsilon = C/C_0, \tag{V.51}$$

где C – емкость конденсатора с породой; C_0 – емкость конденсатора в вакууме.

Способы измерения величин ε и $\mathrm{tg}\delta$ зависят от частоты, при которой определяют эти параметры.

Определение ДП при частоте до 10 Гц

Для измерения ε^{*} регистрируется зарядный ток конденсатора. Для этого конденсатор с породой в течение некоторого времени находится под напряжением U, приобретая заряд, равный

$$q = \int_{0}^{\infty} I \cdot dt, \tag{V.52}$$

который измеряется при разрядке конденсатора баллистическим гальванометром. Тогда емкость конденсатора рассчитывается по формуле

$$C = \frac{q}{U}. \tag{V.53}$$

Определение ДП при более высокой частоте тока (до 10^7 Гц)

При высокой частоте тока до 10^7 Гц величины ε и $\mathrm{tg}\delta$ определяют, применяя различные мостовые схемы, типа схемы на рис. V.8. Мост находится в равновесии при условии

$$Z_1^{*} \cdot Z_3^{*} = Z_2^{*} \cdot Z_4^{*}, \tag{V.54}$$

и

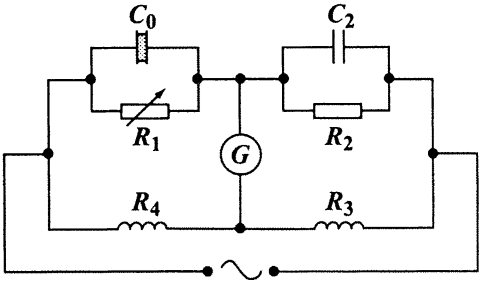


Рис. V.8. Типичная мостовая схема

$$\varphi_1 + \varphi_3 = \varphi_2 + \varphi_4 , \qquad (V.55)$$

где Z_i^* – полное сопротивление плеча; φ_i – сдвиг фаз в плече (i = 1, 2, 3, 4).

Для приведенной схемы справедливо соотношение

$$\left[\frac{1}{R_1} + j \cdot \omega \cdot \left(\varepsilon' - j \cdot \varepsilon''\right) \cdot C_0\right] \cdot R_4 = \left[\frac{1}{R_2} + j \cdot \omega \cdot C_2\right] \cdot R_3, \qquad (V.56)$$

где $j \cdot \omega \cdot (\varepsilon' - j \cdot \varepsilon'') \cdot C_0$ – полная комплексная проводимость породы.

Если исходить из того, что комплексные числа равны при условии равенства их действительной и мнимой частей, то из (V.94) получается:

$$\varepsilon' = \frac{R_3 \cdot C_2}{R_4 \cdot C_0} \text{ и } \varepsilon'' = \frac{1}{\omega \cdot C_0} \cdot \left(\frac{R_3}{R_2 \cdot R_4} - \frac{1}{R_1}\right). \qquad (V.57)$$

Изменяя C_2 и R_1 мост балансируется.

Определение ДП способом трансформаторного моста

Наиболее четко способ определения ДП изложен в работе [74]. Применена схема моста с индуктивно связанными плечами и конденсатора с образцом (рис. V.9). В качестве конденсатора используются плоские дисковые пластины, изготовленные из материалов, химически инертных к веществу породы (платина, нержавеющая сталь, посеребренные электроды и т.д.)

Конденсатор с породой – одно из основных плеч моста с комплексным со-

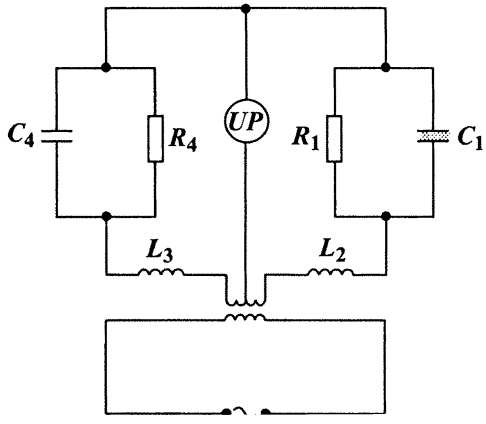


Рис. V.9. Принципиальная схема трансформаторного моста с индуктивно связанными плечами и конденсатора с образцом

противлением $Z_1 = R_1 + j\omega C_1$. Вторым основным плечом является комплексное сопротивление Z_4, состоящее из параллельно включенных сопротивления и емкости C_4. Плечом Z_4 мост уравновешивается по модулю и фазе. Равные активные сопротивления $Z_2 = R_2$ и $Z_3 = R_3$ являются вспомогательными плечами моста, индуктивно связаны с первичной обмоткой трансформатора. Равновесие мостовой схемы устанавливается электронным вольтметром, играющим роль индикатора равновесия (ИР).

В момент равновесия схемы искомая емкость $C_1 = C_4$, а $R_1 = R_4$. При этом емкость C_1 обусловлена не только диэлектрической поляризацией породы, но и накоплением заряда в приэлектродном слое. В связи с этим величина C_1 тем больше будет отличаться от емкости C образца, чем меньше частота тока, проходящего через образец.

Точно также сопротивление R_1 представляет собой сопротивление, вызванное наличием приэлектродных зарядов в образце и электрохимическими процессами на поверхности электродов.

При определении ДП в скважинных условиях применяется кажущееся значение $\varepsilon_к$ относительной ДП – относительная ДП однородного непроводящего пространства, в котором показания приборов одинаковы с показаниями приборов в изучаемом пространстве, но неоднородным по диэлектрическим свойствам [120].

Применительно к лабораторным условиям:

$$\varepsilon_к = C_1 / C_0, \qquad \text{(V.58)}$$

где C_0 – емкость конденсатора в вакууме с учетом его краевой емкости.

Способ измерения ДП с помощью двухэлектродных конденсаторов [74]

На рис. V.9 показана принципиальная схема моста с индуктивно связанными плечами и конденсатором с образцом породы. Этот способ отличается от вышеописанных тем, что могут быть применены следующие конденсаторы: измерительный (*а*), плоский дисковый (*б*) и плоский (*в*) (рис. V.10).

Для этих конденсаторов справедливы соотношения:

$$C_1 = C_5 + \frac{\varepsilon_к \cdot C_1' \cdot C_6}{C_6 + C_1' \cdot \varepsilon_к} \quad \text{и} \quad C_0 = C_5' + \frac{C_0' \cdot C_6'}{C_6' + C_0'}, \qquad \text{(V.59)}$$

где C_1, C_5 и C_6 – емкости: активная (рабочая), паразитная, обусловленная полями рассеяния (т.е. краевыми полями конденсатора) и емкостью между подводящими проводами, и паразитная, учитывающая емкости зазоров между образцом и обкладками конденсатора, соответственно. Обе паразитные емкости (C_5

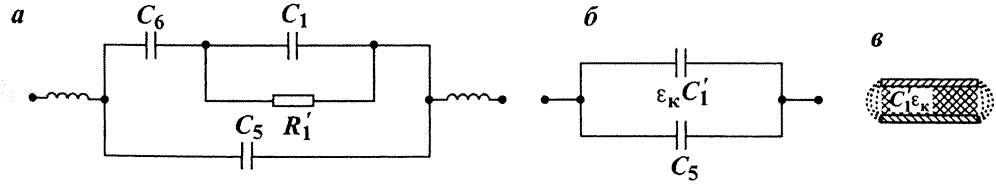


Рис. V.10. Виды различных схем конденсаторов

и C_6) зависят от конструкции и размеров конденсатора; величины C_0', C_5' и C_6' – активные и паразитные емкости после удаления из конденсатора образца.

При измерении ДП образца необходимо обратить внимание на выполнение следующих условий. Если расстояние между пластинами конденсатора мало по сравнению с диаметром электродов, что характерно для плоского дискового конденсатора, то при $C_1 \geq C_5$ изменение C_5 будет небольшим при внесении образца толщиной 1–6 мм и $\varepsilon < 20$. При электродах, плотно прижатых к образцу, $C_6 = \infty$. В этих условиях эквивалентная схема конденсатора преобразуется к виду, показанному на рис. V.10, *а*. Влияние распределения полей существенно уменьшается, если исследуемый образец располагается в центральной части конденсатора.

Емкость C_0 необходимо определять с помощью калибровочных измерений. Калибровку цилиндрических конденсаторов, предназначенных для измерения ε и $\operatorname{tg}\delta$ рыхлых пород и почв, обычно проводят согласно рекомендациям [123]. Для этого измеряют емкости конденсатора, соответственно, $C_{вз}$, $C_в$ и C_1 при воздухе, воде и образце породы между его пластинами, находящимися на неизменяющемся расстоянии друг от друга и при постоянной температуре.

Разность между ДП при воде $\varepsilon_в$ и воздухе $\varepsilon_{вз}$ между пластинами конденсатора определяется выражением (исходя из $\varepsilon_к = C_1/C_0$):

$$\varepsilon_в - \varepsilon_{вз} = \frac{C_в - C_{вз}}{C_0}, \tag{V.60}$$

откуда:

$$C_0 = \frac{C_в - C_{вз}}{\varepsilon_в - \varepsilon_{вз}}, \tag{V.61}$$

где $\varepsilon_в = 80{,}1$; $\varepsilon_{вз} \approx 1$ при $t = 20$ °С.

Тогда

$$C_0 = \frac{C_в - C_{вз}}{80{,}1 - 1}. \tag{V.62}$$

Для калибровки конденсаторов могут быть применены три – четыре жидкости с известными значениями ε. В качестве калибровочных жидкостей могут быть использованы: касторовое масло ($\varepsilon = 4{,}6$); этиловый спирт ($\varepsilon = 25{,}8$); глицерин ($\varepsilon = 56{,}2$).

Строится прямая: $C_{1\,i} = C_0\varepsilon_{к\,i} + C_5$, где C_5 – емкость рассеяния проводов; C_0 – угловой коэффициент прямой.

Для определения ε и $\operatorname{tg}\delta$ сцементированных образцов пород плоские конденсаторы градуируются по воздуху и химически чистому парафину с температурой плавления $t = 46$ °С. Известно, что $\varepsilon_{пар} = 2{,}0$ при $t = 18$ °С. В этом случае

$$C_0 = \frac{C_{пар} - C_{вз}}{\varepsilon_{пар} - 1} \approx C_{пар} - C_{вз}. \tag{V.63}$$

Измерив емкость C_1 конденсатора с образцом, зная C_0 и $C_{вз}$, величину $\varepsilon_к$ рассчитывают по формуле

$$\varepsilon_к = \frac{C_1 - C_{вз}}{C_0} + \varepsilon_{вз} = \frac{(C_1 - C_{вз})}{C_0} + 1. \tag{V.64}$$

Путем плотного прижатия пластин конденсатора к образцу породы

уменьшают влияние паразитной емкости, возникающей вследствие существования воздушных зазоров. Для этого применяют электроды из оловянной фольги или пленки аквадага – молекулярного графита, разведенного в аммиаке.

В зарубежной практике измерение диэлектрической проницаемости, особенно в скважинных условиях, широко рекламируется как достаточно успешное [584].

Безусловно, изучение этого параметра на образцах пород заслуживает значительно большего внимания, так как по информативности он не уступает другим физическим свойствам.

Однако, находясь фактически в стадии разработки и уточнения, этот метод пока что «пугает» сложностью учета многообразных аспектов взаимодействующих электромагнитных факторов, неизбежно возникающих как при изучении УЭС нефтеводонасыщенных пород различной структуры, так и минерального состава. Но это направление исследований может оказаться благотворным.

§ 3. ДИФФУЗИОННО-АДСОРБЦИОННЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

ФИЗИЧЕСКАЯ СУЩНОСТЬ ДИФФУЗИОННО-АДСОРБЦИОННОГО ПОТЕНЦИАЛА

Механизм взаимодействия горных пород с водными растворами электролитов, описанный в разделе II, обусловлен специфическими свойствами твердой поверхности:

1) способностью избирательно адсорбировать не только молекулы воды, но и ионы электролита, что приводит на границе раздела фаз к образованию двойных электрических слоев;

2) способностью к ионному обмену.

Таким образом, на поверхности раздела скважина – порода, а также между пластами различной литологии возникают естественные стационарные электрические поля, образование которых связано, в частности, с процессом диффузии ионов из-за разницы в минерализации пластовой воды и пресного фильтрата бурового раствора. На границе водных растворов электролита различной минерализации происходит диффузия ионов из раствора большей минерализации в разбавленный раствор. Вследствие этого менее концентрированный раствор приобретает заряд, знак которого соответствует знаку заряда более концентрированного раствора.

На границе соприкосновения двух растворов возникает электродвижущая сила (ЭДС). Другими словами, обязательным условием возникновения диффузионной ЭДС $E_{д1,2}$, является различие концентраций растворов и подвижность ионов.

Величина диффузионного ЭДС двух растворов различной минерализации определяется уравнением Нернста:

$$E_{д_{1,2}} = \frac{R \cdot T \cdot (n_к \cdot u - n_а \cdot v)}{F \cdot (n_к \cdot z_к \cdot u + n_а \cdot z_а \cdot v)} \cdot \ln \frac{C_1}{C_2}, \qquad \text{(V.65)}$$

где $n_к$, $n_а$ – число катионов и анионов, на которые диссоциирует молекула электролита; u, v – скорость движения катионов и анионов или их подвижность; $z_к$, $z_а$ – валентности катионов и анионов; R = 8,314 Дж/моль – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура в градусах Кельвина; $F = N_A e$ = = 9,648456·10^4 Кл/моль – число Фарадея; N_A = 6,022·10^{23} – постоянная Авогад-

ро; $e = 1{,}6021892 \cdot 10^{-19}$ Кл – заряд электрона; C_1 и C_2 – эквивалентные концентрации растворов 1 и 2.

Последовательность индексов при C определяет знак потенциала в растворе 1 по отношению к потенциалу в растворе 2.

В более общем случае формулу (V.65) записывают в следующем виде:

$$E_д = \frac{2{,}3R \cdot T \cdot (N_к - N_а)}{F} \cdot \lg \frac{C_1}{C_2}, \qquad (V.66)$$

где $N_к = \frac{n_к \cdot u}{n_к \cdot z_к \cdot u + n_а \cdot z_а \cdot v}$; $N_а = \frac{n_а \cdot v}{n_к \cdot z_к \cdot u + n_а \cdot z_а \cdot v}$ – числа переноса катионов и анионов, определяющие доли электричества, которые переносят при диффузии соответствующие ионы.

Выражение перед логарифмом в формуле (V.65) при t °C = const является постоянной величиной и обозначается $K_д$. Тогда:

$$E_{д_{1,2}} = K_д \cdot \lg \frac{C_1}{C_2}, \qquad (V.67)$$

где $K_д$ – коэффициент диффузной ЭДС, зависящий от подвижности катионов и анионов, их валентности и температуры, а при t °C = const он зависит также от химического состава соприкасающихся электролитов.

Так как подвижность ионов является функцией концентрации, то в формуле (V.67) вместо концентраций C часто пользуются или активными концентрациями α или удельными сопротивлениями ρ:

$$E_{д_{1,2}} = K_д \cdot \lg \frac{a_1}{a_2} \approx K_д \cdot \frac{\rho_1}{\rho_2}. \qquad (V.68)$$

Величина $K_д$ для наиболее типичных электролитов имеет различные значения. Например, для раствора NaCl вследствие большей (в 1,5 раза) подвижности аниона Cl^- по сравнению с катионом Na^+ менее концентрированный раствор приобретает знак «–» и равен $K_д = -11{,}6$ мВ; для $NHCO_3$ $K_д = -2{,}2$ мВ; для $CaCl_2$ $K_д = -19{,}7$ мВ; для KCl $K_д = +0{,}4$ мВ и т.д. [157, 158].

Если же два электролита различной концентрации разделить тонкопористой перегородкой (например, образцом горной породы, насыщенной электролитом более высокой концентрации), то к диффузии ионов присоединятся еще и процессы обмена и адсорбции ионов на поверхности твердой фазы. Возникает еще одна ЭДС – диффузионно-адсорбционная $E_{да}$, которую, по аналогии с (5.67), можно записать как

$$E_{да} = K_{да} \cdot \lg \frac{C_1}{C_2}, \qquad (V.69)$$

где $K_{да} = \frac{2{,}3R \cdot T \cdot (N_к - N_а)}{F}$ – коэффициент диффузионно-адсорбционной ЭДС, характеризующий величину $E_{да}$; $N_к$ и $N_а$ – числа переноса ионов при диффузии их через породу, разделяющую растворы.

Для породы с крупными порами, размеры которых значительно больше толщины диэлектрического слоя на поверхности твердой фазы (например, чистый песчаник или известняк), значения $N_к$ и $N_а$ не отличаются от чисел переноса при контакте растворов без перегородки, величина $K_{да} = K_д$ и $E_{да} = E_д$. Однако исследования показали, что для одних и тех же растворов величина $E_{да}$

отличается от $E_д$ по величине и знаку, зависит от структуры мембраны и не зависит от толщины последней.

Другими словами, величины $E_{да}$ и $E_д$ тем больше различаются между собой, чем больше в образце породы содержится тонкодисперсного (глинистого) материала, способного к ионной адсобции. Замечено, что в грубозернистых породах, не содержащих глинистого материала, $E_{да} = 0$. При этом, величина $E_{да}$ изменяется в пределах $E_д \le E_{да} \le E_{пред}$, где $E_{пред}$ – некоторое предельное значение

$$E_{пред} = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{C_1}{C_2}, \qquad (V.70)$$

где z – валентность электролита.

Для одновалентных растворов электролита (т.е. при $z = 1$)

$$E_{да} = \frac{R \cdot T}{F} \cdot \lg \frac{C_1}{C_2} \qquad (V.71)$$

или с учетом числовых значений постоянных величин и переходом с натурального логарифма на десятичный величина $E_{пред} = 58 \cdot \lg \frac{C_1}{C_2}$.

Замечено, что при применении в качестве мембраны глинистого песчаника, насыщенного раствором NaCl, более концентрированный раствор заряжается отрицательно, в то время как при отсутствии мембраны, как указывалось выше, более концентрированный раствор заряжается положительно.

Если исходить из того, что разделение двух растворов образцом горной породы к процессу диффузии ионов добавляет процесс адсорбции ионов наиболее активными центрами твердой поверхности и, возможно, процесс обмена межслоевых катионов кристаллической решетки на свободные ионы в растворе, то считать, что эти процессы можно описать формулой, аналогичной формуле (5.67), вряд ли верно. По-видимому, физико-химические процессы, порождающие диффузионно-адсорбционную разность потенциалов, являются более сложными. Поэтому неудивительно, что существует несколько гипотез, объясняющих природу $E_{да}$. Наибольший интерес представляют гипотезы двух авторов: Д.А. Шапиро [475, 476] и Б.Ю. Вендельштейна [66].

Для объяснения причины перемены знака потенциала при разделении растворов тонкопористой перегородкой было выдвинуто несколько гипотез [66, 291, 425]. Согласно [291] основной причиной является влияние двойного электрического слоя, возникающего на поверхности твердой фазы на границе с электролитом. Поверхность твердой фазы обычно имеет определенный заряд, в соответствии с комплексом адсорбционных центров, представляющих собой ненасыщенные валентности ионов кристаллической решетки. Поверхность горных пород в основном заряжена отрицательно и представляет собой внутреннюю обкладку двойного слоя. На внешней стороне твердой поверхности возникает слой положительных ионов, в который входит и слой диффузно распределенных в объеме положительных ионов. Как указывалось выше, такое распределение ионов (обычно катионов) обусловлено одновременным действием сил электростатического поля заряженной поверхности и молекулярно-кинетическим движением ионов в растворе.

Хотя структура двойного слоя в малых и больших порах одинакова, возникает различие в концентрациях подвижных ионов. В малых порах (плотные глины) концентрация подвижных катионов оказывается более высокой по

сравнению с концентрацией подвижных анионов вследствие большей адсорбции последних поверхностью глинистых частиц. В центральной части больших пор (чистые песчаники) раствор содержит одинаковое количество катионов и анионов, равное их количеству вне поры.

Таким образом, если размеры пор соизмеримы с толщиной двойного слоя, то во всем объеме каждой такой поры действуют только электрические силы двойного слоя и ионный состав раствора в малой поре уже отличается от состава вне поры, так как концентрация подвижных катионов в малых порах оказывается выше.

На границе раздела глина – чистый песчаник поры глинистого прослоя насыщены той же пластовой водой, что и песчаник. Но концентрация подвижных катионов в глинах выше, чем в песчанике, что и обусловливает возникновение разности потенциалов, который и назван граничным потенциалом.

По мнению Д.А. Шапиро [476], адсорбция частицами пород катионов и анионов из водных растворов электролитов подчиняется закону Ленгмюра, а диффузия ионов происходит «послойно». Другими словами, в хорошо проницаемых породах в цепи электролит – порода – электролит иной концентрации при диффузии образуются следующие слои:

1) тонкие слои *а* и a_1, расположенные с обеих сторон приторцевых частей образца породы, где электролит характеризуется равновесной концентрацией $C_0 = C \cdot \sqrt{\mu_а \cdot \mu_к}$ с соприкасающимся свободным электролитом. Здесь $\mu_а$ и $\mu_к$ – доли подвижных анионов и катионов, включая и ионы диффузного слоя, по отношению к количеству анионов и катионов в растворе; C – молярная концентрация соли в электролите породы. На границе этих слоев со свободными электролитами возникают так называемые граничные разности потенциалов $E_{гр}$;

2) слои *б* и $б_1$, в которых концентрация ионов переменна и зависит от расстояния по отношению к первым от торца слоям; здесь и возникают диффузионно-адсорбционные разности потенциалов;

3) срединный слой (примерно в средней части образца), где диффузия отсутствует и, следовательно, нет и разности потенциалов [238].

Тогда разность потенциалов E в электрохимической цепи электролит–порода–электролит иной концентрации состоит из суммы:

$$E = E_{гр\,а} + E_{гр\,a_1} + E_{да\,б} + E_{да\,б_1}. \qquad (V.72)$$

Несмотря на некоторое различие во взглядах на механизм возникновения разности потенциалов в электрохимической цепи, включающей горную породу, общим является то, что основная роль отводится влиянию различия в подвижностях катионов и анионов применяемых контактирующих растворов.

МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ ДИФФУЗИОННО-АДСОРБЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ НА ОБРАЗЦАХ ГОРНЫХ ПОРОД

Диффузионно-адсорбционная активность $A_{да}$ – свойство горных пород создавать диффузионно-адсорбционные потенциалы, возникающие в результате ионнообменной и ионносорбционной способности пород поглощать и адсорбировать ионы из раствора электролита. Величина $A_{да}$ оценивается разностью между $E_{да}$ и $E_д$ в случае, когда два электролита с различающимися минерализациями разделены образцом горной породы. Тогда:

$$A_{да} = E_{да} - E_{д} \approx \frac{(K_{да} - K_{д})}{\lg(\rho_2 / \rho_1)} \qquad (V.73)$$

или

$$A_{да} \approx K_{да} - K_{д} \approx \frac{(E_{да} - E_{д})}{\lg(\rho_2 / \rho_1)}. \qquad (V.74)$$

Здесь использовано известное обратно пропорциональное соотношение между УЭС электролитов и концентрациями последних, если рассматривать достаточно большой диапазон низких концентраций [122].

Таким образом, величина $A_{да}$ – специфический параметр, характеризующий свойство пород изменять величину и знак диффузионных потенциалов, создавая тем самым в скважинах электрические поля. В связи с тем, что диффузионно-адсорбционная активность зависит от концентрации электролитов, соприкасающихся с породой, принято определять эту величину, применяя область средних концентраций, где $A_{да}$ сохраняет постоянное значение.

Опыты показали, что $A_{да}$ зависит от минерального состава и других свойств горных пород, определяющих ее адсорбционную способность. Так, для песчано-глинистых пород $A_{да}$ зависит от состава и типа глинистого цемента, возрастая при сорбции ионов калия. И наоборот, присутствие ионов кальция в слое противоионов и в свободном растворе приводит к резкому снижению $A_{да}$ и $E_{да}$ вследствие уменьшения емкости катионного обмена пород.

И теоретически, и экспериментально было показано, что увеличение отношения концентраций внешнего (контактирующего с породой) и внутреннего (в порах) растворов способствует уменьшению величин $E_{да}$ [66]. В работе [238] приведены результаты многочисленных исследований зависимости величины $A_{да}$ от многих факторов. В частности, при исследовании $A_{да}$ песчано-глинистых пород было установлено, что $A_{да}$ возрастает по мере уменьшения эффективного диаметра частиц, т.е. по мере увеличения глинистости пород.

Зависимость $A_{да} = f(\eta)$, где η – относительная глинистость, была также получена при исследовании песчано-глинистых пород юрских отложений Восточного Ставрополья (рис. V.11). Образцы пород насыщались моделью пластовой воды Приманычской площади, наиболее характерной для юрских отложений исследуемого региона. График зависимости $A_{да} = f(\eta)$ построен для соотношения концентраций растворов 1н–0,1н. Концентрация раствора 1н соот-

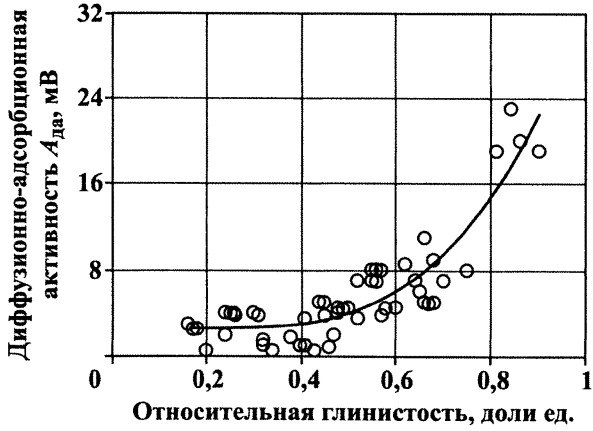


Рис. V.11. Зависимость диффузионно-адсорбционного потенциала от относительной глинистости песчано-глинистых пород юрских отложений Восточного Ставрополья

ветствовала минерализации пластовой воды с удельным сопротивлением $\rho_в$ = = 0,084 Ом·м при t = 20 °С; концентрация 0,1н соответствовала этой же пластовой воде, разбавленной в 10 раз с удельным сопротивлением $\rho_в$ = 0,60 Ом·м при той же температуре.

Величина $A_{да}$ также возрастает по мере увеличения емкости катионного обмена. Установлены корреляционые связи: $A_{да} = f(K_{пр})$, $A_{да} = f(P_п)$, $A_{да} = f(П)$ и другие зависимости, имеющие практическое значение. В монографии [238] приведены значения $A_{да}$ наиболее распространенных осадочных горных пород. Так, интервал изменения $A_{да}$ для чистых и слабоглинистых песчаников $A_{да}$ = – 5÷ ÷15 мВ; для алевролитов от слабоглинистых до сильно глинистых $A_{да}$ = + 1,5÷ ÷45 мВ; для глин чистых $A_{да} \geq$ + 70 мВ.

В основе методики определения величин $E_{да}$ и $E_д$ лежит методика, описанная в работе [237], которая с некоторыми дополнениями применяется во многих петрофизических лабораториях.

Приборы:

1. Вольтметр универсальный типа В7–16А, отсчет показаний цифровой, четырехзначный. Погрешность измерения напряжения не превышает ± |0,2 + + 0,02| %. Индикация полярности производится автоматически.
2. Электроды каломельные хлорсеребряные типа ЭВЛ–1М3, ЭВЛ–1М1 или хлорталлиевые типа ЭВЛ–5М1 или ЭВЛ–5М2.
3. Измерительные ячейки, состоящие из специально изготовленных плексигласовых стаканчиков с боковыми отводами для зажима образца (2 шт).
4. Плексигласовые стаканчики с крышками, имеющими по два отверстия для электролитических контактов («мостиков») и электродов (4 шт).
5. Электролитические контакты («мостики»), изготовленные в виде U-образных трубочек из стекла (4 шт).

Реактивы:

1. Калий хлористый KCl (насыщенный).
2. Состав солей для модели пластовой воды.
3. Вода дистиллированная.
4. Агар-агар.

Подготовительные работы:

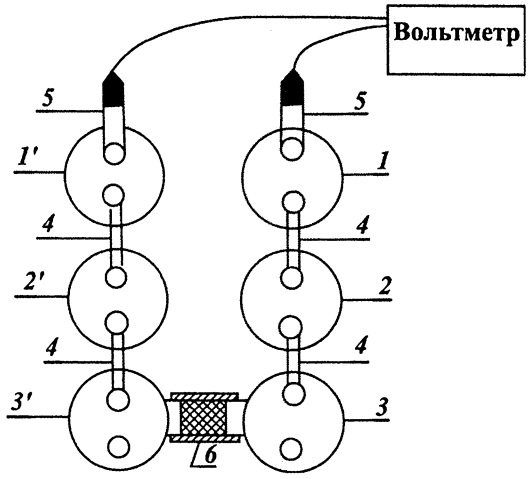
1. Приготовить рабочие растворы модели пластовой воды с концентрациями: C_0 = 1н; C_1 = 0,1н; C_2 = 0,01н; C_3 = 0,001н – или исходную модель пластовой воды разбавить в 10; 100 и 1000 раз.
2. Хлорсеребряные электроды хранить в насыщенном растворе KCl, каждый в отдельном стаканчике. В нерабочее время для восстановления электродов стаканчики соединяются агаровым мостиком, а концы электродов соединяются попарно.
3. Приготовить агар-агаровые мостики. Для этого 100 мл насыщенного KCl с добавленным 2,4–2,5 г агар-агара кипятить до полного растворения агар-агара, затем с помощью резиновой груши втянуть в U-образную стеклянную трубочку агар-агаровый студень, не допуская образования воздушных пузырьков. Агар-агаровый мостик, содержащий пузырьки воздуха, непригоден. Мостики хранятся в насыщенном растворе KCl.

Проведение измерений $A_{да}$.

Для измерений $A_{да}$ используется установка, схематически изображенная на рис. V.12 и состоящая из следующих узлов:

1, 1′ – стаканчики плексигласовые с насыщенным раствором KCl, закрытые крышками с двумя отверстиями, предназначенными: одно – для мостика, другое – для электрода;

Рис. V.12. Схема установки для измерения $A_{да}$ на образцах горных пород



2, 2′ – стаканчики плексигласовые также имеющие крышки с двумя отверстиями для соединительных мостиков. Стаканчики заполнены исходным и разбавленным раствором пластовой воды соответственно;

3, 3′ – стаканчики плексигласовые фигурные для зажима образца, заполненные: один – 1н раствором пластовой воды, другой – разбавленным раствором;

4 – электролитические контакты, «мостики», т.е. U-образные стеклянные трубочки, заполненные агар-агаровым «студнем»;

5 – электроды хлорсеребряные, подготовленные к работе согласно инструкции;

6 – образец исследуемой породы цилиндрической формы, зажатый между стаканчиками 3 и 3′ с помощью двух резиновых эластичных манжеток. В качестве последних удобно применять обрезанные резиновые соски.

Рекомендуемые [74, 343] парафиновые ванночки и приспособления непрерывной замены контактирующих растворов чрезвычайно усложняют работу, тем более, что такая замена не моделирует пластовые условия. Опыт показал, что достаточно производить замену растворов не чаще одного раза через каждый час.

Порядок проведения измерений $A_{да}$.

Перед началом работы прогреть прибор в течение 30 мин, проверить заземление. Зажать насыщенный моделью пластовой воды образец породы между двумя фигурными стаканчиками и заполнить все стаканчики рабочими жидкостями. Перед началом измерений $A_{да}$ с каждым новым образцом породы необходимо проверить состояние электродов – определить электродную поправку или электродную разность потенциалов. Для этого соединить мостиком стаканчики с KCl (1, 1′) или опустить электроды в один из стаканчиков с KCl и измерить разность потенциалов между электродами, которую затем вычесть из измеренной величины $E_{да}$.

(Примечание: в каломельном электроде устанавливается равновесие между ионами металлической ртути и ионами, образующимися при растворении каломели в KCl, причем ионы ртути находятся в равновесии с ионами хлора: $Hg_2Cl_2 \leq Hg_2^{2+} + 2Cl^-$, следовательно, потенциал каломельного электрода зависит от концентрации ионов ртути в пасте каломели, а концентрация ионов ртути в пасте, в свою очередь, зависит от концентрации ионов хлора. При изменении концентрации KCl изменяется и концентрация ионов ртути, а следовательно, и потенциал электрода. Таким образом, потенциал каломельного электрода определяется концентрацией иона хлора в растворе).

С помощью электролитических контактов (агар-агаровых мостиков) соединить все узлы установки, закрыв крышками все стаканчики с рабочими жидкостями. Включить вольтметр и произвести измерение $E_{да}$, зафиксировав время начала работы. Замеры $E_{да}$ производить через каждые 20 мин, менять растворы через 1 час. Фиксировать показания вольтметра до достижения постоянного значения величины $E_{да}$.

Для измерения величины диффузионного потенциала $E_д$ соединить стаканчики (2, 2′) со свежими растворами мостиком 2–3 , сохранив предыдущую полярность мостика.

Значение $A_{да}$ рассчитывается по формуле

$$A_{да} = (E_{да} - E_д \pm E_э) \cdot \lg \frac{C_1}{C_2}, \qquad (V.75)$$

где C_1 – концентрация исходного раствора; C_2 – концентрация разбавленного раствора.

Погрешность измерений не должна быть выше ± 0,2 мВ.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДАННЫХ $A_{да}$ ПРИ ИНТЕРПРЕТАЦИИ МАТЕРИАЛОВ ГИС

Выше упоминалось, что величина $A_{да}$ возрастает по мере увеличения содержания глинистого материала в породе. В скважинах против однородных высокодисперсных глинистых пород отмечается наибольшая положительная величина потенциалов $E_{да}$. Наименьшими значениями $A_{да}$ характеризуются чистые песчаники с высокой пористостью и проницаемостью, в которых преобладает диффузионная разность потенциалов $E_д$.

Сумма $E_{да} + E_д = E_s$ называется статической амплитудой потенциалов собственной поляризации $U_{ПС}$. Известно, что в скважине регистрируется не статическая, а наблюденная амплитуда ПС ($\Delta U_{ПС}$), которая составляет часть E_s. При качественной и количественной интерпретации данных метода ПС часто используется относительная амплитуда $\alpha_{ПС}$:

$$\alpha_{ПС} = \Delta U_{ПС} / \Delta U_{ПС\ оп}, \qquad (V.76)$$

где $\Delta U_{ПС}$ – амплитуда ПС против изучаемого пласта; $\Delta U_{ПС\ оп}$ – амплитуда аномалии ПС против пласта большой мощности (принимаемого в качестве опорного пласта), соответствующая на данном участке разреза «чистому» неглинистому пласту.

При частом чередовании песчаных и глинистых пластов и пропластков отмечается резкое снижение амплитуды аномалии $\Delta U_{ПС}$ и общей дифференциации кривой потенциалов собственной поляризации. Если кривая $U_{ПС}$ в данном разрезе определяется в основном изменением диффузионно-адсорбционной активности пород, а изменением по разрезу минерализацией пластовых вод можно пренебречь, то величину $\alpha_{ПС}$ можно выразить через значения $A_{да}$ интерпретируемого пласта и $A_{да\ max}$ пластов с наиболее высокой относительной глинистостью [65, 638]:

$$\alpha_{ПС} = 1 - A_{да} / A_{да\ max}, \qquad (V.77)$$

или

$$\alpha_{ПС} = 1 - A_{да\ п} / A_{да\ вм}. \qquad (V.78)$$

Если $A_{да\ вм}$ вмещающих пород (глин, плотных глинистых алевролитов), а также химический состав и минерализация пластовых вод в исследуемом интервале разреза постоянны, то величина $\alpha_{ПС}$ определяется значением $A_{да\ п}$ и является мерой содержания в породе глинистого материала.

Как показали многочисленные исследования, величины $A_{да}$ и $\alpha_{ПС}$ наиболее тесно связаны с относительной глинистостью η и приведенной емкостью поглощения $q_п$ породы. Эти связи устанавливаются на основании лабораторных определений $A_{да}$ и содержания весовой глинистости $C_{гл}$ на образцах пород и последующего расчета величин $\alpha_{пс}$ по формуле (V.78).

На рис. V.13 в качестве примера приведена зависимость $\alpha_{ПС} = f(\eta)$ для песчано-глинистых пород нижнемеловых отложений Восточного Ставрополья.

Сведения об $A_{да}$ горных пород нашли достаточно широкое применение не только в промысловой геофизике. Например, авторы [257, 258] предложили методику оценки степени обводненности пластов и удельного сопротивления насыщающих их жидкостей, используя существование тесной связи $A_{да} = f(C_{гл})$. На основании этой зависимости оценивается глинистость коллекторов по данным метода ПС, так как между статической амплитудой E_s и $A_{да}$ пласта и вмещающих пород существует связь:

$$E_S = \left(A'_{да} - A''_{да}\right) \cdot \lg \frac{\rho_в}{\rho_ф}, \qquad (V.79)$$

где $\rho_в$ и $\rho_ф$ – удельные сопротивления пластовой воды и фильтрата бурового раствора. Располагая экспериментальными даными $A_{да} = f(\eta)$ и промысловыми данными $\alpha_{ПС} = \frac{\Delta U_{ПС}}{E_S}$, строят зависимость $A_{да} = f(\alpha_{ПС})$.

Однако при заводнении пласта пресной водой происходит изменение кривой ПС, которое может проявиться или в смещении линии глин в кровле или подошве обводненного пласта или в уменьшении амплитуды ПС. Но изменение кривой ПС свидетельствует об изменении $A_{да}$ обводненного пласта и изменении $\alpha_{ПС}$. Следовательно, выделить обводненный интервал и определить сопротивление насыщающей его жидкости можно только в том случае, если известна величина изменения $A_{да}$ за счет изменения минерализации воды.

Другими словами, необходимо иметь данные о величине $A_{да\ нач}$ (до обвод-

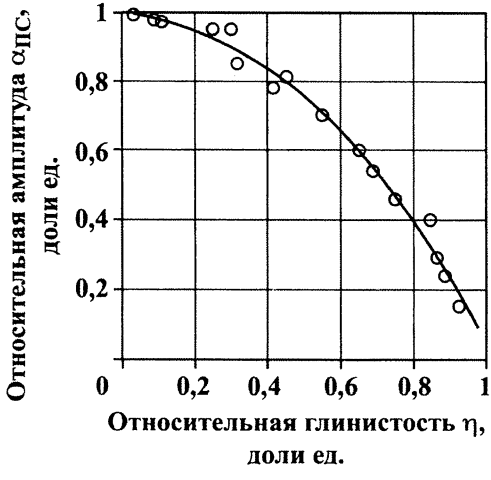


Рис. V.13. Зависимость относительной амплитуды $\alpha_{ПС}$ от относительной глинистости η (на примере образцов нижнего мела Восточного Ставрополья)

нения). Величину $A_{\text{да нач}}$ предлагается определить с помощью другого геофизического параметра ΔI_J, определяемому по методу ГК.

В основе использования данных о ΔI_J лежит такая же тесная связь $\Delta I_J = f(C_{\text{гл}})$, как и у $A_{\text{да}} = f(C_{\text{гл}})$. Тогда по значению $C_{\text{гл}}$ можно найти $A_{\text{да нач}}$ и $A_{\text{да обв}}$ как пласта, так и вмещающих пород.

Величина $\rho_{\text{см}}$ рассчитывается по изменению $\Delta U_{\text{ПС}}$:

$$\Delta U_{\text{ПС обв}} = \left(A_{\text{да вм}} \cdot \lg \frac{\rho_{\text{ф}}}{\rho_{\text{в}}} - A_{\text{да вм}} \cdot \lg \frac{\rho_{\text{см}}}{\rho_{\text{в}}} + A_{\text{да об}} \cdot \lg \frac{\rho_{\text{см}}}{\rho_{\text{в}}} + A_{\text{да об}} \cdot \lg \frac{\rho_{\text{ф}}}{\rho_{\text{см}}} \right). \qquad \text{(V.80)}$$

Здесь $\rho_{\text{в вм}}$ принимается равной $\rho_{\text{в}}$ пластовой воды. Отсюда следует, что для определения $\rho_{\text{см}}$ необходимо определить $A_{\text{да вм}}$ по $\Delta I_J = f(C_{\text{гл}})$ и $A_{\text{да}} = f(C_{\text{гл}})$, а $\Delta U_{\text{ПС обв}}$ определяется непосредственно с диаграммы ПС.

Величина $\Delta U_{\text{ПС}}$ определяется из соотношения

$$\alpha_{\text{ПС}} = \Delta U_{\text{ПС нач}} / E_S \qquad \text{(V.81)}$$

или, принимая $E_S = \Delta U_{\text{ПС max}}$ против мощного неглинистого водоносного песчаника:

$$\alpha_{\text{ПС}} = \Delta U_{\text{ПС нач}} / \Delta U_{\text{ПС max}}, \qquad \text{(V.82)}$$

откуда

$$\Delta U_{\text{ПС нач}} = \alpha_{\text{ПС}} \cdot \Delta U_{\text{ПС max}}. \qquad \text{(V.83)}$$

Величину $\Delta U_{\text{ПС обв}}$ рекомендуется использовать как критерий обводнения. Чем больше различие между величинами $\Delta U_{\text{ПС нач}}$ и $\Delta U_{\text{ПС обв}}$, тем увереннее можно делать заключение об обводненности пласта.

Авторы работы [84] обращают внимание на то, что необходимо по разному подходить к определению глинистости пластов по данным метода ПС в зависимости от типа распределения глинистого материала, т.е. слоистого или дисперсного.

При слоистом типе распределения глинистости содержание глинистой компоненты в пачке, представленной чередующимися слоями песчаника и глины, характеризуется параметром $\chi_{\text{гл}}$, определяющим относительное суммарное содержание глинистых прослоев в пачке, который вычисляется по формуле

$$\chi_{\text{гл}} = \frac{1 - \alpha_{\text{ПС}}}{\dfrac{\alpha_{\text{ПС}} \cdot \rho_{\text{п}}}{\rho_{\text{гл}}} + (1 - \alpha_{\text{ПС}})} \qquad \text{(V.84)}$$

при условии, если $\rho_{\text{п}}/\rho_{\text{пп}} \le 0{,}001$.

Здесь $\rho_{\text{п}}$ – удельное сопротивление пласта; $\rho_{\text{пп}}$ – удельное сопротивление промытой зоны; $\rho_{\text{гл}}$ – удельное сопротивление глинистых прослоев.

Коэффициент объемной глинистости $K_{\text{гл}}$ и коэффициент $\chi_{\text{гл}}$ связан с величиной относительной глинистости η соотношением:

$$\eta_{\text{гл}} = \frac{\chi_{\text{гл}} \cdot (1 - K_{\text{п}})}{\chi_{\text{гл}} + K_{\text{п}} \cdot (1 - \chi_{\text{гл}})}, \qquad \text{(V.85)}$$

где $K_{\text{п}}$ – пористость пачки.

Отсюда

$$\chi_{гл} = \frac{K_{гл}}{1 - K_{п}}, \qquad (V.86)$$

т.е. величина $K_{гл}$ прямо пропорциональна величине $\chi_{гл}$.

В случае дисперсного характера распределения глинистого материала в породе рекомендуется использовать эмпирически определенную связь $\alpha_{ПС} = f(\eta_{гл})$ для исследуемого типа отложений. По известным значениям $\alpha_{ПС}$ находят соответствующие им значения $\eta_{гл}$ и, пользуясь соотношением $\eta_{гл} = K_{гл}/(K_{гл} + K_{п})$, определяют

$$K_{гл} = \frac{\eta_{гл} \cdot K_{п}}{1 - \eta_{гл}}. \qquad (V.87)$$

Параметр $\alpha_{ПС}$, необходимый для определения глинистости по данным метода ПС, рассчитывается по формуле

$$\alpha_{ПС} = \frac{U_{ПС\ гл} - U_{ПС\ i}}{U_{ПС\ гл} - U_{ПС\ песч}}, \qquad (V.88)$$

где $U_{ПС\ гл}$ и $U_{ПС\ песч}$ – показания кривой ПС в опорных пластах глины и песчаника соответственно, отсчитанные от условного уровня, принятого за нуль; $U_{ПС\ i}$ – показания кривой ПС в i-м пласте, отсчитанные от этого уровня.

В связи с тем, что в реальных условиях не существуют пласты, сложенные чистыми песчаниками, а также чистыми глинами, без примеси алевритовых и песчаных фракций, величину $\alpha_{ПС}$, вычисленную по формуле (V.88), рекомендуется исправить:

$$\alpha^{*}_{ПС\ i} = \alpha_{ПС\ i} \cdot \left(\alpha_{ПС\ песч} - \alpha_{ПС\ гл}\right) + \alpha_{ПС\ гл}, \qquad (V.89)$$

где $\alpha^{*}_{ПС\ i}$ – исправленные значения $\alpha_{ПС}$ i-го пласта.

Из приведенных рассуждений видно, какое большое значение для интерпретации ГИС имеют максимально точные сведения об объемной глинистости, средних значениях пористости и удельного сопротивления пород опорных пластов глин и песчаника [414].

Замечено, что нефтегазонасыщение пород влияет на амплитуду ПС в скважинах: $\alpha_{ПС}$ уменьшается от водоносной к нефтеносной части пласта. Особенно большое снижение $\alpha_{ПС}$ происходит в глинистых коллекторах, что затрудняет более точную оценку коллекторских свойств.

Одной из причин снижения амплитуды ПС с ростом нефтегазонасыщения, по мнению Б.Ю. Вендельштейна и В.Н. Дахнова [68, 122, 123], заключается в том, что величина $A_{да}$ возрастает в частично водонасыщенных породах. При замещении части электролита в поровом пространстве породы нефтью и газом происходит относительное увеличение доли объема, занимаемого двойным электрическим слоем в водонасыщенной части порового пространства. Этот эффект становится тем заметнее, чем выше адсорбционные свойства пород.

Сопоставление величин $A_{да}$ пород (в мВ) при неполном ($A_{да\ н}$) и полном водонасыщении ($A_{да\ в}$) показало значительное различие, особенно для «плохих» коллекторов [126]:

$$\Delta A_{да} = A_{да\ н} - A_{да\ в} \approx 15-16 \ \text{[мВ]}.$$

Для пересчета величин $A_{да}$ в $\alpha_{ПС}$ кривой ПС значение $A_{да\ max}$ в формуле

$$\alpha_{ПС} = \frac{A_{да\ max} - A_{да}}{A_{да\ max}} \qquad (V.90)$$

берется по результатам лабораторных измерений $A_{да}$ на образцах чистых глин. Если опорный пласт с максимальной амплитудой ПС нефтенасыщен, то рекомендуется амплитуду ПС против него исправить, приведя к значению, характерному для этого пласта при полном водонасыщении.

Амплитуда ПС нефтеносного пласта при его полном водонасыщении определяется по формуле

$$\Delta U_{ПС\ max\ вод} = \frac{\Delta U_{ПС\ max\ нефт}}{\alpha_{ПС\ max}}. \qquad (V.91)$$

Зависимость $\alpha_{ПС} = f(\eta_{гл})$ используется в качестве критерия для выделения коллекторов [68]. В сочетании с зависимостью $P_п = f(K_п)$ получено, что коллекторы характеризуются значениями $\alpha_{ПС} \geq 0{,}6$; неколлектор имеет $\alpha_{ПС} < 0{,}5$.

Приведенные выше несколько примеров использования данных $A_{да}$, полученных на образцах горных пород, свидетельствуют о необходимости включения этих исследований в обязательный комплекс методов петрофизического обеспечения ГИС. Это необходимо не только потому, что параметр $A_{да}$ оказался чрезвычайно информативным, особенно при изучении глинистости исследуемых отложений, но и потому, что природа возникновения $U_{да}$ в горной породе все еще считается неясной. Отсюда следует, что рекомендуемый метод измерения $A_{да}$ на образцах горных пород требует модификации как с позиций усовершенствования самого способа измерения, так и с точки зрения расширения перечня параметров, всесторонне характеризующих коллекторские и адсорбционные свойства пород, уточнения тесноты их взаимосвязи, а также поисков связей с другими геофизическими параметрами.

Но усовершенствование методики измерения $A_{да}$ на образцах пород станет возможным после получения окончательного ответа на вопрос о том, какой механизм является преобладающим: диффузия и катионный обмен или диффузия и ионная адсорбция?

Этот вопрос остается дискуссионным со времени опубликования работ [60]. По мнению [653], величина $E_{да}$ обусловлена диффузией ионов в породе и происходящим одновременно с ней катионным обменом между свободным электролитом и породой. Однако возникает сомнение в правильности такого вывода. Как указывалось выше (раздел II), для обеспечения процесса катионного обмена необходимо присутствие в свободном растворе электролита других катионов, способных заместить собой катионы, расположенные в межслоевых промежутках кристаллической решетки. Если же замена катионов решетки не произойдет, а межслоевые катионы уйдут в свободный раствор, то кристаллическая решетка данного глинистого минерала перестанет существовать. Но, как известно, пресный фильтрат бурового раствора способен только разбавить пластовую воду и вызвать процесс диффузии ионов в направлении от высокоминерализованного раствора к менее минерализованному. По мнению же [291] в процессе диффузии в породе изменяется соотношение подвижностей катионов и анионов, что и обусловливает отличие величины $E_{да}$ от $E_д$.

Это утверждение было экспериментально проверено Б.Ю. Вендельштейном [60]. В качестве пористой среды применялся маршаллит, исследовалась диффузия ионов OH^- и H^+ (применялись растворы NaOH и HCl). Опыты показали, что мнение Мак Кардела ошибочно. По мнению [60], величина $E_{да}$ есть алгеб-

раическая сумма двух граничных ЭДС, возникающих на границе образца породы с растворами различной концентрации.

Суть механизма возникновения $E_{да}$ излагается следующим образом. Каждый ион, диффундирующий в пористой среде, расположенной между концентрациями C_1 и C_2, находится под воздействием силы осмотического давления $F_{осм} = 1/CN \cdot dP/dx$, с одной стороны, и силы электрического поля $F_{эл} = -dE/dx \cdot ze$, создаваемого двойным электрическим слоем, который постоянно существует на поверхности частиц породы, с другой.

Здесь: P – осмотическое давление; N – число Авогадро; E – потенциал поля двойного слоя; e – заряд электрона; z – валентность иона.

При выводе окончательного выражения для $E_{да}$ было учтено различие в направлении силы $F_{эл}$ при действии ее на анионы и катионы, вследствие чего подвижности последних изменяются и приобретают вид:

$$U^* = U \cdot \left[\frac{1 + \frac{dE}{dx} \cdot z \cdot e}{\frac{1}{C \cdot N} \cdot \frac{dP}{dx}} \right]; \tag{V.92}$$

$$V^* = V \cdot \left[\frac{1 - \frac{dE}{dx} \cdot z \cdot e}{\frac{1}{C \cdot N} \cdot \frac{dP}{dx}} \right], \tag{V.93}$$

где U^* и V^* – измененные подвижности катиона и аниона, при условии, что внешняя обкладка ДЭС положительна. Тогда:

$$E_{да_{2,1}} = -\frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \int_{x_1}^{x_2} \frac{U^* - V^*}{U + V} \cdot \frac{de}{dx}, \tag{V.94}$$

где x_1 и x_2 – координаты границ переходной зоны между растворами C_1 и C_2.

Поскольку электрические и осмотические силы действуют на одном и том же участке пути $\Delta x = x_2 - x_1$, то, умножая числитель и знаменатель отношения $F_{эл}/F_{осм}$ на Δx, получают отношение работ средних фиксированных значений электрических и осмотических сил.

Тогда уравнение (V.94) примет следующий вид:

$$U_{да_{1,2}} = -\frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \frac{\left[U \cdot \left(1 + \frac{A_{эл}}{A_{осм}} \right) - V \cdot \left(1 - \frac{A_{эл}}{A_{осм}} \right) \right] \cdot \ln \frac{C_2}{C_1}}{\left[U \cdot \left(1 + \frac{A_{эл}}{A_{осм}} \right) + V \cdot \left(1 - \frac{A_{эл}}{A_{осм}} \right) \right]}, \tag{V.95}$$

где $A_{эл} = F_{эл\ ср} \cdot \Delta x$ и $A_{осм} = F_{осм\ ср} \cdot \Delta x$ – работы электрических и осмотических сил соответственно.

Уравнение (V.95) отличается от уравнения

$$U_{да_{1,2}} = -\frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \frac{(U - V) \cdot \ln \frac{C_2}{C_1}}{(U + V)} \tag{V.96}$$

тем, что в (5.95) входят измеренные значения подвижностей ионов. Степень изменения определяется величиной отношения $A_{эл}/A_{осм}$. Если сравнить

$A_{осм} = R \cdot T \cdot \ln \frac{C_2}{C_1}$, которая не зависит от толщины и структуры переходного слоя, с величиной $A_{эл}$, которая определяется параметром двойного слоя, а также структурой и толщиной переходного слоя, то оказывается, что $0 \le A_{эл}/A_{осм} \le 1$.

Но выражение перед множителем $\lg \frac{C_2}{C_1}$ принято обозначать коэффициентом $K_{да}$, тогда уравнение (5.96) записывается в виде:

$$U_{да} = K_{да} \cdot \lg \frac{C_2}{C_1}, \qquad (V.97)$$

где

$$K_{да} = 2{,}3 \cdot \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \frac{\left[U \cdot \left(1 + \frac{A_{эл}}{A_{осм}}\right) - V \cdot \left(1 - \frac{A_{эл}}{A_{осм}}\right)\right]}{\left[U \cdot \left(1 + \frac{A_{эл}}{A_{осм}}\right) + V \cdot \left(1 - \frac{A_{эл}}{A_{осм}}\right)\right]}. \qquad (V.98)$$

Отсюда видно, что величина $K_{да}$ является сложной функцией, зависящей от температуры, концентрации и состава электролитов, а также от параметров двойного слоя породы. Оказалось, что по мере увеличения разницы в концентрации соприкасающихся растворов соотношение электрических сил двойного слоя породы и осмотического давления изменяется в пользу сил осмотических, поэтому, чем больше отношение C_1/C_2, тем меньше роль электрических сил и, следовательно, тем меньше отличие величины $K_{да}$ от коэффициента в формуле

$$U_{да} = -\frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \frac{(U - V)}{(U + V)} \cdot \ln \frac{C_2}{C_1}. \qquad (V.99)$$

Таким образом, в общем случае при $C_1 \neq C_n \neq C_2$, где C_n – концентрация раствора в породе

$$U_{да_{1,2}} = K_{да_1} \cdot \lg \frac{C_1}{C_n} + K_{да_2} \cdot \lg \frac{C_n}{C_2}, \qquad (V.100)$$

где $K_{да\ 1}$, $K_{да\ 2}$ – коэффициенты в формуле для ЭДС на каждой из границ образца с внешними растворами, причем $K_{да\ 1} \neq K_{да\ 2}$. Из формулы (V.98) видно, что $U_{да\ 1,2}$ зависит не только от концентрации C_1 и C_2 этих растворов, но и концентрации C_n раствора, насыщающего породу.

Приведенные рассуждения показывают, что величину $U_{да}$ недостаточно выразить формулами, аналогичными (V.75), (V.76) и (V.97) – в дальнейшем как теоретикам, так и экспериментаторам необходимо уделять больше внимания коэффициенту $K_{да}$, как функции, зависящей от многих факторов.

При постановке исследований $A_{да}$ нельзя исключать влияние взаимодействия ионов свободного раствора, так как было замечено, что все расчеты необходимо вести, используя не концентрацию C раствора, а так называемую «активную концентрацию» или «активность» a, учитывающую силу раствора, содержащего i различных электролитов. Процитированная работа [60] явилась большим вкладом в разработку теории механизма электрохимического взаимодействия электролита с поверхностью горной породы. Однако экспериментально многие исходные положения и выводы до сих пор не подтверждены.

Например, многие исследователи приписывают катионному обмену решающую роль [654]. Считается доказанным, что наличие двойного слоя на поверхности горной породы является причиной, порождающей ее электрохимическую активность, электрокинетические явления (фильтрационные ЭДС и электроосмос). Установлено, что большая часть осадочных пород (кварцевые песчаники, глины, многие виды известняков и доломитов) имеют отрицательный заряд поверхности и диффузный слой, состоящий из катионов. Тем не менее, не исключается тот факт, что строение ДЭС может различаться в зависимости от рода поверхности твердой фазы. Так, на поверхности частицы кварца вследствие взаимодействия SiO_2 с водой возникают молекулы кремниевой кислоты H_2SiO_3, которые диссоциируют на ионы $HSiO_2^-$ и образуют гельмгольцовский слой, и на H^+, составляющие внешнюю обкладку ДЭС.

Если же в растворе присутствуют другие катионы, кроме H^+, то вещественный состав внешней обкладки двойного слоя может в последующем изменяться за счет частичного замещения катионов H^+ другими катионами, например, Na^+, Ca^{++}.

Обычно состав катионов двойного слоя определяется законами ионного обмена. В данном случае – катионного обмена. Обмен двух одновалентных катионов происходит по формуле:

$$\frac{x_1}{x_2} = K \cdot \frac{C_1}{C_2}, \qquad \text{(V.101)}$$

где x_1, x_2 – содержание ионов в двойном слое; C_1, C_2 – концентрация их в свободном растворе; K – константа ионного обмена, зависящая от температуры и pH растворов, природы ионов и адсорбента, на котором происходит обмен.

Следовательно, какое соотношение концентраций двух сортов ионов будет в свободном растворе, такое же соотношение ионов будет и в двойном слое. Интенсивность адсорбции иона поверхностью ионообменника определяется гидратным радиусом иона и валентностью: чем больше гидратный радиус и меньше валентность, тем менее энергично адсорбируется катион. Поэтому, при обменной адсорбции ионов Na^+ и Ca^{2+} последний будет более интенсивно вытеснять Na^+ из двойного слоя. Установлено, что катионы элементов первой и второй групп располагаются в порядке возрастания интенсивности адсорбции в следующий ряд:

$$Li^+ \rightarrow Na^+ \rightarrow K^+ \rightarrow Mg^{2+} \rightarrow Ca^{2+} \rightarrow Sr^{2+} \rightarrow Ba^{2+}.$$

Если поверхность, имеющая в двойном слое ион Na^+ , контактирует с раствором, содержащим катионы Na^+ и Ca^{2+}, то обязательно возникает обменная реакция, которая заканчивается только после перехода части ионов Ca^{2+} из раствора в двойной слой в таком количестве, чтобы соотношение ионов Na^+ и Ca^{2+} в двойном слое и растворе соответствовало уравнению ионного обмена.

Расположение ионов в двойном слое зависит от размеров пор и капилляров пористой среды. В тонких капиллярах с радиусом, близким к размерам гидратированных катионов (при $r < 5$ мкм), толщина двойного слоя сопоставима с диаметром катионов. В этом случае все ионы внешней обкладки сосредоточены в адсорбционном моноионном слое.

Другими словами: размер пор и каналов играет основную роль в перераспределении катионов, влияя на число подвижных ионов, способных к перемещению.

§ 4. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

Окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) возникает при взаимодействии минералов, обладающих электронной проводимостью, с водными растворами электролитов. При этом атомы металла переходят в раствор в виде катионов, вследствие чего свободные электроны, оставшиеся в металле, делают поверхность отрицательно заряженной, а катионы, перешедшие в раствор, положительно заряжают приповерхностную зону раствора. Между металлом и раствором возникает разность потенциалов – электродный потенциал, который можно рассчитать по формуле Нернста [157]:

$$E_{\ni} = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{p}{P} = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{c}{C}, \qquad (V.102)$$

где p и c – осмотическое давление и концентрация ионов металла в растворе; P – электролитическая упругость растворения металла; C – концентрация ионов металла, соответствующая нормальному электродному потенциалу E_0 данного металла.

Минералы горных пород (сульфиды металлов, закисные и окисные формы железа и др.) в условиях естественного залегания находятся в условиях окислительно-восстановительной обстановки.

«Геохимический цикл преобразования вещества в литосфере начинается с первичной кристиллизации магмы и протекает через изменение и выветривание изверженных пород, при этом происходит перенос и отложение вещества. Далее цикл продолжается через диагенез и окаменение до метаморфизма все в большей и большей степени, пока, наконец, в результате процессов переплавления, не произойдет регенерация магмы» [307].

Устойчивость элемента на определенной стадии окисления зависит от изменения энергии, сопровождающей присоединение или удаление электронов с внешнего энергетического слоя элемента, для перевода его в высшую или низшую степень окисления. В зависимости от количества электронов во внешнем энергетическом слое элементы могут быть и окислителями и восстановителями.

Рассмотрим механизм приобретения восстановительных или окислительных свойств на примере атомов металла – магния (Mg) и неметалла – серы (*S*).

Согласно периодической системе химических элементов Д.И. Менделеева число электронов магния равно 12 и все они располагаются на трех энергетических уровнях, т.е. строение атома Mg можно записать в виде:

$_{+12}$Mg $2e^-$; $8e^-$; $2e^-$.

В химических реакциях атом Mg *отдает* 2 внешних электрона, проявляя *восстановительные* свойства, принимая таким образом степень окисления (+2).

Неметаллы ведут себя иначе. Например, атом серы содержит 16 электронов, а строение электронной оболочки имеет вид:

$_{+16}$ S $2e^-$; $8e^-$; $6e^-$.

Атом серы может проявлять как *окислительные* свойства, *принимая* недостающие для завершения внешнего уровня 2 электрона и получая при этом степень окисления (–2) (например, в соединении с металлом или менее отрицательными элементами – неметаллами: водородом, углеродом и т.д.), так и *восстановительные* свойства, *отдавая* 2, 4 или все 6 внешних электронов более отрицательным элементам: кислороду, галогенам и другим, приобретая при этом степень окисления +2, +4, +6, соответственно.

Таким образом, в химических реакциях металлы проявляют только восстановительные свойства, поскольку атомы металлов способны легко отдавать внешние электроны, превращаясь в положительные ионы.

Другими словами, окисляемые соединения приобретают положительный заряд, а восстанавливаемые – заряжаются отрицательно. Количественной мерой изменения энергии при различных реакциях окисления и восстановления является возникающий при этом потенциал Eh, характеризующий интенсивность этих реакций.

Магматическая среда – сильно восстановительная, и породы, образовавшиеся в процессе затвердения магмы, обычно слабо окислены. Но присутствие свободного кислорода на поверхности Земли обусловливает интенсификацию процесса окисления, характеризующегося высоким окислительным потенциалом. В осадках, богатых органическим веществом, период диагенеза характеризуется началом восстановительных реакций, которые в период метаморфизма становятся особенно интенсивными. Так же, как температура и pH, являющиеся показателями интенсивности протекания любого физико-химического процесса, потенциал Eh является показателем способности среды изменять процесс окисления или восстановления. Величина потенциала Eh зависит от концентрации водородных ионов pH, их активности.

Таким образом, величины потенциала Eh и водородного показателя pH отражают современную физико-химическую обстановку отложений, неся информацию об обстановке и составе первичных компонентов этих отложений. По величине Eh судят о способности горной породы к окислению или восстановлению, о состоянии ее минеральной и органической составляющей. Так, углеводороды нефтяного ряда обладают высокой восстановительной активностью, пониженным потенциалом Eh. Породы, не содержащие нефтяных УВ, характеризуются окислительной активностью и повышенным потенциалом Eh. Цель изучения окислительно-восстановительного потенциала Eh горных пород – выявление нефтегазонасыщенных горных пород, основанное на существовании различия физико-химических свойств пород, насыщенных углеводородами, от таких же пород, но находящихся за контуром нефтенасыщенности.

Однако следует отметить, что абсолютные значения потенциала Eh не всегда могут служить критерием для выделения нефтесодержащих пород. Например, пониженные положительные значения Eh в глинах могут быть связаны с тем, что, с одной стороны, вследствие низких фильтрационных свойств проникновение в них окисляющего агента (воды) затруднено, и глины могут быть обогащены остатками углеводородов – с другой. Более того, отмечено, что рост закисной формы железа и снижение окисной может наблюдаться и в случае одновременного возрастания содержания углеводородов и снижения потенциала Eh как показателя восстановительной характеристики породы. Точно также, увеличение окислительной способности породы, регистрируемой по возрастанию ее потенциала, может быть обусловлено присутствием в породе окисных форм железа. Сероводород также обычно сопутствует скоплениям нефтяных углеводородов – образование и содержание сероводорода связано с деятельностью десульфатизирующих бактерий. При этом сероводород может окисляться закисным железом, образуя сульфид закиси железа. В таком случае восстановительная способность отложений горных пород определяется в основном углеводородами и фиксируется понижением потенциала Eh, в то время как породы, воды которых содержат в основном сероводород, характеризуются резко отрицательным Eh. И в то же время, отрицательным потенциалом Eh отмечаются также породы, в которых содержатся УВ без сероводорода. Поэтому метод

ОВП может быть использован только в качестве вспомогательного при выделении и оценке нефтегазонасыщенных коллекторов, особенно в разрезах глубоких скважин.

В процессе формирования залежей нефтяных углеводородов в осадочных горных породах возрастало значение окислительно-восстановительной обстановки. В частности, для преобразования органического вещества в нефтяные углеводороды нужны были именно восстановительные условия.

Другими словами, пониженные потенциалы Eh являются признаком наличия в горных породах нефтяных УВ, обладающих высокой восстановительной способностью.

Как указывалось выше, окислительно-восстановительные реакции приводят к появлению заряда на поверхности минерала или горной породы и образованию двойного электрического слоя, как и на поверхности электрода при погружении его в раствор. Тогда при наличии окислительной реакции поверхность минерала (породы) заряжается отрицательно, а раствор – положительно. При восстановительной реакции поверхность породы заряжается положительно, а раствор – отрицательно. Эти свойства использованы в методе измерения ОВП и интерпретации полученных результатов.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ Eh И pH ОБРАЗЦОВ ГОРНЫХ ПОРОД

Основные положения методики изложены в работе [227].

Необходимые приборы:

1. pH–метр – милливольтметр типа pH–340 или любой другой, обеспечивающий точность измерений 0,5±1 мВ;
2. Электроды:

– хлорсеребряные (ЭВЛ–08 или ЭВЛ–1М3) в качестве вспомогательных; постоянно хранятся в насыщенном растворе KCl;

– стеклянные (ЭСЛ–41–04 или ЭСЛ–11–04 или ЭСЛ–43–07) в качестве измерительных; постоянно хранятся в 0,1н растворе HCl;

– платиновый (ЭТПЛ–01М или ЭПЛ–1) в качестве измерительного; хранится сухим;

3. Стаканчики стеклянные, высокие, вместимостью 50 мл;
4. Переключатели электродов для обеспечения одновременной работы с несколькими экспериментальными ячейками, в которые помещаются пробы исследуемых образцов пород;
5. Монтажные (экранированные) провода.

Реактивы:

1) калий хлористый KCl, насыщенный раствор (600 г на 1 л дистиллированной воды);
2) красная кровяная соль $K_3[Fe(CN)_6]$;
3) желтая кровяная соль $K_4[Fe(CN)_6]$;
4) серная кислота H_2SO_4 (концентрированная);
5) бихромат калия $K_2Cr_2O_7$;
6) спирт этиловый;
7) стандарт-титры для приготовления буферных растворов;
8) кислота соляная HCl, 0,1-н раствор;
9) вода дистиллированная и бидистиллят;
10) кислота азотная HNO_3 (50%-ный раствор).

Подготовительные работы

Измерительный прибор – милливольтметр настроить в соответствии с прилагаемой инструкцией; перед измерением прогреть в течении не менее 30 мин. Подготовка стеклянных электродов осуществляется согласно паспорту для данного типа электродов. Перед каждым измерением проволочный платиновый электрод необходимо прополоскать в 50%-ном растворе HNO_3, затем промыть дистиллированной водой, после чего протереть спиртом и снова сполоснуть водой. Подготовка платиновых электродов рекомендуемым способом перед каждым определением ОВП способствует получению устойчивых и сопоставимых показаний Eh на образцах горных пород.

Подготовка образца

Рекомендуется изучать ОВП образцов пород, максимально представляющих разрез исследуемых отложений.

Из срединной части надежно сохраненного образца породы откалывается кусочек массой ~15 г, который затем измельчается в фарфоровой ступке до размеров частиц 2–3 мм. Отсеивается пыль и убираются более крупные частички. Необходимо, чтобы полученный шлам был однородным по размерам зерен. Как показал опыт, оптимальной массой исследуемого шлама является 10 г. Приготовленные пробы шлама хранятся или в бюксах, или в аптечных пакетиках из кальки.

Подготовка к проведению измерений

Величины pH и Eh определяются поочередно на одних и тех же контролируемых растворах. Надежность работы прибора проверяется не реже одного раза в 3 дня по специально подготовленным буферным растворам. По показаниям буферного раствора проверяется работа электродов, т.е. исходное (нулевое) положение.

Состав буферного раствора:

1,1 г красной кровяной соли +1,2 г желтой кровяной соли +7,45 г хлористого калия на 1 л бидистиллята.

Нормальный потенциал хлорсеребряного электрода равен 201±2 мВ, и буферный раствор должен показать Eh = 430 мВ (так как в эту величину входит значение потенциала водородного электрода Eh = 201 мВ). Например, измеренный Eh на буферном растворе оказался равным 250 мВ, тогда 250+201 = 451, а нужно было 430 мВ. Но такое превышение допустимо из-за колебаний температуры. Проверяется величина ОВП бидистиллята Eh = 210 мВ.

Порядок проведения измерений

Целесообразно работать с пятью измерительными ячейками – стаканчиками. Установить в стаканчики эталонированные стеклянный, платиновый и хлорсеребряный электроды, засыпать в стаканчик подготовленный шлам, залить бидистиллятом «заподлицо», т.е. на 1–2 мм над поверхностью шлама, тщательно перемешать стеклянной палочкой для удаления пузырьков воздуха. Подключаются платиновый и хлорсеребряный электроды. Сразу же после проявления сигнала измеряемой величины Eh зафиксировать время начала замеров и величину потенциала $Eh_{нач}$. Замеры $Eh_{изм}$ производятся каждую минуту в те-

чение первых 5–10 мин и рассчитывается среднее значение, что соответствует участку измерения ОВ–потенциала, на котором начинает проявляться тенденция к достижению установившегося значения Eh. После замедления уменьшения значений потенциала до 10 мВ в мин отсчеты можно выполнять не чаще, чем через 20–30 мин, до установления постоянных значений $Eh_{кон}$; на это требуется не менее 5–6 часов.

Характерной особенностью потенциала Eh горных пород является его способность изменяться в процессе измерений в двух направлениях: потенциал Eh понижается при восстановительной активности породы и возрастает в случае окислительной активности горной породы, что может служить косвенным критерием характера насыщения породы. Так, в первом случае изменение потенциала Eh указывает на присутствие в породе нефтяных углеводородов, а во втором – на отсутствие в породе восстановительной компоненты и наличие только воды. Соотношения величин $Eh_{нач}$ и $Eh_{кон}$ описываются неравенствами: $Eh_{нач} > Eh_{кон}$ или $Eh_{нач} < Eh_{кон}$, что соответствует увеличению или уменьшению потенциала Eh.

Таким образом, величина изменения потенциала Eh горных пород от начальной до конечной характеризуется амплитудой ΔEh окислительно-восстановительного потенциала. Большая величина ΔEh свидетельствует о большей активности ОВП. Форму записи в журнал необходимо подобрать заранее. Для большего удобства и наглядности рекомендуется графическое представление результатов измерений Eh путем построения двух кривых изменения с глубиной начальных и конечных значений Eh. Диаграмма значений $Eh_{нач}$ и $Eh_{кон}$ дополняется диаграммой амплитуды ΔEh (шламограммой), учитывающей направление изменения потенциала Eh.

Рекомендуется показания $Eh_{нач}$ соединять пунктиром, а показания $Eh_{кон}$ – сплошной линией. Соединять точки между собой можно лишь в том случае, если интервал между образцами составляет не более 2–3 м. Показания увязываются с диаграммами других геофизических параметров (КС, ПС).

Результаты измерений ОВ потенциала горных пород интерпретируются следующим образом.

1. Устанавливается характер соотношения величин $Eh_{нач}$ и $Eh_{кон}$ в отдельных пластах и пропластках и сравнивается с преобладающим видом этих соотношений в пределах толщ, пластов и целых стратиграфических подразделений.

2. Точно также, по известным величинам $Eh_{нач}$ и $Eh_{кон}$ устанавливаются соответствующие им значения изменений ОВП – ΔEh. Величина ΔEh коррелируется с емкостью окислительной или восстановительной активности породы. Другими словами, амплитуда ΔEh является косвенной характеристикой емкостных свойств горной породы.

Замечено, что плотные, низкопористые горные породы имеют величины ΔEh ≈ 20–40 мВ. Коллекторы с пониженными коллекторскими свойствами имеют ΔEh от 50–60 до 80–100 мВ. «Хорошим» коллекторам свойственны значения ΔEh = 100–150 мВ.

Совокупность перечисленных выше сведений в большинстве случаев позволяет установить характер насыщения исследуемых отложений. Установление в пределах изучаемых отложений устойчивой смены соотношения величин Eh потенциала от $Eh_{нач} > Eh_{кон}$ к $Eh_{нач} < Eh_{кон}$ указывает на изменение характера насыщения пород, а также на возможность определения начального положения ВНК.

Эффективность метода ОВП снижается при изучении водонасыщенных пластов с остатками связанной нефти и битумов, что характерно для прикон-

турных зон залежей и отложений, оказавшихся на пути миграции нефтяных УВ при формировании этих залежей.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ pH

Для измерения pH с помощью переключателя электродов подключаются хлорсеребряный и стеклянный электроды. Перед началом измерений проверяется pH бидистиллята, равный 7,0. После измерения первых показаний Eh прибор устанавливается на измерение pH тех же растворов. Каждая измерительная ячейка подключается после того, как в предыдущей зарегистрированы величины $Eh_{нач}$. При работе с несколькими измерительными ячейками электроды необходимо пронумеровать.

В заключение следует отметить, что измерение величин ОВП не входит в обязательный комплекс петрофизического обеспечения подсчета запасов и интерпретации ГИС. Но с точки зрения более углубленного изучения электрохимической способности горных пород этот метод может рассматриваться как надежный и достаточно информативный.

§ 5. ФИЛЬТРАЦИОННЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

Процесс физико-химического взаимодействия электролита с поверхностью горной породы в условиях изменяющейся концентрации фильтрующейся жидкости очень сложен, так как объединяет различные по своей физической сущности явления: адсорбцию и диффузию ионов. При этом, если адсорбция ионов зависит в основном от энергетической неоднородности адсорбента и минерального состава раствора, то диффузия заряженных частиц зависит не только от их подвижности, но и от внешних сил (термодинамических условий, перепада давления, концентрации электролита, скорости обменных реакций и т.д.). Поэтому для лучшего понимания механизма взаимодействия электролита с породой каждое из этих явлений рассматривается отдельно друг от друга: адсорбция, ионный обмен, двойной ионный слой, поверхностная проводимость, поляризация, и, как результат сложного взаимодействия, возникновение в горной породе естественных потенциалов. В зависимости от превалирующей роли того или иного процесса в поляризации породы выделяются диффузионно-адсорбционный, окислительно-восстановительный и фильтрационный потенциалы.

Таким образом, фильтрационный потенциал является составной частью естественной электрохимической активности горных пород, обусловленной свойством последних поляризоваться под действием различных физико-химических процессов.

Фильтрационнный потенциал (или потенциал течения) возникает в капиллярах при течении в них водных растворов электролитов, вовлекающих в общий гидродинамический поток ионы подвижной части диффузной обкладки двойного электрического слоя. Принудительное перемещение ионов по капиллярам под действием внешнего перепада давления приводит к возникновению электрического тока и появлению на концах капилляров разности потенциалов $\Delta U_{ф}$.

Механизм возникновения фильтрационного потенциала объясняется следующим образом. Вследствие избирательной адсорбции твердой фазой ионов вод различной минерализации, фильтрующихся сквозь горную породу, эти во-

ды по направлению течения обогащаются ионами, которые обладают меньшей способностью к адсорбции и ионному обмену. Так как в большинстве случаев обычно анионы лучше сорбируются поверхностью горной породы, то раствор по направлению своего движения приобретает положительный электрический заряд (обогащение раствора катионами), и потенциал возникающего электрического поля увеличивается в этом же направлении. В случае преобладающей адсорбции катионов (например, в карбонатных породах) потенциал электрического поля в направлении течения жидкости уменьшается.

Для неглинистых горных пород установлена эмпирическая зависимость [362]

$$\Delta U_{\text{ф}} = A_{\text{ф}} \cdot \rho \cdot \Delta P,$$

где $\Delta U_{\text{ф}}$ – разность потенциалов фильтрационной природы; ρ – удельное электрическое сопротивление фильтрующейся жидкости; ΔP – перепад давления на интервале фильтрации; $A_{\text{ф}}$ – фильтрационная активность горной породы, определяемая разностью потенциалов, которая возникает при фильтрации раствора NaCl с $\rho_{\text{в}} = 1{,}0$ Ом·м при температуре $T = 18$ °С под давлением $P = 1 \cdot 10^5$ Па.

В работе [197] приведена несколько модифицированная формула для потенциала течения в капиллярах, у которых толщина ДЭС мала по сравнению с радиусом капилляра:

$$\Delta U_{\text{ф}} = \frac{\xi \cdot \rho_{\text{в}} \cdot \varepsilon}{4 \cdot \pi \cdot \mu} \Delta P,$$

где ξ – электрокинетический потенциал; $\rho_{\text{в}}$, ε, μ – УЭС, диэлектрическая проницаемость и вязкость фильтруемой жидкости, соответственно; ΔP – перепад давления между концами капилляра.

Отсюда:

$$\xi = \frac{4\pi \cdot \mu \cdot U_{\text{ф}}}{\rho \cdot \varepsilon \cdot \Delta P} = \frac{4\pi \cdot \mu \cdot U_{\text{ф}}}{\varepsilon \cdot \Delta P} \cdot \varkappa_V, \qquad \text{(V.103)}$$

где $\varkappa_V$ – удельная электропроводность свободного раствора.

Величину ξ обычно называют потенциалом Гельмгольца, который принято рассчитывать по формуле

$$\xi = \frac{4\pi \cdot \mu \cdot E}{\varepsilon \cdot \Delta P} \cdot \varkappa_V, \qquad \text{(V.104)}$$

где E – потенциал Нернста или падение потенциалов на толщине ДЭС. В таком случае разность потенциалов между твердой поверхностью и свободным электролитом (за пределами ДЭС) и есть ξ-потенциал. Знак электрокинетического потенциала ξ соответствует знаку электрического заряда твердой поверхности.

Из формулы (V.104) видно, что потенциал Гельмгольца ξ не учитывает движения зарядов вдоль твердой поверхности, т.е. поверхностную проводимость $\varkappa_S$. Поэтому более правильное выражение для величины электрокинетического потенциала пористой среды имеет вид

$$\xi = \frac{4\pi \cdot \mu \cdot E}{\varepsilon \cdot \Delta P} \cdot (\varkappa_V + \varkappa_S). \qquad \text{(V.105)}$$

Если обозначить эту поправку через $\alpha = (\varkappa_V + \varkappa_S)/\varkappa_V$, то $\xi^0 = \alpha \cdot \xi$.

К сожалению, некоторые исследователи электрокинетический потенциал ξ^0 тоже называют «потенциалом течения», не делая различий между $U_ф$ и ξ^0. В действительности величина ξ^0 больше величины $U_ф$ на величину поверхностной проводимости, которую иногда называют конвективным током [401].

Однако, несмотря на то, что существование значительной величины потенциала $U_ф$ осложняет интерпретацию составляющей амплитуды $\Delta U_{сп}$ диффузионно-адсорбционного происхождения, лабораторные исследования и, следовательно, литература, посвященные экспериментальному изучению фильтрационного потенциала на образцах горных пород, очень незначительны.

Среди отечественных работ следует отметить работу Ф.Д. Овчаренко [339], посвященную экспериментальному определению ξ-потенциала в глинах, насыщенных различными катионами. Было получено, что величины ξ-потенциала зависят от типа катиона. По силе воздействия на рост электрокинетического потенциала глин катионы располагаются в следующем порядке: $K^+ > Na^+ > H^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+}$. Это значит, что электрокинетическое притяжение катионов к поверхности глинистых частиц зависит от валентности ионов: по мере увеличения истинного радиуса адсорбированного иона и его поляризации величина ξ-потенциала уменьшается.

В зарубежных работах [532, 588] приведены варианты схем установок для измерения потенциала течения при фильтрации жидкости сквозь капилляр. Установка содержит устройство, обеспечивающее фильтрацию жидкости под давлением сквозь капилляр, а также два электрода, вмонтированных по обе стороны капилляра. Отмечено, однако, что при измерении величины потенциала течения, как и при исследовании других электрокинетических явлений, получение воспроизводимых результатов затруднено.

По-видимому, в связи с определенными экспериментальными трудностями и в отечественной, и в зарубежной литературе отсутствует описание вариантов методик измерения $U_ф$ на образцах горных пород в лабораторных условиях. Поэтому дать конкретные рекомендации по методике измерения этой величины не представляется возможным.

§ 6. ПОТЕНЦИАЛ ВЫЗВАННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

Вызванная (или искусственная) поляризация возникает в горной породе после воздействия электрического тока (постоянного или низкочастотного 0–100 Гц): в горной породе возникают вторичные электрические заряды, происхождение которых связано с электрохимическими и электрокинетическими свойствами пористой среды, содержащей электролит.

Существует несколько мнений относительно природы возникновения потенциалов вызванной поляризации (ВП), обусловленной следующими физико-химическими процессами:

1) электродной и объемной поляризацией горных пород;

2) концентрационной поляризацией насыщающих электролитов;

3) электроосмосом;

4) диффузией, т.е. различием чисел переноса ионов в поровых каналах с разным сечением.

Основные породообразующие минералы являются диэлектриками, поэтому порода проводит электрический ток за счет ионов солей, растворенных в воде, содержащейся в порах. Для пород с электронной проводимостью (наличие в породе сульфидов, графита, магнетита и др.) твердая фаза уже не является ли

электриком, а электрохимические процессы идут гораздо более интенсивно, чем для пород с ионной проводимостью.

Электродная и концентрационная поляризации характерны для пород с электронной проводимостью. В породах с ионной проводимостью, по мнению [175], наблюдается объемная поляризация, которая заключается в деформации внешней обкладки двойного электрического слоя при пропускании тока через породу.

Электроосмотическая гипотеза образования вызванной поляризации в настоящее время не нашла достаточного обоснования, а диффузионная модель считается наиболее теоретически и экспериментально разработанной [196, 238, 239].

При пропускании электрического тока через породу, содержащую электролит, начинают происходить следующие основные процессы:

1) окислительно-восстановительные;

2) зарядка емкости двойного электрического слоя;

3) накопление заряда, эквивалентное действию, подобному адсорбции продуктов электрохимических реакций [362].

Если модель пористой среды представить в виде системы широких пор и узких соединяющих каналов, то очевидно, что двойной электрический слой поразному влияет на перемещение зарядов разного знака в зависимости от проходного сечения пор и каналов: подвижность ионов в узких каналах значительно ниже по сравнению с более широкими. В результате различия подвижности ионов в поровых каналах разного сечения возникает неравномерное их распределение по объему пустотного пространства. После выключения электрического тока смещенные заряды возвращаются на «свои места» со скоростью, зависящей от размера каналов, вызывая возникновение разности потенциалов $\Delta U_{вп}$ или тока поляризации. Время существования этого вторичного электрического поля в терригенных породах изменяется в пределах 1,5–9 с.

Для количественной характеристики способности горных пород создавать поле вызванной поляризации введено понятие поляризуемости η, или вызванной электрохимической активности $A_в$, определяемое соотношением:

$$\eta = A_в = \frac{\Delta U_{вп}}{\Delta U} \cdot 100\ \%, \qquad \text{(V.106)}$$

где ΔU – разность потенциалов между измерительными электродами во время пропускания тока; $\Delta U_{вп}$ – разность потенциалов между этими же электродами после выключения тока.

В процессе измерений дополнительно фиксируются условия проведения эксперимента: время пропускания тока, т.е. время зарядки $t_з$; время, прошедшее с момента выключения тока до момента измерения $\Delta U_{вп}$, т.е. время задержки t; плотность поляризующего тока j.

Знак потенциала $U_{вп}$ определяется знаком поляризующего внешнего поля. Величина $A_в$ всегда меньше единицы и для осадочных пород с ионной проводимостью изменяется в диапазоне $A_в$ = 0,01–0,03, а для пород с электронной проводимостью доходит до 0,5.

Изучению природы $U_{вп}$ и зависимости этого параметра от многих факторов, в частности, от физических и физико-химических свойств горных пород, было уделено большое внимание в период 1950–1970-х годов. Особенно большой вклад был сделан работами М.Г. Латышовой, В.Н. Кобрановой и др. [277].

Проведенные исследования позволили выявить достаточно тесную зависимость вызванной поляризации от различных факторов.

Величина вызванной электрохимической активности $A_в$ увеличивается:
– с возрастанием плотности поляризующего тока;
– с увеличением удельной поверхности пород;
Величина $A_в$ уменьшается:
– с уменьшением минерализации пластовых вод;
– с уменьшением проницаемости пород.

Следует отметить, что применение в нефтегазовых скважинах метода ВП оказалось достаточно успешным при выделении проницаемых интервалов в терригенных коллекторах, трещинных зон в карбонатных коллекторах, а также при выявлении интервалов прорыва пресных законтурных вод в процессе разработки месторождений [175].

Петрофизическое обеспечение интерпретации материалов геофизического метода ВП в настоящее время фактически отсутствует, поскольку лабораторная методика определения $U_{вп}$ на образцах горных пород долгие годы не была востребована. Однако в лабораторной практике электроразведки используются 3 методики измерений вызванной поляризации:

1) импульсная;
2) амплитудно-частотная;
3) фазово-частотная.

Таким образом, если ранее из-за низкого удельного электросопротивления применявшихся промывочных жидкостей ($\rho_в < 1$ Ом·м) нельзя было получить достаточно дифференцированных диаграмм ВП (и это ограничение воспрепятствовало введению метода в комплекс ГИС), то в настоящее время геофизический метод ВП успешно совершенствуется и требует петрофизического обеспечения. Это может послужить отправной точкой для востребованности определения потенциалов вызванной поляризации в практике петрофизических лабораторий [245].

§ 7. ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

Первые экспериментальные данные о строении вещества были получены методами оптической спектроскопии. Сверхтонкая структура атомных спектров позволила установить, что магнитный момент атома может принимать в магнитном поле лишь некоторые дискретные ориентации, каждой из которых соответствует свой уровень энергии. Это свойство магнитного момента назвали квантованием по направлению. Переходы между уровнями сопровождаются поглощением или испусканием кванта энергии определенной частоты. Их можно наблюдать экспериментально, воздействуя на систему внешним электромагнитным излучением такой частоты, которая вызывает переходы между квантовыми энергетическими уровнями молекул. Явление носит резонансный характер, что означает необходимость строгого соответствия расстояния, разделяющего энергетические уровни молекул, с энергией кванта электромагнитного излучения.

Постоянные магнитные моменты молекул могут быть связаны или с электронами или с ядрами. Если поглощение электромагнитной энергии осуществляется ядрами, то магнитный резонанс называется ядерным (ЯМР). Если поглощение осуществляется электронами, то магнитный резонанс называют электронным (ЭПР).

За разработку метода ЯМР и сделанные с его помощью открытия Блоху и Перселлу в 1952 г. была присуждена Нобелевская премия. Метод ЯМР позволил не только определить такие фундаментальные физические

магнитный момент, гиромагнитное отношение ядер, но и нашел широкое применение в различных областях науки, техники и производства. Высокая чувствительность позволяет использовать метод ЯМР при исследовании химической структуры вещества, природы химической связи, явлений диссоциации, комплексообразования. При этом возможно исследовать вещество в твердом, жидком и газообразном состоянии, а также изучать фазовые переходы. Метод ЯМР открыл большие возможности для изучения жидкости в адсорбционных системах и горных породах.

Общая теория метода излагается в ряде известных монографий [449, 495, 496]. При описании ядерного магнитного резонанса обычно пользуются как классической векторной моделью ядерной намагниченности, так и квантовомеханическими представлениями о спиновых уровнях. Первый подход позволяет описать процесс релаксации с помощью уравнений движения для вектора ядерной намагниченности, а второй раскрывает природу явления. Будем рассматривать явление с позиции квантовой механики.

Атомы состоят из атомных ядер и электронных оболочек. Ядро имеет положительный заряд, кратный заряду протона (атому H).

Представим ядро в виде шарика, в котором равномерно распределен положительный заряд. Если шарик вращается, то его заряд движется по круговой орбите вокруг оси вращения. Возникает круговой электрический ток. Ток связан с магнитным полем. Следовательно, вращающееся ядро индуцирует магнитное поле, т.е. является магнитом.

Многие ядра обладают собственным механическим моментом количества движения, который называют спином. Электроны, как и ядра, тоже имеют спин. Если ядро имеет спин, то оно имеет и магнитный момент.

Магнитный момент и спин ядра взаимно пропорциональны. Константа пропорциональности называется гиромагнитным отношением

$$\bar{\mu} = \frac{q}{2 \cdot M \cdot c} \cdot \bar{P} = \gamma \cdot \bar{P} = \gamma \cdot \hbar \cdot \bar{J}, \qquad \text{(V.107)}$$

где $\hbar = h/2\pi$ – постоянная Планка; $\bar{\mu}$ – ядерный магнитный дипольный момент; g – заряд частицы; M – ее масса; c – скорость света; $\bar{P}$ – механический спиновый момент ядра; γ – гиромагнитное отношение; $\bar{J}$ – безразмерный спиновый вектор.

Причем $\bar{\mu}$ и $\bar{P}$ – это два вектора, направленные в одну сторону при положительном знаке гиромагнитного отношения.

Максимально возможное значение компоненты $\bar{J}$ в каком-то направлении называют спиновым квантовым числом I.

Максимальное значение вектора $\bar{\mu}$ в заданном направлении называют просто ядерным магнитным моментом:

$$\mu = \gamma \cdot \hbar \cdot I. \qquad \text{(V.108)}$$

Однако не все атомные ядра имеют собственный механический и, следовательно, магнитный момент. Ядра с четным числом протонов и нейтронов имеют спиновое квантовое число $I = 0$ и не обладают собственным магнитным моментом, поэтому ЯМР на них не наблюдается. Это такие ядра, как C^{12}, O^{16}, Mg^{24}, Si^{28}.

Атомные ядра с нечетным числом как протонов, так и нейтронов имеют целые значения спина $I = 1–6$. Ядра с нечетным атомным весом (нечетное число или протонов или нейтронов) имеют полуцелый спин: $I = 1/2–9/2$.

Из квантовой теории известно, что состояния спина квантованы. Это значит, что проекция вектора $\overline{P}$ на некоторое направление, совпадающее с направлением внешнего магнитного поля, принимает одно из значений, кратное $\hbar$:

$$p_z = m \cdot \hbar,$$

где m – магнитное квантовое число.

Магнитное квантовое число принимает значения I, $(I–1)$, ..., $–I$ всего $(2I + 1)$ значений. Для протона со спином $I = (1/2)$ m может быть равно $+1/2$ и $-1/2$ (рис. V.14).

Компонента магнитного момента ядра

$$\mu_z = p_z \cdot \gamma = m \cdot \hbar \cdot \gamma. \qquad \text{(V.109)}$$

Если ядро поместить в постоянное магнитное поле B_0, то возникает взаимодействие между магнитным моментом ядра μ и полем B_0.

Энергия магнитного дипольного момента в поле B_0:

$$E = -\left(\overline{\mu} \cdot \overline{B_0}\right) = -\mu \cdot B_0 \cdot \cos\alpha, \qquad \text{(V.110)}$$

где α – угол между векторами μ и B_0.

Энергия минимальна, когда угол равен нулю. Максимум энергии достигается когда угол равен 180°, т.е. при антипараллельной ориентации диполя относительно поля B_0.

Квантование спиновых моментов приводит к квантованию уровней энергии системы ядерных магнитных моментов в поле B_0. Возникает $(2I + 1)$ энергетических уровня (ядерный эффект Зеемана). Переходы между уровнями подчиняются правилу отбора $\Delta m = \pm 1$, а разность энергии между соседними уровнями

$$\Delta E = \hbar \cdot \gamma \cdot B_0 = \mu \cdot B_0 / I. \qquad \text{(V.111)}$$

В постоянном магнитном поле устанавливается тепловое равновесие: по

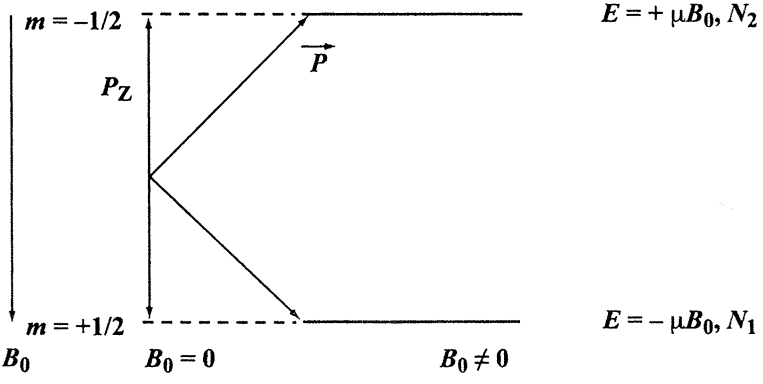


Рис. V.14. Разрешенные направления и энергетические уровни ядра с $I = 1/2$

формуле Больцмана заселенность нижних уровней с меньшей энергией (N_1) будет больше, чем заселенность верхних уровней с большей энергией (N_2). Поэтому результирующий магнитный момент всех атомов образца, помещенного в поле, оказывается не равным нулю. Вещество приобретает ядерную поляризацию, и образец намагничивается. Отношение заселенностей верхнего и нижнего уровней подчиняется соотношению Больцмана:

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp\left(\frac{-\Delta E}{k \cdot T}\right) = 1 - \frac{2\mu \cdot B_0}{k \cdot T}, \qquad \text{(V.112)}$$

где k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура.

Например, для протонов в поле 10 кГс (1Тл) заселенности нижнего уровня на $7 \cdot 10^{-6}$ больше заселенности верхнего уровня, что и обеспечивает возможность наблюдения ЯМР. Отсюда видно, что целесообразно повышать напряженность постоянного магнитного поля, так как при этом увеличивается разность энергии между соседними уровнями и из-за избыточной заселенности нижнего уровня увеличивается чувствительность метода.

Для 0,05 моль воды ядерный парамагнетизм, обусловленный протонами при комнатной температуре, $\chi = 3{,}2 \cdot 10^{-10}$ (CGS). Поскольку неустранимая диамагнитная восприимчивость, обусловленная электронными оболочками, имеет порядок 10^{-5}–10^{-6} (CGS), то наблюдать ядерный парамагнетизм путем измерения статической восприимчивости невозможно. Преимущественная населенность нижних уровней приводит к тому, что число атомов, способных поглощать энергию, больше, чем способных отдавать.

Спонтанные электромагнитные переходы между уровнями запрещены законом сохранения четности. Но они осуществляются под влиянием внешнего электромагнитного излучения, если кванты излучения обладают энергией равной энергии переходов между уровнями. По формуле Бора, энергия кванта вызывающего переходы между уровнями,

$$\Delta E = h \cdot \nu_0. \qquad \text{(V.113)}$$

Отсюда частота излучения (в Гц), вызывающего переходы между соседними уровнями, должна удовлетворять условию:

$$\nu_0 = \frac{\Delta E}{h} = \frac{\gamma \cdot B_0}{2\pi} \qquad \text{(V.114)}$$

и совпадает с частотой ларморовской прецессии (в рад/с)

$$\omega_0 = \gamma \cdot B_0, \qquad \text{(V.115)}$$

где ω_0 – резонансная (ларморовая) частота; ν_0 – частота переменного электромагнитного поля B_1.

Поэтому при наложении переменного электромагнитного поля B_1 частотой ν_0 наблюдается поглощение энергии и выравнивание населенностей уровней. Это явление получило название **«ядерного магнитного резонанса»** (ЯМР).

Постоянная Планка не входит в формулу резонансного условия, что указывает на возможность классического описания явления.

Экспериментально процесс поглощения или испускания энергии можно обнаружить с помощью регистрирующих устройств по уменьшению добротности радиочастотного контура за счет поглощения энергии образцом в течении действия радиочастотного поля B_1 или по спаду электрического сигнала, инду-

цированного в катушке спектрометра магнитными ядрами образца после воздействия радиочастотного поля.

Для наблюдения магнитного резонанса необходимо присутствие в образце магнитных ядер в достаточном количестве. Количество вещества, необходимое для наблюдения, определяется величиной гиромагнитного отношения ядра, количеством ядер в молекуле, природным и искусственно повышенным содержанием ядер, рабочей частотой и чувствительностью спектрометра. Наиболее удобным для наблюдения является ядро водорода, поскольку оно обладает наибольшим гиромагнитным отношением (42,58 МГц/Т) и естественной распространенностью. Аппаратурная чувствительность увеличивается с увеличением напряженности постоянного магнитного поля.

Через некоторое время после начала воздействия ВЧ поля на образец поглощение энергии должно прекратиться (резонансный эффект исчезнуть), поскольку преимущественные переходы ядер на более высокие энергетические уровни выравнивают населенность уровней. В действительности существует и обратный процесс, т.е. переход ядер из возбужденного состояния в основное, восстанавливающий больцмановское равновесие (рис. V.15).

Этот процесс называется спин-решеточной релаксацией и включает перенос энергии от магнитной системы ядерных спинов к их окружению – решетке. Под решеткой понимают все немагнитные (колебательные, вращательные, поступательные) степени свободы атомов и молекул образца. Процесс установления равновесия между системой спинов и решеткой проходит по экспоненциальному закону с характеристическим временем T_1, называемым спин-решеточным или продольным временем релаксации, поскольку в классической модели он описывает приближение к равновесию компоненты намагниченности параллельной B_0. Скорость спин-решеточной релаксации в двухуровневой системе равна удвоенной вероятности переходов между уровнями с $m = +1/2$ и $m = -1/2$:

$$\frac{1}{T_1} = 2W. \qquad \text{(V.116)}$$

Для твердых тел T_1 больше, чем для жидкостей и газов. Для жидкостей T_1 лежит в интервале 10^{-3}–10 с. Для жидкой воды, свободной от растворенного кислорода, T_1 = 3,4 с, для льда T_1 = 10 с, для газообразного водорода T_1 = 0,015 с.

Каждый спин находится в постоянном B_0 и локальном магнитном поле $B_{лок}$, создаваемом магнитными моментами соседних ядер. Например, протон на расстоянии 1Å создает поле 14 Гс ($1{,}4\cdot10^{-3}$ Тл), которое быстро падает с увеличением расстояния от ядра. По этой причине ядра оказываются в разных магнитных полях:

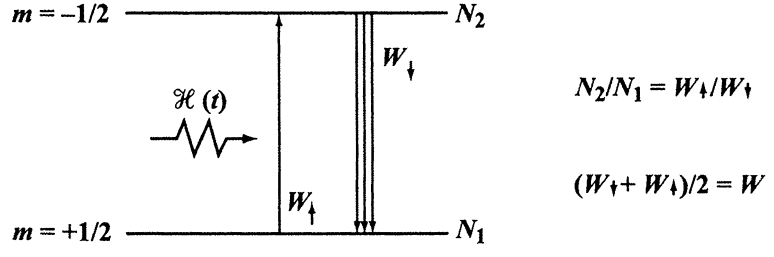


Рис. V.15. Переходы между энергетическими уровнями спиновой системы под действием возмущения (t)

$$B = B_0 \pm B_{лок}. \qquad (V.117)$$

И резонансная частота размазывается в интервале

$$\delta\nu = \frac{\gamma \cdot (B_0 \pm B_{лок})}{2\pi}. \qquad (V.118)$$

Размазывание резонансной частоты отвечает расширению уровней энергии ядерных спинов. Если же частота фиксирована, то резонанс наступает при значениях внешнего магнитного поля, отстоящих друг от друга на расстоянии $\delta B = 2B_{лок}$.

Процесс установления равновесия в самой системе спинов характеризуется временем спин-спиновой или поперечной релаксации T_2. С классической точки зрения распределение частот прецессии приводит к потере фазовой когерентности спиновых изохромат за время T_2. Скорость спин-спиновой релаксации пропорциональна времени жизни ядра в возбужденном состоянии и определяется из соотношения Гейзенберга:

$$\frac{1}{T_2} \sim \pi \cdot \delta\nu \sim \delta B. \qquad (V.119)$$

Если постоянное магнитное поле неоднородно, то ядра в разных частях образца оказываются в различных полях и резонируют при разных частотах. Это вызывает дополнительное расширение линии и уменьшение времени релаксации T_2 (рис. V.16).

Любые процессы, вызывающие флуктуации магнитного поля, являются источником релаксации. В жидкостях, по сравнению с твердыми телами, из-за быстрых молекулярных движений локальные поля усредняются, ширина линии поглощения и скорость спин-спиновой релаксации уменьшаются. Поэтому молекулярная подвижность проявляется в сужении линий ЯМР и увеличении времени релаксации. А поскольку ядро находится на данном уровне энергии не более, чем время T_1, то $T_1 \geq T_2$. В T_1 дают вклад только высокочастотные (с частотой резонанса) процессы, а на T_2 влияют и относительно низкочастотные процессы, например диффузия, химический обмен.

Резонанс на макроскопическом количестве вещества впервые наблюдал Е.К. Завойский в 1944 г., когда им было открыто явление электронного пара-

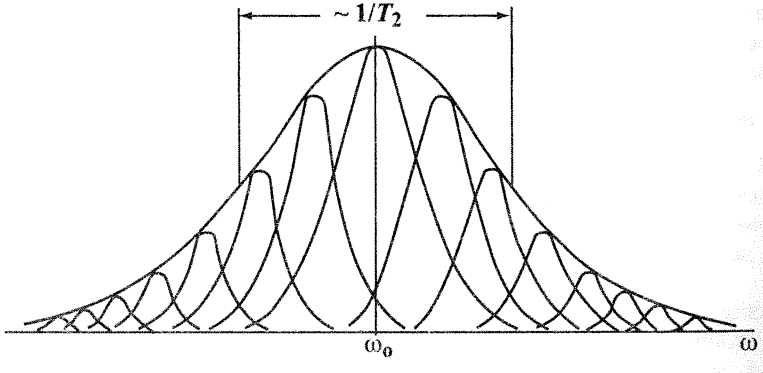


Рис. V.16. Огибающая индивидуальных резонансных линий

магнитного резонанса (ЭПР). Поскольку магнитный момент электрона 9270× $\times 10^{-24}$ эрг/Гс, а протона $14 \cdot 10^{-24}$ эрг/Гс, то в поле B_0 = 10 кГс (1 Тл) резонансная частота электронов равна 28 000 МГц, а протонов 42 МГц.

По способу наблюдения методы ЯМР традиционно делят на стационарные и импульсные. В стационарных методах образец испытывает воздействие высокочастотного электромагнитного поля в течении всего времени наблюдения. Получаемые спектры ЯМР представляют собой сигнал поглощения или его первую производную, интегральная интенсивность которого пропорциональна числу резонирующих ядер. Стационарными методами изучают как жидкости, так и твердые тела.

Среди стационарных методов различают методы высокого разрешения и широких линий (рис. V.17). Область применения методов высокого разрешения ограничена жидкостями, а ширина спектров составляет менее 0,1 % приложенного постоянного магнитного поля. Методы широких линий применяют для исследования твердых тел и жидкостей, ширина спектров составляет 1–10 % величины приложенного постоянного магнитного поля.

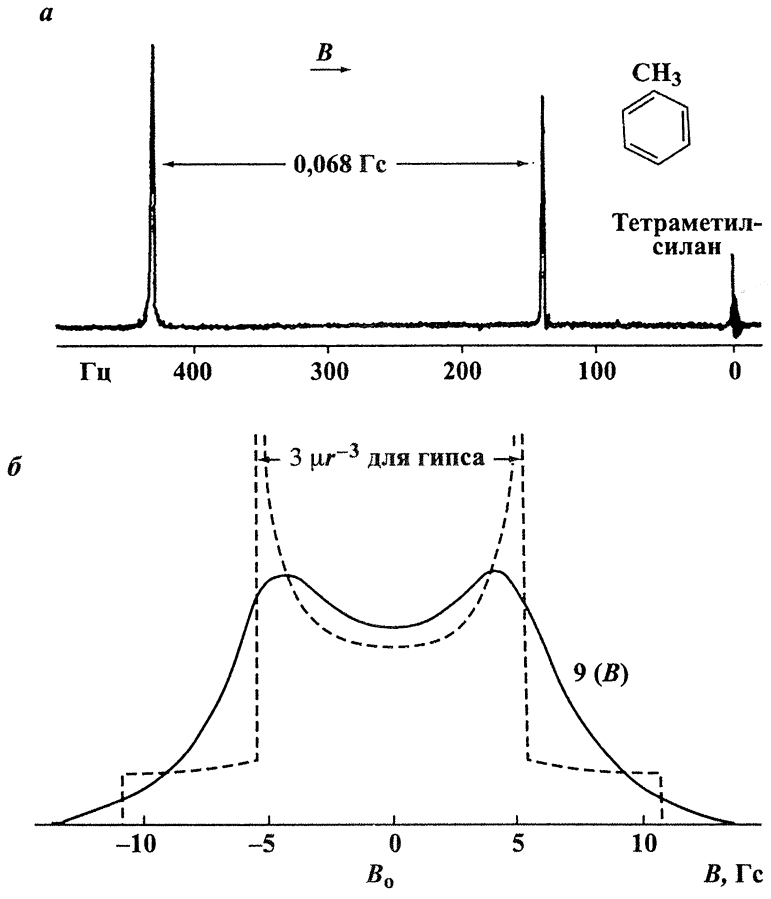


Рис. V.17. Стационарные методы:
а – спектр высокого разрешения толуола при частоте 60 МГц; *б* – спектр широких линий гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, B_0 = 6,8 кГс

Стационарные методы базируются на том, что резонансная частота для ядра при отсутствии всяких взаимодействий является его характерным свойством. В зависимости от химического соединения, куда входит ядро, т.е в зависимости от его магнитной неэквивалентности из-за экранирующего влияния электронных оболочек соседних ядер резонансная частота меняется. Смещение резонансной частоты называют химическим сдвигом (ХС). С помощью ХС получают информацию об электронном окружении ядра в рассматриваемой молекуле и идентифицируют химическое вещество. На рис. V.17 показан спектр ПМР толуола при частоте 60 Мгц (B_0 = 14 кГс). Электронная плотность вокруг протонов в метильной группе выше, чем в группе CH, поэтому сигнал группы CH_3 расположен в области более высокого магнитного поля, а ХС между сигналами составляет 4,85 миллионных долей от величины постоянного поля (0,068 Гс в поле 14 кГс). Отношение площадей линий равно 5:3 и соответствует количеству протонов в группах 5(CH):CH_3. Максимальная амплитуда сигнала определяется соотношением

$$M_0 \sim N \cdot (I + 1) \cdot \mu \cdot \omega_0^2, \qquad \text{(V.120)}$$

где N – число резонирующих ядер.

В твердых телах естественная ширина линии обычно на порядок больше химических сдвигов, поэтому линии отдельных ядер не разрешаются. Лишь в отдельных случаях удается связать ширину линии со строением образца. Например, для двухспиновой системы – поликристаллического гипса ($CaSO_4 \times 2H_2O$) спектр поглощения имеет вид дублета. Расстояние между «горбами» позволяет определить межпротонное расстояние в молекуле воды. Интегральная интенсивность линии поглощения

$$J = \int_{-\infty}^{\infty} g(B) \cdot dB \qquad \text{(V.121)}$$

определяется площадью под кривой и пропорциональна числу резонирующих ядер, которое можно определить, используя эталоны сравнения.

В импульсных методах применяют короткие импульсы ВЧ колебаний различной длительности, а наблюдение за поведением системы спинов производят по окончании импульса. В зависимости от длительности импульса t_p происходит поворот вектора намагниченности M на 90° или 180°. При $t_p = (\pi/2)\cdot(1/\gamma\cdot B_1)$ говорят о 90^0, а при $t_p = \pi/\gamma\cdot B_1$ – о 180° импульсе. Макроскопическая намагниченность M_0 пропорциональна числу резонирующих ядер N и определяется соотношением

$$M_0 \sim N \cdot \frac{\gamma^2 \cdot \hbar^2 \cdot I \cdot (I + 1)}{3k \cdot T} \cdot B_0. \qquad \text{(V.122)}$$

Измеряется амплитуда сигнала $A(t)$ в момент времени t, пропорциональная вектору намагниченности $M(t)$ и временам релаксации T_1 и T_2, которые определяются как времена спада продольной и поперечной компонент вектора ядерной намагниченности. Схемы импульсных экспериментов могут быть различны. На рис. V.18 приведена импульсная последовательность 90–τ–180–2τ–180–2τ– ... (Carr, Purcell, Meiboom, Gill), используемая для измерения времени поперечной релаксации T_2. Здесь A_0 – амплитуда сигнала ЯМР, пропорциональная M_0 при $t = 0$. Импульсные методы применимы, когда t_c – время цикла импульсной последовательности, а тем более τ – время между двумя ВЧ им-

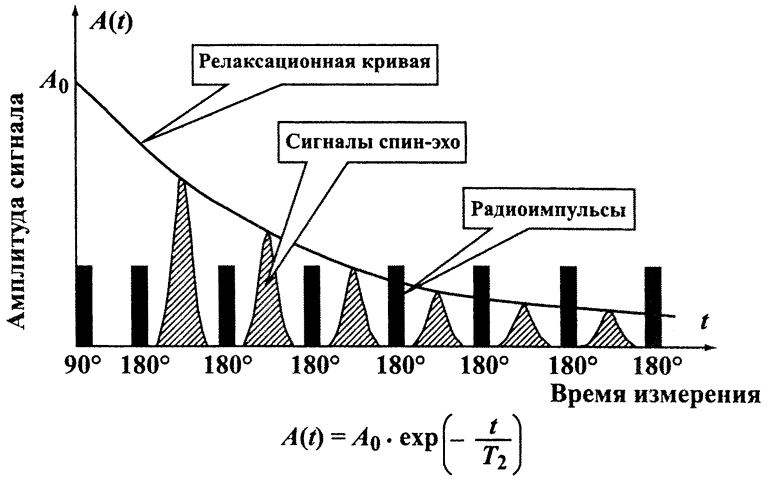


Рис. V.18. Импульсная последовательность 900–τ–1800–2τ–1800–2τ– (Carr, Purcell, Meiboom, Gill)

пульсами меньше T_1 и T_2. Поскольку даже в современных приборах трудно сделать t_c меньше 15–20 мкс, а для большинства твердых тел T_2 меньше 40–60 мкс, то импульсными методами изучают в основном жидкости. Преимуществом импульсных методов является непосредственное измерение времен релаксации, но они непригодны для изучения структуры вещества.

Замечательным свойством ядерной магнитной релаксации является ее связь с молекулярным движением. Поскольку каждый ядерный магнитный момент участвует в молекулярном движении, он создает локальные магнитные поля на окружающих спинах. Хаотические флуктуации локальных магнитных полей являются основной причиной уменьшения скорости релаксации. Следовательно, это открывает возможность для изучения молекулярных движений с помощью времен релаксации. Для жидкостей типичным молекулярным движением, приводящим к флуктуации локального магнитного поля, является трансляционная и вращательная диффузия.

Теория релаксации ядерных спинов в молекуле воды за счет магнитных диполь-дипольных взаимодействий предложена Бломбергеном, Парселлом и Паундом [510]. Было показано, что времена релаксации жидкости определенным образом связаны со временем корреляции τ_c, которое характеризует подвижность молекул. Время корреляции имеет порядок времени, необходимого чтобы молекула повернулась на 1 радиан или прошла расстояние, соизмеримое с ее собственными размерами. Время корреляции определяется через параметры молекулярного движения и связывается с коэффициентом диффузии и вязкостью жидкости.

Таким образом, в предположении диполь-дипольного механизма релаксации по измеренным T_1 и T_2 можно определить абсолютную характеристику подвижности – время корреляции молекулярного движения, и связать ее с диффузией и вязкостью:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} = A \cdot \tau_c, \qquad \text{(V.123)}$$

$$\tau_c = C \cdot \frac{\eta}{T}, \qquad \text{(V.124)}$$

где η – динамическая вязкость, а в коэффициенты A и C входят лишь константы.

Температурная зависимость времени корреляции описывается по закону Аррениуса:

$$\tau_c = \tau_0 \cdot \exp\left(E_a / R \cdot T\right), \qquad \text{(V.125)}$$

где E_a – энергия активации движения, характеризующая высоту барьера, который должна преодолеть молекула для изменения своего положения.

Энергия активации показывает энергетическое состояние данной категории воды, ее связь с поверхностью. С учетом закона Аррениуса по температурной зависимости времен релаксации можно определить энергию активации молекулярного движения. Значения τ_c для маловязких жидкостей колеблются в пределах 10^{-12}–10^{-11} с, а для вязких 10^{-9}–10^{-7} с. Для воды $\tau_c = 2, 2 \cdot 10^{-12}$ с, для льда $\tau_c = 10^{-5}$ с.

Однако, определение времен корреляции в соответствии с теорией БПП следует проводить с осторожностью, учитывая, что вклад в измеряемые времена релаксации могут оказывать не только диполь-дипольные взаимодействия ядерных спинов, но и парамагнитные примеси.

Как отмечалось ранее, всякое взаимодействие спина с локальным магнитным полем является механизмом релаксации. Если в изучаемой системе имеются парамагнитные ионы Mn^{2+}, Cu^{2+}, Cr^{3+}, Ni^{2+}, Co^{2+} (т.е. ядра с неспаренным электроном), то из-за большого магнитного момента электрона локальное магнитное поле, создаваемое им на окружающих ядрах, может достигать 1Тл (10 кГс). Это вызывает уменьшение времен релаксации. Так, при содержании 0,06 моль/л соли железа $\{Fe(NO_3)_2\}$ в растворе, T_1 для воды уменьшается от 3,4 до 0,013 с. То есть причиной уменьшения времен релаксации может являться не молекулярная подвижность, а наличие парамагнитных примесей. Причем в присутствии парамагнитных ионов увеличение вязкости не вызывает изменений в скорости релаксации. Количество резонирующих ядер в системе, пропорциональное начальной амплитуде сигнала ядерной намагниченности, не зависит от наличия парамагнитных примесей.

Определить, какой из механизмов дает вклад в релаксацию, можно по температурной зависимости времен релаксации. В случае ядерного диполь-дипольного механизма времена релаксации уменьшаются с понижением температуры из-за ограничения подвижности ядер. В случае электрон-ядерного взаимодействия времена релаксации настолько малы, что практически не зависят от температуры.

Вся информация, получаемая на основе метода ЯМР, базируется на следующих измеряемых параметрах:

1. Интенсивность линии поглощения (в стационарных методах) или начальная амплитуда сигнала магнитной индукции (в импульсных методах) пропорциональна числу резонирующих ядер. Это позволяет решать задачи количественного анализа.

2. Времена релаксации, которые в ряде случаев характеризуют подвижность исследуемых ядер. Это позволяет разделять жидкости с разной подвижностью и качественно оценивать их подвижность.

3. Структура линии поглощения характеризует данное химическое вещест-

во. Это позволяет определять состав и строение химического соединения, что активно используется в органической химии.

Применение методов ЯМР для изучения таких гетерогенных систем, как горные породы, имеет ряд особенностей. Коллекторы представляют собой многофазную, многокомпонентную, дисперсную систему, свойства которой в значительной степени определяются количеством и свойствами поровой воды. Фазовая неоднородность определяет наличие границы раздела между фазами и характеризуется величиной удельной поверхности. Молекулы каждой фазы, находящиеся у границы раздела фаз, образуют граничные слои со свойствами, отличными от свойств этих фаз в объеме. Возникновение граничного слоя жидкости с особыми свойствами, так называемой связанной воды, обусловлено полем молекулярных и электрических сил, возникающих на границе раздела фаз и затухающих с удалением от поверхности – поверхностных сил.

По этой причине поровая вода не является однородной фазой, а характеризуется изменением свойств по нормали к твердой поверхности. В петрофизических исследованиях выделяют разные категории связанной воды по степени ее влияния на ту или иную изучаемую физическую характеристику (например, на удельное электрическое сопротивление). При этом различные авторы вкладывают в понятие «связанная» вода различный смысл. Причина этого заключается в том, что радиус действия различных по природе поверхностных сил неодинаков, вследствие чего эффективная толщина граничных слоев воды, определяемая экспериментально, зависит от измеряемого свойства и той точности, с которой измеряется отклонение этого свойства от своего нормального значения. Граничный слой жидкости принципиально неоднороден, и проведение его границы всегда несколько условно. Обзор физико-химических исследований дисперсных и капиллярно-пористых систем показывает, что на гидрофильных поверхностях максимальная толщина слоя воды с измененными структурными свойствами составляет 5–7нм, а толщина наиболее измененной по динамическим параметрам части не превышает 1нм. Для глинистых пород максимальная толщина слоя воды с измененными свойствами соответствует воде, связанной с поверхностью адсорбционными силами (адсорбционно-связанной воде), т.е. включает воду моно- и полимолекулярной адсорбции. Много это или мало? Например для глин с удельной поверхностью 10 $м^2/г$ это соответствует весовой влажности 5–7 % или полной водонасыщенности при $K_п$ = = 13–18 %.

Поскольку метод ЯМР обладает высокой чувствительностью к подвижности молекул исследуемого вещества и позволяет проводить прямые количественные определения, он с успехом используется для изучения свойств граничных слоев жидкости. Время релаксации воды, адсорбированной на глинах, угле, целлюлозе, значительно меньше времен релаксации воды в объеме. Это объясняется уменьшением подвижности молекул воды у твердой поверхности. Причем времена релаксации увеличиваются с увеличением степени заполнения водой. Методом ЯМР было показано [365], что у поверхности глинистых минералов: монтмориллонита и каолинита, в слое толщиной 1,5–21 нм время корреляции воды снижено на порядок и составляет 10^{-11} с.

Экспериментально установлено, что адсорбированная вода может характеризоваться несколькими временами релаксации, т.е. ее можно рассматривать как многофазную систему, где каждая «фаза» имеет свою подвижность. Здесь под «фазой» понимают совокупность ядер, обладающих одинаковыми параметрами ЯМР. Теоретическая модель релаксации адсорбированной жидкости предложена Циммерманом и Бриттином и предполагает наличие нескольких фаз, с

различными временами релаксации [654]. В наблюдаемое время релаксации дает вклад каждая фаза:

$$\frac{1}{T_{i,\text{ набл}}} = \sum_{i=1}^{i=2} \frac{P_к}{T_{iк}}. \qquad \text{(V.126)}$$

где $P_к$ – населенности фаз, i = 1,2.

В зависимости от условий обмена между фазами в системе может наблюдаться одно или несколько времен релаксации. При быстром обмене, когда фазы не наблюдаются раздельно, проводят измерения при пониженной температуре, когда обмен между фазами заторможен.

Наибольшее распространение в петрофизике получил импульсный метод ЯМР. Напомним, что в импульсных методах сигнал от протонов твердой фазы обычно не наблюдается, а ядра жидкости определяют одну или несколько компонент спада ядерной намагниченности с различными временами релаксации. Интенсивности компонент сигнала поровой жидкости пропорциональны их весовому содержанию. Для протонов в твердой фазе $T_2 < T_1$. Для жидкостей $T_1 = T_2$, но чаще всего из-за процессов диффузии и неоднородности постоянного магнитного поля $T_2 < T_1$. Для жидкости у твердой поверхности T_1 и T_2 уменьшаются. На релаксацию жидкости в поровом пространстве влияют три процесса:

– процесс релаксации жидкости в объеме;
– релаксация жидкости в поверхностном слое;
– диффузия, которая влияет только на время поперечной релаксации T_2:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2\,\text{об}}} + \frac{1}{T_{2\,\text{пов}}} + \frac{1}{T_{2\,\text{диф}}}, \qquad \text{(V.127)}$$

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1\,\text{об}}} + \frac{1}{T_{1\,\text{пов}}} -.$$

Согласно существующим представлениям скорость релаксации в поверхностном слое определяется соотношением

$$\left(\frac{1}{T_i}\right)_{\text{пов}} = \rho_i \cdot \frac{S}{V}, \qquad \text{(V.128)}$$

где ρ_i – релаксационная активность, показывающая влияние минеральной поверхности на времена релаксации порового флюида, S – площадь поры, V – ее объем.

Из опытных данных для песчаников ρ_2 = 12–15 мкм/с и 3–5 мкм/с для карбонатов.

Таким образом, скорость релаксации намагниченности поровой жидкости определяется объемными свойствами флюида, размером и свойствами поверхности пор. Методики определения коллекторских свойств горных пород как в лабораторных, так и в скважинных условиях описаны в литературе [344].

Определение содержания жидкости в образце основано на том, что максимальная амплитуда сигнала спинового эха пропорциональна числу резонирующих ядер жидкости. Сравнивая амплитуды сигнала от исследуемого образца и эталона с известным содержанием жидкости, с учетом их объема, находят содержание жидкости в образце.

Раздельное определение содержания воды и углеводородов в скважинных условиях основано на различии их ЯМР характеристик. Одним из приемов типизации углеводородов является метод контраста времени T_1 [236]. Поскольку

газ и нефть обладают более длинными временами продольной релаксации T_1, чем вода, для полной поляризации углеводородов требуется большее время. Время продольной релаксации воды в песчаниках составляет $T_1 \leq 0{,}5$ с, поэтому вода будет полностью поляризована за время 3 с. Легкие углеводороды, как правило, имеют $T_1 \geq 1{,}5$ с и полностью поляризуются за время 9 с. Поэтому, записывая сигнал поровой жидкости сначала при коротких временах поляризации, мы будет регистрировать воду, а при длинных временах поляризации – и воду и углеводороды. Разница между двумя распределениями времен поперечной релаксации T_2, полученных при коротком и длинном времени поляризации, даст только сигнал от углеводородов. В лабораторных условиях раздельное определение воды и углеводородов удобно проводить, используя известный факт уменьшения времен релаксации за счет влияния парамагнитных примесей, которые хорошо растворяются в воде.

Определение общей пористости основано на том, что при полной водонасыщенности амплитуда сигнала пропорциональна количеству поровой жидкости и, таким образом, пористости. Следовательно, она может быть откалибрована на пористость. Пористость определяют путем сопоставления амплитуды сигнала от исследуемого образца и эталона известной пористости (одинакового объема).

Для получения информации о видах пористости используют тот факт, что поровая жидкость имеет разную подвижность. При использовании коротких интервалов времени между импульсами и при условии, что коллектор полностью заполнен водой, поверхностная релаксация становится доминирующей. В этом случае время T_2 пропорционально размеру пор. Вода, находящаяся в мелких порах, будет иметь меньшее время релаксации, чем вода в крупных порах. Поскольку в образце присутствуют поры разного размера, то наблюдаемый сигнал спада намагниченности всей поровой жидкости представляет собой сумму компонент с различными временами релаксации (рис. V.19). Каждая из компонент соответствует группе пор различного размера или различным флюидам. Основная задача состоит в обратном преобразовании суммарного сигнала $A(t)$ в

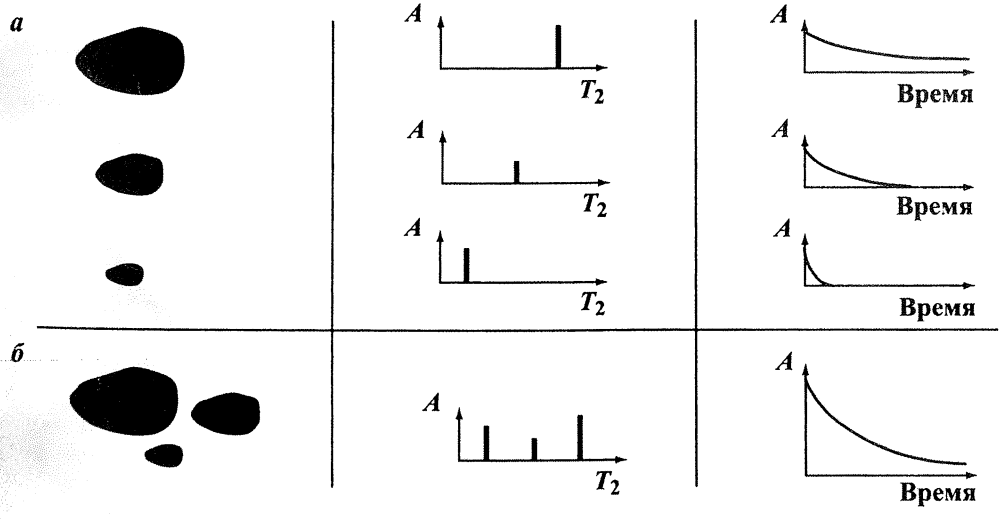


Рис. V.19. Многоэкспоненциальные спады для пор различного размера:
а – одиночные поры; *б* – набор пор

сумму амплитуд сигналов с различными временами релаксации. Для этого необходимо решить интегральное уравнение

$$\int_{T_{1\,\min}}^{T_{2\,\max}} B\,(T_2)\cdot \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right)\cdot dT_2 = A(t) \qquad \text{(V.130)}$$

и найти распределение амплитуд компонент $B(T_2)$ по временам релаксации T_2. Для решения такой некорректной задачи используют метод регуляризации Тихонова.

Поскольку каждая амплитуда характеризует свой объем пор, получают дифференциальное распределение пористости по временам релаксации (рис. V.20). Здесь полная пористость образца определяется площадью под кривой. Чтоб определить относительный объем пор, характеризующихся временами релаксации $T_2 + \Delta T$, надо найти площадь под кривой, ограниченную этими временами релаксации. Объективно, получаемый набор значений пористости не является единственно возможным. Дифференциальное распределение пористости по данным ЯМР дает достоверную оценку, когда поры на 100 % заполнены водой и не содержат нефть и газ [236].

Дифференциальное распределение пористости по временам релаксации представляют в интегральном виде. По интегральной кривой определяют виды пористости и водонасыщенности, основываясь на величине T_2. Определение связанной воды основано на том, что связанная жидкость находится в малых порах и остается в породе в лабораторном эксперименте по капиллярному вытеснению при давлениях больше 100 psi (0,7 МПа). Таким образом, граничное значение T_2 определяется экспериментальной величиной капиллярного давления, принятого для оценки остаточной водонасыщенности. Если лабораторных данных нет, то граничные значения T_2 задают исходя из литологии коллектора. Для песчаников принимают граничное значение $T_{2гр} \geq 33$ мс, а для карбонатов $T_{2гр} \geq 90$ мс. Однако в этом случае могут допускаться большие ошибки. Пористость, содержащую подвижные флюиды с временами релаксации больше $T_{2гр}$ считают эффективной.

Остаточную воду с временами релаксации меньше $T_{2гр}$ делят на воду, связанную глинами $T_{2гл} < 3$ мс и капиллярно-связанную воду $T_{2гл} \leq T_2 \leq T_{2гр}$. Во-

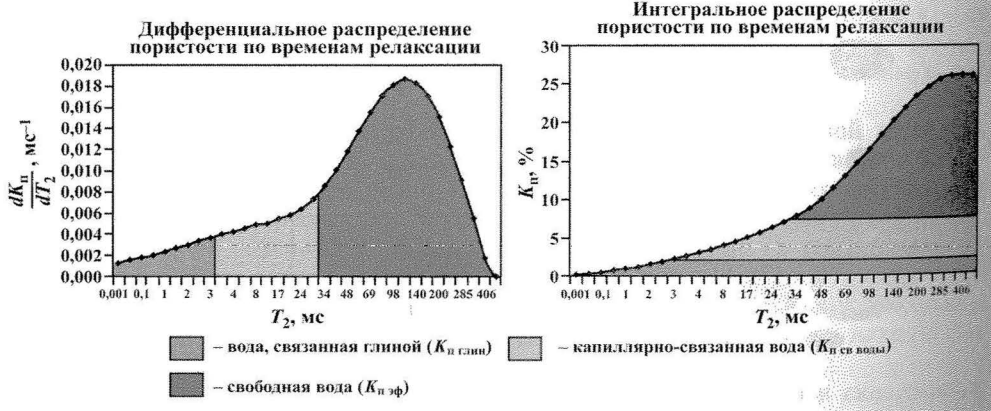


Рис. V.20. Обработка результатов ЯМР-исследований (Нонг–Еганское месторождение). Песчаная фракция – 87 %, глинистая и алевритовая – 13 %

ду, находящуюся в кавернах, принято оценивать по временам релаксации $T_2 > 750$ мс.

Глинистые породы являются наиболее сложным объектом петрофизических исследований. Они характеризуются большой удельной поверхностью и высоким содержанием адсорбционно-связанной воды. С точки зрения ЯМР они отличаются очень короткими временами релаксации содержащейся в них воды. В глинистых породах отсутствует зависимость между содержанием воды и временами релаксации, не наблюдается зависимости между величиной удельной гидрофильной поверхности и временем релаксации. Времена релаксации воды в различных глинистых породах с одинаковым водосодержанием и удельной поверхностью различаются на порядок величины.

Причиной такого поведения являются внутренние градиенты магнитных полей, возникающие из-за разных магнитных восприимчивостей минеральной поверхности и поровой жидкости. Они обусловлены присутствием парамагнитных ионов, находящихся в глинистых породах в различных формах: в структуре минералов, в обменных позициях, в виде окислов и гидроокислов. Наличие нескольких компонент спада ядерной намагниченности с различными временами релаксации в глинах объясняется не распределением пористости, а существованием различных механизмов релаксации: ядерных диполь-дипольных и электрон-ядерных. Поэтому многофазность по временам релаксации нельзя связывать с параметрами порового пространства и другими характеристиками пород. Рассмотренный выше подход к определению распределения пор по временам релаксации предусматривает учет лишь диполь-дипольного механизма релаксации. Однако времена релаксации могут быть изменены как в результате изменения характера движения части молекул, так и в результате взаимодействия ядер с парамагнитными ионами, присутствующими в образце. Степень влияния парамагнитных примесей зависит от магнитного момента иона, расстояния между ионом и ядром, времен корреляции, которые чаще всего не могут быть точно измерены. После специальной очистки глинистых пород от парамагнитных примесей времена релаксации содержащейся в них воды увеличиваются в несколько раз. Так, время поперечной релаксации воды в дисперсии глуховского каолинита весовой влажности 71 % увеличивалось после его очистки от парамагнитных примесей с 5,6 до 19,0 мс.

Поэтому для определения структурно-адсорбционных характеристик глинистых пород целесообразно использовать такую особенность объекта, как большая величина удельной гидрофильной поверхности, и такое преимущество метода, как возможность непосредственного определения количества поровой жидкости. Эти преимущества реализуются при изучении особенностей фазового перехода поровой воды. Переход ядер из твердого состояния, где молекулы фиксированы, к жидкости, т.е. фазовый переход, вызывает изменение ширины линии и увеличение времен релаксации. Поскольку метод ЯМР позволяет впрямую, без лишних предположений, определить количество подвижных молекул, анализ температурной эволюции сигналов ЯМР имеет самостоятельный интерес для изучения фазовых переходов.

Эти преимущества метода были использованы, например, для решения вопроса о том, является ли адсорбированная вода условного монослоя двухмерной или трехмерной фазой. Методом ЯМР впервые было обнаружено, что первые порции воды на силикагеле располагаются на активных центрах роями, т.е. адсорбированная фаза описывается трехмерной моделью [226].

Еще в 1930-х годах А.В. Думанским и другими авторами было установлено, что температура плавления льда в грунтовых системах и капиллярах твер-

дого тела лежит ниже 273 К, причем понижение температуры плавления зависит только от диаметра пор адсорбента. Цикл экспериментальных работ, выполненных на ненарушенных глинистых породах, водных дисперсиях твердых тел, дисперсном льду, дисперсии фторопласта, позволил установить, что основную роль в процессе плавления льда у гидрофильной поверхности играет межфазная граница твердое тело – вода.

Методом ЯМР измерялось количество незамерзшей воды в гидрофильных и гидрофобных системах в температурном интервале 273–230 К. Приведенные на рис. V.21 кривые зависимости содержания жидкой фазы от температуры для всех гидрофильных объектов состоят из двух участков: относительно пологого, наблюдаемого в интервале температур ниже 260 К с кажущейся энергией активации 6,7–7,6 кДж/моль, и крутого, наблюдаемого выше 260 К с кажущейся энергией активации 210–250 кДж/моль. Причем последний участок качественно совпадает с кривой для гидрофобной дисперсии фторопласта и льда [365].

Ниже температуры 263 К незамерзшая вода присутствует только на гидрофильных поверхностях. На поверхности льда и водной дисперсии фторопласта вся вода вымерзает при 265–263 К. Отсюда сделан вывод, что растянутый фазовый переход плавления в гидрофильных системах существует благодаря взаимодействию воды с активными центрами поверхности. Влияние большой удельной поверхности, т.е. дисперсности льда и гидрофобной поверхности фторопласта проявляется лишь выше 260 К.

Было показано, что количество незамерзшей воды в глинистых породах в интервале 261–258 К соответствует количеству адсорбционно-связанной воды при P/P_s = 0,92–0,98 на десорбционной ветви изотермы, т.е. воде полислойной адсорбции. Причем определение адсорбционно-связанной воды при отрицательной температуре методом ЯМР имеет преимущества перед другими методами, так как позволяет устранить капиллярные эффекты, которые не проявляются при отрицательных температурах. Поскольку толщина пленки воды в интервале температур 230–260 К коррелирует с величиной гидрофильной поверхности, можно решать обратную задачу: по количеству незамерзшей воды в этой области определять величину удельной гидрофильной поверхности. Например, для

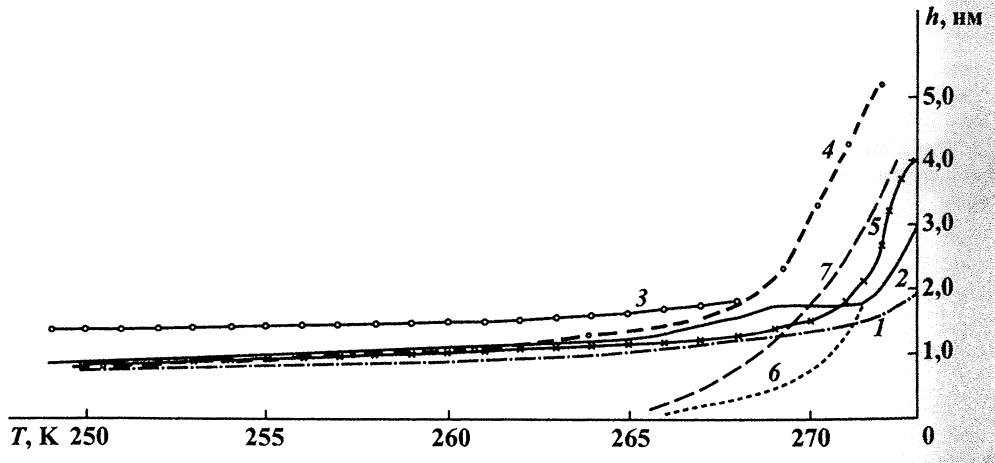


Рис. V.21. Толщина незамерзшей пленки воды:
1 – глина I3k, г. Москва (S = 162 м^2/г); *2* – суглинок gQIII, Архангельская обл. (S = 50 м^2/г); *3* – Ca – каолин глуховецкий (S = 25 м^2/г); *4* – аэросил, дисперсия (s = 140 м^2/г); *5* – Ca – каолинит глуховский (S = 70 м^2/г); *6* – фторопласт, дисперсия (S = 10 м^2/г); *7* – дисперсный лед

полиминеральных глинистых пород (смешанослойные, гидрослюда, хлорит, каолинит), где фракция <0,1 мм составляет 90 %, причем фракции < 0,001 мм 30–15 %, толщина пленки воды при 261–258 °К равна 1,2–1,8 нм [453].

Факт существования подвижной пленки воды у гидрофильной поверхности при температурах ниже 260 К, в отличии от гидрофобной поверхности, позволяет определять и степень гидрофобизации для систем со смешанным типом поверхности. Для этого достаточно определить величину гидрофильной поверхности образца до и после экстракции.

Плавление льда в капиллярах происходит при такой температуре, когда толщина подвижной пленки воды оказывается примерно равной радиусу капилляра. Если при температурах ниже 263 К вода находится в жидком состоянии под влиянием гидрофильной поверхности, то повышение температуры приводит к плавлению льда в межчастичном (поровом) пространстве. Т.е участок кривой 263–273 К несет информацию о размерах этого межчастичного пространства или о распределении пор по размерам. Принимая зависимость температуры плавления от радиуса капилляра, из трехфазной модели плавления Г. Блетчера можно получить распределение пор по радиусам в интервале 10–100 нм. Применение этой методики к водной дисперсии аэросила показало совпадение радиусов межчастичного пространства, полученного по низкотемпературным измерениям с рассчитанным по модели идеального грунта (рис. V.22). Если методами ртутной порометрии и электронной микроскопии измеряются поры радиусом >100 нм, то в предлагаемом методе – поры радиусом < 100 нм. Поэтому сочетание указанных способов позволяет расширить диапазон исследуемых радиусов пор в глинистых породах на область ультракапиллярных пор.

Таким образом, для глинистых пород определение структурно-адсорбционных параметров методом ЯМР возможно на основе изучения фазового перехода плавления, что позволяет избежать некорректных для данных систем корреляций между временами релаксации и структурно-адсорбционными свойствами.

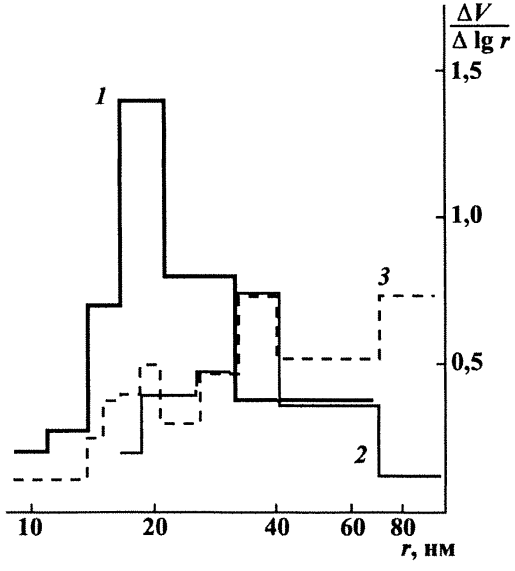


Рис. V.22. Функция распределения пор по размерам по данным ЯМР:
1 – аэросил, дисперсия; *2* – Са – каолин глуховский; *3* – Са – каолин просяновский

§ 8. РЕНТГЕНОВСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ГОРНЫХ ПОРОД

Рентгеновские методы относятся к специальным методам, применяются в основном при изучении минерально-компонентного состава горных пород и включают следующие виды исследований:

1) рентгенофазовый анализ (РФА);
2) рентгеноспектральный (рентгенофлуоресцентный) анализ (РСФА);
3) рентгеноструктурный анализ (РСА) или дифрактометрию;
4) растровую электронную микроскопию (РЭМ);
5) рентгеновскую томографию.

Каждый из этих методов решает свои задачи и имеет ряд специфических преимуществ перед другими. Из всех методов определения минерального состава диспергированных горных пород рентгеновский анализ является наиболее информативным, а для достоверной диагностики глинистых минералов – единственным. Рентгеновские методы исследования позволяют решать практические задачи не только в нефтяной геологии и литологии, но и в инженерной геологии, грунтоведении, палеогеографии и др. [477]. Определение различных параметров горных пород проводят только в лабораториях, непосредственно на образцах керна.

Большое число рентгеновских методов исследования горных пород связано и с тем, что ни один из них не является универсальным и не может решить все возникающие вопросы диагностики. В то же время каждый из рентгеновских методов позволяет оценивать определенные петрофизические параметры.

Физические основы рентгеновских методов

В исследованиях строения и свойств электронных оболочек сложных атомов, при изучении строения молекул и, особенно, кристаллических решеток твердых тел, огромную роль сыграли лучи, открытые в 1895 г. Рентгеном и названные в его честь рентгеновскими лучами. Рентгеновские лучи возникают при торможении веществом быстрых электронов в результате преобразования кинетической энергии этих электронов в энергию электромагнитного излучения. Рентгеновские лучи представляют собой электромагнитные волны с длиной волны в диапазоне от 0,01 до 800 Å. Длины волн наиболее коротких из воспринимаемых глазом фиолетовых лучей лежат вблизи 4000 Å. Таким образом, рентгеновские лучи представляют собой весьма короткие невидимые электромагнитные волны [498].

В лабораторных условиях для исследования горной породы используются многие из известных науке лучей – тепловые (инфракрасные) и ультрафиолетовые, рентгеновские и гамма-лучи. По своей природе как видимые, так и невидимые лучи представляют электромагнитные волны, различающиеся между собой в основном по длине. Наиболее короткими являются рентгеновские и гамма-лучи, причем по своим свойствам и длине волны они аналогичны друг другу и отличаются не физической природой, а методом получения. Рентгеновские лучи образуются при бомбардировке образца электронами или рентгеновскими же лучами, а гамма-лучи возникают в процессе распада радиоактивных веществ.

Рентгеновские лучи получают в специальных разрядных трубках, внутри которых размещаются два электрода: отрицательный (катод), в виде вольфрамовой нити, и положительный (анод), представляющий собой пластинку, установленную под определенным углом к нити. При прохождении по катоду элек-

трического тока нить раскаляется, движущиеся с огромной скоростью электроны вылетают из нее и устремляются к аноду. Бомбардировка анода электронами и вызывает появление электромагнитных волн. При торможении электронов возникают рентгеновские лучи, состоящие из набора разных длин волн. Это излучение с оптической точки зрения часто называют белым рентгеновским светом, поскольку обычный видимый свет также состоит из набора разных волн, хотя и гораздо более длинных, чем у рентгеновских лучей.

Длина рентгеновских лучей зависит от скорости движения электронов, а скорость – от величины анодного электрического напряжения. Чем меньше напряжение, тем больше длина волны, тем мягче лучи. И наоборот, с увеличением напряжения уменьшается длина волн, возрастает жесткость лучей. Длина волн рентгеновских лучей измеряется ангстремами (1 Å = 10^{-10} м = 0,1 нм). Наиболее длинноволновые рентгеновские лучи (около 1300 Е) были получены в 1927 г. советскими учеными.

Рентгеновские лучи с длиной волны 0,05–2 Å (для сравнения: длина радиоволны изменяется от 0,1 мм до 2 тыс. м) получили наиболее широкое применение для просвечивания образцов горных пород при изучении их строения, структуры и химического состава.

Рентгеновский луч, проходя сквозь различные вещества, поглощается ими не в одинаковой степени. На этом свойстве и основано так называемое рентгеновское просвечивание или рентгеновская дефектоскопия. Чем плотнее вещество, чем больше его атомный номер в периодической системе элементов Д.И. Менделеева, тем выше его поглощающая способность по отношению к рентгеновским лучам. С другой стороны, это поглощение зависит и от проникающей способности самих лучей, или их жесткости. Чем толще объект и чем выше его атомный номер, тем большее напряжение надо приложить к трубке.

Таким образом, интенсивность рентгеновских лучей при прохождении через объект падает из-за поглощения и рассеяния, т.е. интенсивность рентгеновского излучения зависит от плотности горных пород и энергии излучения.

Рентгеновские лучи обладают также сильным фотохимическим эффектом (вызывают почернение фотопластинки), как и все радиоактивные излучения. Они обладают высокой способностью ионизировать газы, вызывают флуоресцентное свечение в люминофорах, как и радиоактивные излучения. Для измерения интенсивности рентгеновских лучей используются, главным образом, их фотохимическое и ионизирующее действия. В специальных ионизационных камерах интенсивность рентгеновских лучей измеряется по величине силы тока насыщения, возникшего в результате ионизации газа, заключенного в камере. Сила этого тока пропорциональна интенсивности рентгеновских лучей. Рентгеновские лучи обнаруживаются теми же экспериментальными методами, что и радиоактивные лучи: используются сцинтилляционные счетчики, ионизационные камеры, счетчики Гейгера, камера Вильсона, пузырьковая камера, метод фотоэмульсий [498].

РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ (РФА)

Основы метода. В основе рентгеновского метода исследования минеральных тел лежит способность рентгеновских лучей проникать в кристаллическую решетку минералов. Рентгеновские лучи отражаются от плоскостей кристаллической решетки минералов и поступают в счетчик рентгеновского прибора и далее в пересчетное устройство. После этого результаты анализа записывают в виде графического изображения – дифрактограммы, которая является показа-

телем межплоскостных расстояний d_{hkl} кристаллической решетки минерала и их относительных интенсивностей I. Расстояния выражаются в нанометрах (нм). У каждого минерала, т.е. каждой кристаллической решетки, есть своя характерная дифрактограмма (примеры дифрактограмм для глинистых минералов приведены в работе [11]). Аморфные тела дифрактограмм не дают.

Оборудование. При работе используют специальные рентгеновские аппараты различных типов с программным управлением хода анализа и устройством для вывода информации в виде, пригодном для обработки на ЭВМ. Аппараты обладают высокой чувствительностью и быстротой анализа. Время исследования одного образца горной породы составляет около 30 мин.

Приготовление препаратов для анализов. Для изучения минералов и минерального состава горных пород отбирают характерный образец. Из него отбирают пробу массой 2–3 г и растирают в агатовой ступке до состояния порошка (в виде пудры). Берут кювету (из оргстекла или металлическую), смазывают машинным маслом. Всю кювету заполняют приготовленным порошком и запрессовывают нажатием металлической или стеклянной пластинки. Кювету с пробой устанавливают в рентгеновский аппарат.

Для расшифровки результатов рентгеновского анализа используют: дифрактограмму, таблицу межплоскостных расстояний, рентгеновский определитель минералов, линейку угловых отметок. Работа по расшифровке дифрактограммы и определению минерала сводится к сопоставлению данной дифрактограммы с эталонными значениями.

Таким образом, РФА – один из самых совершенных методов диагностики минеральных тел, позволяющий изучать любые кристаллические тела: определять минеральный состав горных пород, изучать внутреннее строение минералов, определять минералогическую принадлежность горных пород.

Также широко применяется метод терморентгенографии, который позволяет изучать механизм преобразования и кристалличность минеральных тел при их нагревании или охлаждении [11].

РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЙ (РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ) АНАЛИЗ (РСФА)

Основы метода. Рентгенофлуоресцентный анализ – один из перспективных физико-химических методов исследования элементного состава горных пород и минералов. Метод характеризуется достаточно высокой чувствительностью (10^{-3}–10^{-5} %), универсальностью и возможностью определения нескольких элементов одновременно. Прикладное использование рентгенофлуоресцентного анализа было обусловлено открытием целого ряда свойств рентгеновских лучей. Датой рождения метода принято считать 1922 г., а началом массового применения и выпуска серийной рентгеноспектральной аппаратуры – 1950-е годы.

РСФА – это элементный анализ вещества по его рентгеновскому спектру. Качественный РСФА выполняют по спектральному положению линий характеристического спектра испускания исследуемого образца, а количественный – по интенсивностям этих линий. Методами рентгеноспектрального анализа могут быть определены все элементы с атомными номерами $Z > 9$. РСФА позволяет устанавливать в исследуемом веществе присутствие химических элементов, содержащихся в нем в ничтожных количествах (тысячные доли процента), и судить об их количественных соотношениях.

При определенных условиях каждый элемент может стать возбудителем ряда волн рентгеновых лучей, длины которых характерны только для атомов данного элемента. Анализ сводится к измерению длин волн рентгеновых лучей,

испускаемых возбужденными соответственным образом атомами. Знание этих длин волн позволяет установить присутствие в образце того или иного элемента. По интенсивности возникших волн можно судить о количестве данного элемента.

При бомбардировке электронами какого-либо вещества возникают не только лучи, связанные с торможением электронов, но и излучение определенных длин волн. Это излучение состоит из нескольких групп линий, называемых сериями. Для атома каждого вещества длины всех этих волн характерны и определены. Поэтому само излучение называется характеристическим. Чтобы установить наличие какого-либо элемента в химическом соединении, достаточно измерить длины волн характеристических лучей, испускаемых при бомбардировке его атомов электронами (или жесткими рентгеновскими лучами).

Таким образом, при помощи рентгеновских лучей можно провести химический анализ, т.е. определить состав атомов изучаемого вещества.

Наиболее распространено возбуждение *рентгеновского флуоресцентного* (т.е. вторичного) *спектра* образца падающим на него первичным излучением рентгеновской трубки. Относительная точность количественного рентгеновского анализа вдали от предела обнаружения может достигать 1 % и менее.

Для возбуждения рентгеновских характеристических спектров используются быстродвижущиеся частицы (электроны, протоны) или, чаще всего, кванты рентгеновского излучения. Возбуждение характеристического рентгеновского излучения происходит в процессе фотоэлектрического поглощения рентгеновских квантов атомами элементов. Энергия квантов в этом случае должна превышать потенциал ионизации соответствующей электронной оболочки атома.

В результате фотоэффекта с одной из ближайших к ядру электронных оболочек (K или L) вырывается электрон, и атом оказывается в возбужденном состоянии на так называемом рентгеновском уровне. Атом возвращается в нормальное состояние практически мгновенно путем целого каскада различных переходов, в процессе которых ионизированные электронные оболочки восполняются, а избыток энергии уносится из атома либо фотонами (характеристическая флуоресценция), либо вторичными фотоэлектронами.

Возникающие таким образом фотоны образуют спектр характеристического рентгеновского излучения атома, называемый также рентгеновским флуоресцентным излучением или атомной флуоресценцией. Рентгеновское характеристическое излучение распространяется во всех направлениях изотропно и имеет линейчатый спектр. Связь между энергией E характеристического рентгеновского излучения и его атомным номером Z определяется законом Мозли, согласно которому

$$E^2 = Z.$$

Таким образом, для каждого элемента энергия его характеристических рентгеновских линий строго фиксирована, а их интенсивность определяется массовой концентрацией этого элемента в исследуемой среде. Эти два обстоятельства и являются физической основой качественного и количественного анализа вещества.

В рентгенофлуоресцентном анализе обычно используются K- и L-серии характеристического рентгеновского излучения элементов, т.е. фотоны, образующиеся при ионизации K- или L-уровней (электронных оболочек). Выход фотонов характеризуется коэффициентом ω, называемым отдачей флуоресценции (выходом флуоресценции), которая представляет собой отношение числа атомов элемента, испустивших вторичный спектр той или иной серии (K или

L), к числу атомов этого же элемента, возбужденного на соответствующий уровень.

Отдача флуоресценции зависит от порядкового атомного номера элементов, и для каждого химического элемента является постоянной величиной. Причем, чем больше атомный номер элемента, тем больше выход флуоресценции, тем больше атомов элемента излучают характеристическую флуоресценцию. Возбужденный на тот или иной уровень атом элемента при переходе в нормальное состояние может испускать несколько линий соответсвующей серии вторичного характеристического спектра. Вероятность испускания той или иной линии различна, и, следовательно, различна интенсивность линий данной характеристической серии. Например, для К-серии характеристической флуоресценции наиболее интенсивной является Кα-линия. Если интенсивность α-линии К-серии вторичного спектра принять за 100 %, то относительная интенсивность других линий этой же серии:

$$I\alpha_1 : I\alpha_2 : I\beta_1 : I\beta_2 = 100 : 50 : 25 : 5.$$

Для *L*-серии относительная интенсивность линий по сравнению с *L*α-линией, принятой за 100 %, выражается следующим образом:

$$L\alpha : L\beta : L\Upsilon = 100 : 80 : 9.$$

Таким образом, наиболее яркими, интенсивными во вторичном характеристическом рентгеновском спектре элементов являются α-линии *K*-серии и α- и β-линии *L* – серии, которые обычно и используются в рентгенофлуоресцентном анализе.

Оборудование. Для РСФА применяется прибор рентгеноспектрограф, который позволяет определять направление и измерять ионизационным способом интенсивность каждого интерференционного луча в отдельности. Вещество может быть подвергнуто анализу в любой форме без специального приготовления. Вещество при анализе не теряется.

Установка РСФА состоит из двух основных частей: разборной трубки и особого прибора – спектрографа. На анод рентгеновской трубки наносится анализируемый образец породы. При бомбардировке в вакууме этого образца электронами возбуждается характеристическое рентгеновское излучение его атомов. Длины волн различных линий характеристических рентгеновских лучей измеряются с помощью спектрографа.

Схематически спектрограф состоит из следующих основных частей: щели, выделяющей узкий пучок рентгеновских лучей; кристалла, за счет отражения от которого получается рентгеновский спектр; кассеты для рентгенопленки, на которой фиксируются линии спектра. Кроме того, спектрограф снабжен еще механизмом для качания кристалла, благодаря чему рентгеновские лучи падают на него под разными углами и разлагаются в спектр.

Современный рентгеноспектральный спектрометр представляет собой довольно сложный прибор (рис. V.23), в котором производится селекция и регистрация вторичного характеристического излучения (рентгеновской флуоресценции) атомов, возбужденного в анализируемой пробе первичным излучением рентгеновской трубки или, реже, радиоактивного изотопа. Собственно спектрометром называется его часть (ДА на рис. V.23), в которой, кроме детектирования, производится разложение полихроматического вторичного спектра пробы и выделение из него флуоресцентного излучения определяемого элемента (аналитической линии).

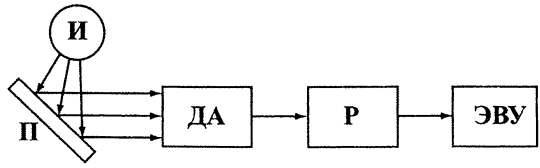


Рис. V.23. Структурная схема рентгеновского флуоресцентного спектрометра (по данным [36]).
И – источник первичного излучения; П – проба; ДА – детектор и анализатор спектра; Р – регистрирующее устройство; ЭВУ – электронно-вычислительное устройство

Для разложения рентгеновского излучения в спектр используются два различных явления: дифракционное отражение монокристаллом излучения с определенной длиной волны и зависимость амплитуды электрических импульсов некоторых рентгеновских детекторов от энергии регистрируемого излучения. В первом случае принято говорить, что спектр разлагается по длинам волн (волновая дисперсия), во втором – по энергиям (энергетическая дисперсия).

Связь между энергией рентгеновского фотона (кванта) E и его длиной волны λ определяется соотношением

$$\lambda = c/\nu = \hbar c/(\hbar \nu) = \hbar c/E, \qquad (V.131)$$

где $c = 2{,}997925 \cdot 10^8$ м·с$^{-1}$ – скорость света в вакууме; ν – частота электромагнитного излучения фотона, с$^{-1}$; $\hbar = 6{,}6262 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка.

Подставляя в (5.131) значения $\hbar$ и c и учитывая, что 1 кэВ = $1{,}602 \times 10^{-16}$ Дж, получаем соотношение

$$\lambda, \text{ нм} = 1{,}24/\text{E, кэВ}. \qquad (V.132)$$

Если длину волны в формуле (V.131) выражать в ангстремах, то коэффициент в такой формуле равен 12,4 (точнее, 12,3981) [36].

Кристалл-дифракционный метод изучения рентгеновских спектров был реализован значительно раньше, когда регистрация излучения производилась с помощью фотопленки. С развитием техники измерений фоторегистрация была заменена более чувствительным и совершенным ионизационным методом детектирования, а позднее также сцинтилляционным. В настоящее время в РСФА бескристальные (энергодисперсионные) спектрометры, обладающие рядом достоинств, получают широкое распространение, но основным остается традиционное направление с использованием кристалл-дифракционных спектрометров, поскольку за ними остается преимущество по многим важным параметрам (прежде всего, по избирательности и чувствительности).

РСФА проводится в три этапа [29]:

1) подготовка проб и образцов сравнения к анализу;

2) измерение скоростей счета (интенсивностей, потоков) вторичного спектра анализируемых проб и образцов сравнения;

3) расчет содержаний определяемых элементов по измеренным скоростям счета.

Получив рентгеновский спектр, определяют для всех его линий угол скольжения лучей относительно отражающей плоскости кристалла, что позволяет математически вычислить длину волны рентгеновских лучей каждой из линий. Затем по таблицам находят, каким элементам соответствуют линии с измеренной длиной волны.

Таким образом выявляются элементы горной породы, испускающей рентгеновские лучи, и проводится качественный рентгеноспектральный анализ образца. Также определяется количественное соотношение элементов или минералов, из которых состоит исследуемый образец, поскольку измеренные

интенсивности линий непосредственно связаны с концентрациями определяемых элементов [85].

Основными преимуществами метода являются:

– универсальность, т.е. возможность определения почти всех химических элементов;

– простота подготовки проб к анализу;

– высокая точность анализа, ограничиваемая, в принципе, лишь представительностью проб и надежностью данных о составе стандартных образцов, используемых для градуировки;

– высокая производительность;

– экспрессность: время, необходимое для выполнения анализа, в зависимости от типа прибора, количества определяемых элементов и требований к точности анализа, измеряется минутами или даже секундами.

Таким образом, РСФА является одним из важнейших методов определения элементного состава горных пород, причем как качественным, так и количественным.

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ (РСА) (ДИФРАКТОМЕТРИЯ)

Основы метода. Методы рентгеноструктурного анализа основаны на явлении дифракции рентгеновских лучей от плоскостей кристаллической решетки. Поскольку кристаллическая решетка разных минералов различна, по характеру дифрактограмм можно определить ее структуру, а следовательно, и сам минерал. Наибольшее распространение эти методы получили при изучении тонкодисперсных глинистых пород и частично карбонатных. Именно эти методы позволили установить и описать две разновидности кальцита – обычный стабильный низкомагнезиальный и метастабильный высокомагнезиальный.

Современный рентгеноструктурный анализ стал мощным инструментом изучения структуры веществ, открывающим много интересных фактов и позволяющим по новому взглянуть на ряд природных явлений. В специальных рентгеновских камерах достигаются давления, в миллионы раз превосходящие атмосферное, что позволяет моделировать и изучать состояние вещества в глубинных оболочках Земли. Структурные данные существенно расширяют научные представления о симметрии кристаллов [377].

РСА применяется для расшифровки кристаллических структур, поскольку он основан на явлении дифракции рентгеновских лучей в кристаллах и законе отражения рентгеновых лучей от плоских сеток кристаллов. Согласно этому закону, рентгеновские монохроматические лучи отражаются от кристаллических плоских сеток под углами, для которых отношение синусов равно отношению простых целых чисел. Закон отражения лежит в основе формулы Брагга-Вульфа, являющейся основной формулой при рентгеноструктурном анализе. В результате рентгеноструктурного анализа исследуемому соединению приписывается одна из 230 пространственных групп Федорова и определяются координаты атомов, входящих в соединение. Таким образом, можно представить расположение частиц (молекул, атомов, ионов) в кристаллической структуре [85].

Если пропустить пучок рентгеновских лучей сквозь какое-либо кристаллическое вещество, то он рассеивается на атомах решетки. Картина дифракции (рассеивания) лучей, сфотографированная на фотопленке, составляет рентгенограмму кристалла. Исследование вида, расположения и яркости отдельных отражений позволяет определить способ расположения в решетке кристаллообразующих частиц (атомов, ионов, молекул), характер неправильностей, имею-

щихся в решетке, и т.п. На основе рентгенограммы и закона построения кристаллов, а также специальных математических вычислений определяют атомную структуру исследуемого образца.

Современные структурные исследования, задачами которых является определение координат атомов в элементарной ячейке, базируются на индивидуальной регистрации дифракционных отражений от каждой системы атомных плоскостей. Для этой цели с конца 1960-х годов стали использовать автоматические четырехкружные монокристальные дифрактометры. Съемка кристалла в таких приборах разбивается на три этапа:

1) определение ориентации осей элементарной ячейки по отношению к координатной системе дифрактометра;

2) определение параметров элементарной ячейки;

3) определение интегральных интенсивностей дифракционных рефлексов.

Оборудование. При РСА применяются трубки особой конструкции, являющиеся источником рентгеновских лучей определенной длины волн. Для получения рентгенограммы необходимо пользоваться порошком из образца горной породы или применять излучение из набора разных длин волн с белым рентгеновским светом.

В состав рентгеновского дифрактометра входят: высоковольтный источник питания рентгеновской трубки, рентгеновская трубка, детектор, блок управления и сбора данных, гониометр, т.е. угломерное устройство рентгеновских дифрактометров. Поскольку в гониометрах должно выполняться условие фокусировки, а счетчик может зарегистрировать интенсивность рентгеновского луча только для фиксированного угла рассеяния, то необходимо осуществлять как вращение счетчика, так и вращение образца. Совпадение этих осей вращения гарантируется заводом-изготовителем и невыполнение этого условия делает гониометр непригодным к работе. Ось вращения образца и счетчика должна находиться строго на отражающей поверхности образца при любом его положении, и через эту ось должен проходить первичный рентгеновский луч.

Точность указанных выше измерений зависит от размера образца и степени его кристалличности, определяемой по ширине и форме дифракционных максимумов. Практика показывает, что лучшие результаты достигаются при съемке кристаллов, размеры которых составляют 0,05–0,3 мм. Качество отобранного монокристалла обычно оценивается фотометодом. Если это предварительно не было сделано, то о совершенстве кристалла можно судить по форме дифракционных максимумов, записываемых непосредственно при съемке в дифрактометре. У совершенного кристалла такие максимумы оказываются острыми и симметричными.

Дифрактометры различного назначения подразделяются на два направления в зависимости от того, дифракция рентгеновских лучей или дифракция электронов лежит в основе функционирования приборов. В кристаллографии и кристаллохимии чаще используется дифрактометр электронный для структурного анализа минералов, углеводородов, органических соединений.

При проведении специальных петрофизических исследований чаще используют дифрактометры ренгеновские, как отечественные (например, известное семейство ДРОНов), так и импортные (японского или венгерского производства).

Задачи, решаемые РСА. Рентгеноструктурный анализ является методом исследования атомного строения вещества по распределению в пространстве и интенсивностям рассеянного на анализируемом образце рентгеновского излучения. Рентгеновский структурный анализ

ет устанавливать координаты атомов с точностью до 0,1–0,01 нм, определять характеристики тепловых колебаний этих атомов, включая анизотропию и отклонение от гармонического закона, получать по экспериментальным дифракционным данным распределение в пространстве плотности валентных электронов на химических связях в кристаллах и молекулах. Этим методом исследуются минералы, органические соединения, жидкости и газы.

РСА позволяет решать следующие задачи.

1. Определение фазового состава горных пород и руд (качественный и количественный минералогический фазовый анализ).

2. Контроль за качеством минерального сырья.

3. Установление природы и концентрации примесей в минералах; выявление природы изоморфных замещений, характера структурных изменений в минералах в процессе их полиморфных преобразований, определение новых минералов.

4. Установление природы и концентрации примесей в минералах; выявление природы изоморфных замещений, характера структурных изменений в минералах в процессе их полиморфных преобразований, определение новых минералов.

5. Фазовый состав образца для определения прочности и свойств затвердевшего цементного камня.

6. Прогнозирование показателя прочности цементного камня.

7. Определение коэффициентов термального расширения.

Важным достоинством метода является то, что возможно определение минералов как в мономинеральной породе, так и в полиминеральной, в частности, в смеси глин разного минерального состава.

Таким образом, рентгеноструктурный анализ применяется в случаях, когда необходимо изучение структуры образца горной породы.

РАСТРОВАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ (РЭМ)

Основы метода. В основе работы РЭМ лежит следующее физическое явление. При соударении электронного зонда с поверхностью массивного образца в его приповерхностной области формируется так называемая зона генерации сигналов [213, 375]. При этом из зоны генерации начинается эмиссия различных сигналов.

Принцип действия РЭМ основан на использовании некоторых эффектов, возникающих при облучении поверхности объектов тонко сфокусированным пучком электронов – зондом. В результате взаимодействия электронов с образцом горной породы генерируются различные сигналы. Основными из них являются поток электронов: отраженных, вторичных, Оже-электронов, поглощенных, прошедших через образец, а также излучений: катодолюминесцентного и рентгеновского. Собирая эти электроны и детектируя их по энергиям, получают изображение элементарной площадки в данной точке в виде пятна определенной яркости.

Для получения изображения поверхности образца используются вторичные, отраженные и поглощённые электроны. Остальные излучения применяются в РЭМ как дополнительные источники информации [375].

РЭМ сканирует пучок электронов по поверхности образца, т.е. дискретно построчно «обегает» всю исследуемую поверхность, выбивая в каждой точке вторичные электроны.

Принцип работы растровых (сканирующих) электронных микроскопов та-

ков: электронный луч пробегает по поверхности свежего скола породы, покрытого путем напыления тончайшей пленкой металла для отражения электронов, сканирует ее и в виде весьма четкой практически объемной картины выдает на экран. Тем самым изучается размер зерен и морфология, т.е. структура фрагментов, и на этой основе – их минеральный состав.

Большим достоинством этого метода является возможность широко менять масштаб изображения за счет изменения увеличения от нескольких десятков до полутора сотен тысяч раз. Благодаря этому можно изучать не только очень тонкодисперсные глинистые минералы, но и морфологию более крупных кристаллов, остатков раковин, характер поверхности аморфных выделений, структуру порового пространства, характер его заполнения и пр.

Растровая электронная микроскопия имеет ряд преимуществ:

1. Возможность непосредственного наблюдения массивных образцов без специального их препарирования. Только в случае диэлектриков требуется напыление на образец проводящей пленки металла толщиной до 200 Å, обеспечивающей отекание зарядов.

2. Возможность наиболее полной передачи характера структуры объемных образцов.

3. Большой диапазон постепенно возрастающих увеличений от светооптических (20–1000 раз) до электронно-микроскопических ($1 \cdot 10^5$–$4 \cdot 10^5$ раз).

4. Достаточно большое поле зрения на площади образца 10×10 мм^2.

5. Снабжение РЭМ-приставкой рентгеновского микроанализатора позволяет проводить локальный электронно-зондовый химический анализ образцов.

Реальная разрешающая способность обычных оптических микроскопов, достигаемая при изучении шлифов, составляет 0,01–0,005 мм. При этом необходимо учитывать, что это в несколько раз меньше толщины стандартного шлифа, т.е. отдельные частицы и кристаллы таких размеров практически уже не исследуются. Для изучения тонкодисперсных пород, прежде всего, глинистых, используются электронные микроскопы (просвечивающие и растровые), увеличение которых достигает миллиона раз, а разрешающая способность составляет 10^{-9}–10^{-10} м.

Оборудование. В электронных микроскопах просвечивающего типа (ПЭМ) на экране видны контуры изучаемых частиц, что позволяет определять их размер и форму, а по ним иногда и минеральный состав.

Растровый электронный микроскоп (РЭМ) построен аналогично просвечивающему, но в отличие от него имеет подвижный исследовательский зонд – тонкосфокусированный пучок электронов. При этом используется телевизионный принцип развертки пучка в растр (в кадр). Отсюда и название – растровый электронный микроскоп. В англоязычных странах используют другое название – сканирующий электронный микроскоп (СЭМ), имея в виду, что пучок электронов сканирует, т.е. пробегает по некоторому участку поверхности образца (рис. V.24).

Успешно развивающаяся в настоящее время растровая (сканирующая) электронная микроскопия имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционным просвечивающим электронным микроскопом [381].

Сканирование может осуществляться отклонением пучка электронов в двух взаимно перпендикулярных направлениях в переменном электростатическом или электромагнитном поле с помощью отклоняющих электромагнитных катушек. Острый электронный пучок в оптической системе растрового электронного микроскопа получается двукратным уменьшением электронными линзами наименьшего сечения пучка, сформированного электронной пушкой

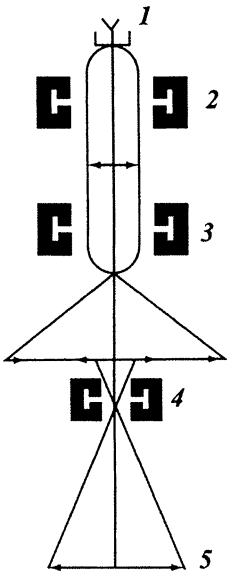


Рис. V.24. Схема трехлинзового электронного микроскопа (по данным [36]):
1 – электронная пушка; *2* – конденсатор; *3* – объектив; *4* – проектор; *5* – изображение на флюоресцирующем экране

При взаимодействии с поверхностью образца электроны пучка частично рассеиваются в обратном направлении и одновременно вызывают вторичную эмиссию электронов. Вторичные и рассеянные объектом электроны регистрируются соответствующими датчиками, а электронная схема прибора преобразует после усиления интенсивность регистрируемых электронов в интенсивность луча электронно-лучевой трубки. Поскольку луч, формирующий изображение на экране этой трубки, отклоняется синхронно с отклонением первичного пучка электронов, на экране возникает светящееся изображение сканируемой площади объекта [381].

Процесс сканирования электронного зонда реализуется с помощью специального устройства – отклоняющих катушек, на которые подается знакопеременный потенциал. На пути следования пучка имеются две пары взаимно перпендикулярных отклоняющих катушек, которые осуществляют кадровую (вертикальную) и строчную (горизонтальную) развертки пучка. В отличие от ПЭМ с помощью РЭМ можно исследовать массивные (объемные) образцы.

При дифракционной рентгеновской микроскопии используется параллельный пучок рентгеновских лучей, падающий на кристалл под определенным углом. Фотографическая пластинка располагается близко к изучаемой поверхности. Распределение почернения на пластинке будет зависеть от структуры поверхности. Правильный кристалл, например, даст линию с уменьшающейся интенсивностью к краям, а кристалл с нарушенной решеткой – более или менее своеобразное искажение картины. Для исследования возможно большей поверхности следует иметь рентгеновскую трубку с размытым фокусом. Наибольшее сходство картины отражения с поверхностью кристалла достигается путем расположения пластинки параллельно или почти параллельно кристаллу. Максимальная интенсивность изображения достигается при прохождении пучка рентгеновских лучей через широкую щель.

Для развития методов рентгеновской микроскопии важное значение имеет создание высокоинтенсивных источников рентгеновского излучения. Один из перспективных источников – высокотемпературная лазерная плазма. С помо-

щью изображающих зеркальных рентгеновских микроскопов изучается структура и динамика процессов, происходящих в такой плазме.

Весьма перспективно развитие голографической микроскопии с применением частично или полностью когерентных источников рентгеновского излучения, в том числе рентгеновских лазеров.

Задачи, решаемые ПЭМ и РЭМ. Благодаря малой длине волны рентгеновского излучения рентгеновский микроскоп (ПЭМ) может достигать дифракционного разрешения порядка нескольких десятков нанометров и по теоретической величине разрешения занимает промежуточное положение между оптическим и электронным микроскопами. ПЭМ позволяет изучить не только распределение общей плотности вещества, но и распределение плотностей отдельных химических элементов по их характеристическому рентгеновскому излучению (поглощению). РЭМ позволяет изучать и фотографировать в объеме структуру и минеральный состав образца горной породы.

РЕНТГЕНОВСКАЯ ТОМОГРАФИЯ (РТ)

Основы метода. Компьютерная томография основана на неразрушающем изучении внутренней структуры материала. С помощью томографов могут изучаться различные свойства керна: пористость, объемная плотность, плотность матрицы, нефте- и водонасыщенность, литология, распределение пор по размерам, вязкость, влажность, диффузионный коэффициент, зоны разрушения, открытые и закрытые пустоты и трещины, степень проникновения бурового раствора, корреляция пор со скважинным каротажем и др. Быстрое сканирование может обеспечить воссоздание изображений в очень короткий временной интервал, наблюдение динамики течения флюида через породу. Именно эта визуализация характеристик керна в динамических условиях и делает компьютерную томографию незаменимой в практике петрофизических исследований.

Рентгеновская томография является методом послойного исследования структуры неоднородных образцов горных пород в рентгеновском излучении, основанным на зависимости линейного коэффициента поглощения в рентгеновском диапазоне от состава и плотности вещества. Другими словами, при просвечивании образца рентгеновские лучи в дефектах породы – кавернах, трещинах, как раскрытых, так и залеченных, поглощаются меньше, чем в более плотных участках. В результате на фотопленке получается изображение этих дефектов в виде темных точек, линий или пятен.

При наличии послойных снимков вдоль и поперек образца горной породы компьютерная томография позволяет математически реконструировать пространственное распределение той или иной характеристики вещества внутри объекта.

Метод компьютерной томографии позволяет:

– получить представление о внутренней структуре породы, регистрируя изображения как поперечных, так и послойных сечений образца;

– воссоздать строение матрицы с помощью коэффициентов аттенюации (ослабления/истощения).

Оборудование. В рентгеновской томографии, например, в компании TerraTek для сканирования керна используют компьютерный томограф третьего поколения Philips Tomoscan 60/TX, базовое программное обеспечение для медицинской компьютерной томографии и геотехническое программное обеспечение TerraTek CoreScan™. Это поколение сканеров использует систему сбора данных «rotate-rotate» («вращение-вращение»), в которой как источник рентге-

новского излучения (рентгеновская трубка), так и матрица детекторов вращаются вокруг образца. Источник рентгеновского излучения (рентгеновская трубка) смонтирована на аппаратурном кольце, напротив матрицы из 576 радиационных детекторов. Кольцо вращает рентгеновскую трубку и детекторы на 360° вокруг сканируемого образца. Рентгеновский источник излучает импульсное рентгеновское излучение в виде веерообразного луча, который ослабляется при прохождении через образец; величина этого ослабления измеряется детекторами, и базовое программное обеспечение для медицинской компьютерной томографии генерирует томографическое изображение. Далее эти изображения поступают на рабочую станцию, где они обрабатываются при помощи программного обеспечения [213].

При гамма-лучевом томографическом сканировании источник параллельных гамма-лучей и детектор поворачиваются вокруг оси изучаемого объекта в одной плоскости. Станина, на которой расположены источники параллельных лучей и детекторы, вращается вокруг оси объекта в той же плоскости. Трубка излучает плоские сфокусированные гамма-лучи, которые «делают» тонкий срез (0,5–25 мм) объекта, гамма-луч теряет первоначальную интенсивность.

Источник импульсный, и перед каждым импульсом происходит поворот станины. Соответственно, с каждым смещением на 1–3° получается единичный массив проекций коэффициентов аттенюации. Когда станина повернется на 360°, серии различных проекций становятся доступными для математического моделирования среза. Если объект сдвинуть, можно аналогичным образом получить другой срез.

Когда гамма-луч проходит через объект, его интенсивность падает из-за поглощения и рассеяния. Интенсивность данного рассеяния зависит от плотности изучаемого объекта, а также от энергии излучения. Более плотный материал вызовет большую деформацию потока. Детекторы в томографии используются для измерения коэффициента аттенюации (линейного ослабления).

$$CT = (\mu - \mu_w)\, K/\mu_w, \qquad \text{(V.133)}$$

где μ – коэффициент аттенюации в точке; μ_w – коэффициент аттенюации для воды; K – постоянный множитель (обычно $K = 1000$).

С его помощью рассчитывается так называемое томографическое число CT – постоянный параметр для каждого типа вещества.

Коэффициенты аттенюации (ослабления) изменяются в довольно широких пределах (по данным компании TerraTek от –50 для нефти до +600 для песчаника водонасыщенного) и компьютер фиксирует данные изменения, отражая происходящее в графическом виде. Весь процесс занимает около пятидесяти секунд плюс некоторое время на воспроизведение изображения (это зависит от типа используемого вычислительного оборудования).

Гамма-лучевое сканирование успешно используется для определения петрофизических характеристик породы, продуктивности того или иного пласта. Если раньше гамма-излучение применялось только для изучения свойств нефти в лабораторных условиях, то сейчас томография позволяет получать значения объемной плотности и водонасыщенности породы.

Преимущества использования томографии для определения пористости заключаются в следующем:

– непрерывное измерение пористости образца, заключенного в кернодержатель;

– визуализация изменения пористости и распределения пор, построение гистограмм пористости;

– обнаружение высоко- и низкопористых прослоев и трещин.

Распределение пористости внутри сплошного образца может быть определено путем составления послойных гистограмм пористости, полученных при томографическом сканировании. Полученные данные служат полезным индикатором неоднородности пористости.

Как и измерения объемной плотности, измерения пористости могут быть представлены с использованием методов либо однократного, либо множественного сканирования.

Обычно при определении пористости методом однократного сканирования рассматриваются однородные образцы, поскольку существует корреляционная связь между томографическим числом и пористостью. Методы однократного сканирования могут быть использованы и при изучении керна, при условии, что флюидонасыщенность и изменения в минералогии известны заранее.

Поскольку образец керна состоит из скелета породы (причем зачастую разной минералогии) и порового флюида (нефть, газ, вода), на измеряемое томографическое число влияют и параметры породы, и содержание пустотного пространства, то основным источником ошибки в данном методе являются неверные предположения относительно литологии и флюидонасыщенности.

В отличие от методов однократного сканирования, в методах двойного (или многократного) сканирования требуются повторные измерения в физически схожих участках с различной флюидонасыщенностью. Пористость каждого участка может быть определена точно только попиксельным «вычитанием» двух образов и делением на калибровочную постоянную. Обычно сначала представляют измерения сухого вещества, а потом – насыщенного.

На результаты этого метода не влияют изменения минерального состава, и информация о нем не требуется. Однако «вычитание» образов все же вызывает эффект ошибочного лучепреломления. Недостатком метода двойного сканирования является необходимость экстрагирования и сушки образца, а также дополнительное время для повторных измерений.

Сравнение значений пористости, полученных с помощью традиционных методов и методов двойного сканирования, демонстрирует хорошую согласованность между параметрами.

Компьютерная томография позволяет различать воду и нефть, содержащиеся в пустотах. Добавление иодида калия к жидкой фазе увеличивает контраст и делает флюид более распознаваемым. В свою очередь, контраст с органической фазой можно повысить, добавляя тетрахлорида углерод или другие органические вещества с высоким атомарным числом.

Возможно определение и двухфазной флюидонасыщенности в порах. Для этого требуется после двойной компьютерной томографии образца (однократной, если образец полностью насыщен одномольным раствором йодистого калия) провести другие, когда образец полностью насыщен нефтью.

Тогда эти первоначальные измерения используются при подсчете изменяющейся флюидонасыщенности в течение эксперимента по насыщению.

Когда порода содержит три вида флюида, и насыщенность одного из них известна, сканирование позволяет определить насыщенности двух других. Например, эта процедура обеспечивает количественный подсчет водо- и газонасыщенности, когда остаточная нефтенасыщенность постоянна и известна из предшествующих (независимых) измерений.

Использование РТ по определенной схеме, впервые предложенной в медицинской рентгенографии, позволяет повысить контраст теневых изображений структуры пустотного пространства образца. При фиксированном положении источника излучения на фотопленке образуется теневое изображение, являю-

щееся суммой проекций всех слоев образца, через которые проходит пучок. Если в процессе съемки синхронно перемещать источник и фотопленку (или источник и образец, образец и фотопленку) так, чтобы пучок проходил в процессе экспозиции только через один и тот же участок образца в определенном слое, то изображение этого участка получится наиболее четким, изображения других участков окажутся «размазанными». В качестве примера на рис. 5.1 (*а*, *б*)* приведены результаты исследований образцов [213].

Таким образом, рентгеновская томография позволяет получать точную информацию о структурной неоднородности в объеме образца горной породы.

Рентгеновская томография и относительные проницаемости. Томограф позволяет проводить автоматические измерения относительной проницаемости в системах жидкость – жидкость или газ – жидкость на образцах керна стационарными или нестационарными методами в условиях пласта. При проведении исследований на автоматизированных рентгеновских установках нового поколения (типа AXRP-300) фиксируются мгновенные профили насыщения, записываемые при нестационарных течениях. Затем по этим данным вычисляют нестационарные кривые относительной проницаемости. Насыщения могут быть представлены как средние вдоль длины керна как функция времени или как дискретные точки вдоль керна как функция времени.

Рентгеновская томография, применяемая при исследованиях относительных проницаемостей, позволяет изучать гетерогенность образцов горной породы, измеряемую как функция времени и расстояния, дискретные средние значения для насыщения, профиль насыщения, следить за фронтом потока и измерять краевые эффекты с контролем насыщения в реальном времени.

Томограф позволяет сканировать и регистрировать параметры как на дискретных интервалах керна, так и на полноразмерном керне. Кроме того, автоматизированная рентгеновская система может работать как в горизонтальном, так и в вертикальном положении для моделирования реального рельефа. Вертикальная ориентация идеально подходит для контроля медленных скоростей газовых потоков или для предотвращения влияния гравитации на высокоскоростные потоки нефть – вода на образцах с высокой проницаемостью.

Рентгеновский генератор и детектор, охлаждаемый воздухом, автоматически перемещаются вдоль кернодержателя, измеряя контраст ослабления рентгеновского излучения в двух жидкостях. Насыщения фазы и распределение насыщения контролируется в реальном времени внутри образца керна в течение перемещений нефть – вода – газ.

Методы компьютерной томографии в газонефтепромысловой области можно применять в следующих областях [213]:

– оценка геологических характеристик (литология, петрография, текстура, структура, минералогический анализ, соотношение глинистость-песчанистость, корреляция керновых данных с каротажем, идентификация глинистых частиц);

– выявление трещин и деформированных участков, литологических неоднородностей, тонких непроницаемых барьеров, глинистой корки, зон проникновения бурового раствора, газонасыщенных областей и типов разрушений;

– базовые петрофизические свойства (объемная плотность, пористость, проницаемость и флюидонасыщенность).

---

*Рисунки, пронумерованные арабскими цифрами, см. на вкладке.

Глава 3
УПРУГИЕ СВОЙСТВА ГОРНЫХ ПОРОД

§ 1. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГОРНЫХ ПОРОД

Горные породы in situ находятся в напряженном состоянии, масштаб нарушений которого определяется региональными (уплотнение пород при погружении, тектонические подвижки и т.д.) или локальными (бурение ствола скважины, перфорация пласта, гидравлический разрыв пласта и т.д.) причинами. Поэтому интерес к изучению механических свойств горных пород был довольно активным в течение продолжительного времени: с конца 1950-х до середины 1980-х годов в четырех специально созданных экспериментальных лабораториях при институтах Всесоюзного значения (ИФЗ – институт физики Земли АН СССР, ИГиРГИ – институт геологии и разработки горючих ископаемых, ВНИМИ – Всесоюзный научно-исследовательский маркшейдерский институт и ИГГ – институт геологии и геофизики СО АН СССР) проводились детальные исследования физических свойств горных пород, в том числе и механических [412].

В настоящее время общепринята следующая классификация механических свойств горных пород, приведенная в табл. V.3: упругие, пластические, прочностные и реологические.

Упругие свойства связаны с внутренним строением вещества и характеризуют свойства тел восстанавливать свою форму. Согласно теории упругости способность пород сопротивляться приложенной нагрузке характеризуют модули упругости. Деформации, возникающие в породе под действием напряжения, имеют различный характер (деформации вследствие растяжения–сжатия, деформации сдвига) и, соответственно, вызывают разные по природе волны – продольные и поперечные.

Для большинства горных пород в общем случае справедлив закон Гука, лежащий в основе теории упругости. Согласно этой теории малые деформации пропорциональны приложенной нагрузке, т.е. когда последняя не превышает предела упругости, то деформацию называют упругой или обратимой. При превышении предела упругости порода подвергается остаточной или необратимой деформации. Относительные объемные деформации характеризуют изменение объема образца горной породы, а деформации сдвига – изменение формы.

Поведение горных пород, т.е. характер их деформации, зависит от приложенной нагрузки и ее типа. Увеличение приложенной к образцу нагрузки приводит к возрастанию деформаций, и горные породы при различных условиях нагружения могут вести себя и как хрупкие, и как пластичные тела. Поэтому деформации горных пород подразделяются следующим образом [89, 386]:

1. Деформации, *не приводящие к разрушению образца*

– **Упругие** – величина напряжения прямо пропорциональна упругой деформации. Потенциальная энергия, накопленная породой под воздействием нагрузки, после прекращения действия внешних сил возвращает деформированный объем в исходное состояние.

– **Пластические** напряжения и пластические деформации находятся в гораздо более сложной зависимости. Характерной чертой пластических деформаций является их необратимость после снятия нагрузки – форма и размеры тела полностью не восстанавливаются.

Таблица V.3

Классификация механических свойств горных пород (по данным [362, 386])

Деформации	Механические свойства			
1. Упругие	Модуль Юнга (модуль продольной упругости)		E	Коэффициент пропорциональности между действующим нормальным напряжением σ (сжимающим или растягивающим) и соответствующей ему относительной продольной упругой деформацией $\varepsilon = \Delta L/L$ $\sigma = E \cdot \varepsilon$
	Коэффициент Пуассона (коэффициент поперечного сжатия)		ν	Коэффициент пропорциональности только между деформациями – относительными продольными $\Delta L/L$ и относительными поперечными $\Delta d/d$ $\Delta d/d = \nu \cdot \Delta L/L$
	Модуль сдвига		G	Коэффициент пропорциональности между касательным напряжением τ и соответствующей деформацией сдвига γ; $\tau = G \cdot \gamma$ G характеризует способность тел сопротивляться изменению формы
	Модуль объемного (всестороннего) сжатия		K	Коэффициент пропорциональности между давлением и относительным изменением объема в случае равномерного трехосного сжатия
	Коэффициент объемного сжатия		β	$\beta = 1/K$
	Модуль одностороннего сжатия		M	
	Скорость распространения упругих продольных волн	Объемные колебания	V_P	Упругие продольные волны возникают вследствие деформаций растяжение-сжатие в твердых телах, жидкостях и газах
	Скорость распространения упругих поперечных волн		V_S	Упругие поперечные волны возникают вследствие деформаций сдвига в твердых телах.
	Скорость распространения волны Стоунли	Плоские колебания		Волна Стоунли возникает на границе твердое тело – жидкость при колебании частиц тела вдоль и поперек движения волны
	Предел упругости		σ_E	
2. Пластические	Коэффициент пластичности		$K_{пл}$	Пластичность – свойство пород необратимо деформироваться без микроскопических нарушений сплошности под действием механических нагрузок (с ростом T°C и P увеличивается)
	Модуль деформации		$E_{деф}$	
3. Прочностные	Предел прочности при сжатии		$\sigma_{сж}$	Способность породы сопротивляться разрушению при сжатии
	Предел прочности при растяжении		$\sigma_р$	Способность породы сопротивляться разрушению при растяжении
	Предел прочности при сдвиге		$\tau_{сдв}$	Способность породы сопротивляться разрушению при воздействии касательных напряжений
	Сцепление		$K_{сц}$	Предел прочности породы при срезе в условиях отсутствия нормальных напряжений
	Вязкость		η	Свойство твердых тел, жидкостей и газов оказывать сопротивление при перемещении одной их части относительно другой
	Угол внутреннего трения		φ	

Продолжение табл. V.3

Деформации	Механические свойства		
4. Реологические	Параметры ползучести	$\alpha_п$, δ	Ползучесть – медленная непрерывная пластическая деформация пород во времени под воздействием постоянной нагрузки
	Период релаксации	t_0	
	Длительная прочность	$\sigma_{дл}$	
	Предел прочности	σ_∞	

2. Деформации, *приводящие к разрушению образца*: при увеличении нагрузки до некоторого предела возникает разрушение породы – образец теряет свою целостность, разделяется на части. При растяжении, изгибе и одноосном сжатии пластические свойства пород почти не проявляются. Разрушение пород происходит без заметной пластической деформации. При всестороннем сжатии многие породы, хрупкие при простых деформациях, приобретают пластические свойства. Горные породы, как правило, ограниченно пластичны [89].

При проведении лабораторных исследований изменения упругости породы с увеличением напряжений можно постепенно наблюдать все три области деформаций породы – упругую, пластическую и разрушающую [386].

Пластичность пород характеризует свойство твердого тела необратимо деформироваться без микроскопических нарушений сплошности под действием механических нагрузок. По данным [362, 386] наиболее вероятным механизмом пластической деформации в горных породах является межзеренное скольжение, т.е. сдвиг зерен по определенным плоскостям и направлениям под действием напряжений.

Пластичность горных пород зависит от их минерального состава, влажности, давления и температуры. Наличие жестких кварцевых зерен и полевого шпата в породе уменьшает ее пластичность. Увеличение степени влажности для глин и сильно глинистых пород приводит к повышению их пластичности; в зависимости от степени влажности глинистые породы могут быть хрупкими, пластичными или текучими. Пластичность осадочных пород увеличивается с повышением температуры и всестороннего давления. Породы, ведущие себя как хрупкие в обычных условиях, при повышенных давлениях и температурах приобретают явно выраженные пластические свойства. Так, например, способность к пластическим деформациям у известняков и алевролитов проявляется уже при всестороннем давлении $P = 5 \cdot 10^7$ Па, а у ангидритов – при $P = 1 \cdot 10^8$ Па, пластические деформации песчаника возможны при $P > 4 \cdot 10^8$ Па [362, 386]. Пластические деформации при больших значениях всестороннего давления объясняется тем, что в этих условиях более легко могут проводиться межзеренные смещения, не приводящие к нарушению сплошности.

Прочность пород характеризует свойство тела выдерживать, не разрушаясь, внешнюю нагрузку. Прочностные свойства горных пород исследуются при изучении процессов разрушения. Предел прочности твердого тела определяется величиной критических напряжений, при которых происходит его разрушение. Различают пределы прочности пород при сжатии, растяжении, сдвиге, изгибе и кручении, поскольку для разных видов приложенных нагрузок и для разных пород различаются величины критических напряжений, при которых происхо-

дит разрушение породы. Одной из прочностных характеристик является акустическая эмиссия, т.е. излучение в процессе разрушения образца керна.

Реологические параметры характеризуют процессы, связанные с необратимыми остаточными деформациями тел (последействие, ползучесть), развивающиеся во времени.

Для геофизических исследований скважин наибольший интерес представляет изучение упругих свойств пород, в частности, скоростей упругих волн. Поэтому в петрофизических лабораториях стандартный комплекс исследований включал измерение времени пробега упругой продольной ультразвуковой волны на образцах горных пород в атмосферных и пластовых условиях. Модули продольной и поперечной деформации определялись только для решения специальных задач.

Параметры, измеряемые на образцах горных пород и необходимые как для сопровождения бурения скважин, так и для решения горно-технологических задач, определялись не в петрофизических лабораториях или в лабораториях физики нефтяного пласта, а в специальных лабораторных подразделениях.

Пластические, прочностные и реологические свойства горных пород изучаются детально для решения задач бурения, поэтому методы определения этих механических свойств на образцах керна в данной работе не рассматриваются.

В настоящее время в связи с активным распространением гидроразрыва пласта (ГРП), как метода увеличения нефтеотдачи горных пород, в петрофизических подразделениях увеличилось количество лабораторных определений упругих характеристик горных пород с целью обеспечения петрофизического сопровождения ГРП.

Для петрофизического обеспечения интерпретации материалов ГИС, сейсморазведки, для решения некоторых задач разработки месторождений полезных ископаемых и интенсификации скважин имеют значение практически только упругие и (в меньшей мере) прочностные свойства горных пород.

§ 2. УПРУГИЕ СВОЙСТВА ГОРНЫХ ПОРОД. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СКОРОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ УПРУГИХ ВОЛН НА ОБРАЗЦАХ ГОРНЫХ ПОРОД

Упругость – свойство веществ сопротивляться изменению размеров, объема и формы под воздействием внешних сил (механической нагрузки, нагрева и т.д.) и полностью (или частично) возвращаться в первоначальное состояние по мере устранения внешнего воздействия при условии, если последнее не превышало предела упругости. При превышении предела упругости порода подвергается остаточной или неупругой деформации.

Многие исследователи занимались изучением упругих свойств горных пород [89, 154, 255, 262, 361, 386, 412 и др.]. В работе [255] возрастание внутренней энергии вещества описывается следующим образом:

«Сопротивление породы изменению размеров объема и формы является проявлением внутренних сил взаимодействия между атомами, молекулами как кристаллической решетки твердого тела, так и жидкой или газовой фазы. Мерой внутренних сил, приходящихся на единицу площади сечения горной породы, является механическое напряжение, под действием которого горная порода находится постоянно. В общем случае внутренние силы распределяются по площади сечения неравномерно. Но если выделить очень малую элементарную

площадку $\Delta F > 0$, то полное напряжение P в точке, находящейся в пределах этой площадки, будет равно отношению этой силы dR к площади ΔF: $P = dR/\Delta F$. Напряжение P характеризует интенсивность внутренних сил упругости в указанной точке и является векторной величиной.

Напряжения, направленные перпендикулярно к рассматриваемой площадке F называются нормальными σ; напряжения, действующие касательно к площадке, называются касательными τ.

Под воздействием внешних сил горная порода испытывает деформации: изменения линейных размеров, объема или формы. Деформации, обусловленные нормальным напряжением, называются линейными и выражаются через относительное изменение ε линейных размеров:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l}, \tag{V.134}$$

где ε – длина ребра образца.

Деформации, вызванные касательным напряжением, выражаются через угол сдвига γ граней образца (деформации сдвига). Увеличение нагрузок приводит к возрастанию деформаций и в пределе происходит разрушение. Деформации, не приводящие к разрушению, бывают упругие и пластичные.

Для случая полностью изотропного тела связь между напряжениями и деформациями может быть выражена системой уравнений (обобщенный закон Гука), куда входят три параметра упругости (E, G, ν).

$$\sigma = E \cdot \varepsilon, \tag{V.135}$$

$$\tau = G \cdot \gamma, \tag{V.136}$$

$$\frac{\Delta d}{d} = \nu \cdot \left(\frac{\Delta l}{l}\right), \tag{V.137}$$

где E – коэффициент пропорциональности между действующим нормальным напряжением σ (сжимающим или растягивающим) и соответствующей ему относительной продольной деформацией $\varepsilon = \Delta l/l$. Коэффициент E называют модулем продольной упругости породы или модулем Юнга; G – модуль сдвига или коэффициент пропорциональности между касательным напряжением τ и соответствующей деформацией сдвига γ; ν – коэффициент Пуассона или коэффициент пропорциональности между деформациями: относительными продольными $\Delta l/l$ и относительными поперечными $\Delta d/d$; величина ν – теоретически не выходит за пределы 0–0,5.

Модуль продольной упругости E и модуль сдвига G соответсвуют основным видам напряжений и деформаций и поэтому считаются основными характеристиками упругой породы. С коэффициентом Пуассона они связаны соотношением

$$G = \frac{E}{2 \cdot (1 + \nu)}. \tag{V.138}$$

Для случая равномерного трехосного сжатия породы пропорциональная связь между давлением P_σ и относительным изменением объема $\Delta V/V$ выражается через модуль объемного сжатия K, который связан с другими модулями соотношением

$$K = \frac{E}{3 \cdot (1 - 2 \cdot \nu)}. \qquad (V.139)$$

Таким образом, упругость горных пород характеризуется рядом параметров, из которых для разработки и интенсификации пласта наибольшее значение имеют константы упругости, а для геофизики – скорость распространения упругих волн.

В зависимости от решаемых задач параметры упругости определяют либо *статическими*, либо *динамическими методами*. Статические параметры характеризуют породу при довольно длительных процессах воздействия нагрузки на нее, динамические – при мгновенных воздействиях (взрывание, ударное бурение и т.д.).

СТАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ УПРУГОСТИ ГОРНЫХ ПОРОД

Статическими методами измеряются упругие свойства сжимаемых образцов в лабораторных условиях на установках, имитирующих естественное залегание горных пород – тензометрами различных конструкций. Применяют механические, оптико-механические, акустические, электромеханические тензометры, позволяющие определять линейные перемещения или деформации при заданных напряжениях сжатия (реже растяжения), изгиба или кручения, по которым рассчитываются модули упругости.

Статическими методами определяются следующие упругие параметры:

1) модуль Юнга при одноосном сжатии E (модуль продольной упругости):

$$E = \frac{\sigma}{(\Delta l / l)}, \qquad (V.140)$$

где σ – действующее нормальное напряжение; $\Delta l/l$ – относительное изменение длины или относительная продольная деформация;

2) модуль сдвига G:

$$G = \tau/\gamma, \qquad (V.141)$$

где τ – касательное напряжение; γ – угол сдвига или деформация сдвига;

3) коэффициент Пуассона ν (коэффициент поперечного сжатия):

$$\nu = \frac{(\Delta d / d)}{(\Delta l / l)}, \qquad (V.142)$$

где $\Delta d/d$ – относительное поперечное изменение или относительная поперечная деформация; $\Delta l/l$ – относительное изменение длины или относительная продольная деформация;

4) модуль объемного (всестороннего) сжатия K (или обратная ему величина – коэффициент объемной сжимаемости β):

$$K = \frac{P}{(\Delta V / V)}, \qquad (V.143)$$

где P – всестороннее давление; $\Delta V/V$ – относительное изменение объема или относительная объемная деформация.

Константы или модули упругости характеризуют способность пород сопротивляться деформированию, т.е. определяют жесткость пород. Величина, об-

Таблица V.4

Средние значения упругих параметров для породообразующих минералов (по данным [386])

Минералы	$\delta \cdot 10^{-3}$, кг/м^3	$E \cdot 10^{-10}$, Па	ν
Доломит	2,97	8,0	0,38
Кальцит	2,78	8,3	0,30
Кварц	2,66	9,6	0,08
Каолинит	2,60	0,5	0,45
Хлорит	2,87	6,5	0,22

Таблица V.5

Параметры упругости фаз, слагающих горную породу (по данным [386])

Фаза	E, Па	ν	K, Па
Минеральный скелет	10^9–$3 \cdot 10^{11}$	0,07–0,47	$4 \cdot 10^8$–$6 \cdot 10^{11}$
Вода	–	–	$2{,}2 \cdot 10^9$
Воздух	–	–	$1{,}6 \cdot 10^5$
Лед	10^5	0,3–0,4	$1{,}4 \cdot 10^{-10}$

ратная модулям, оценивает податливость пород и носит название коэффициента соответствующей деформации [361].

В табл. V.4, V.5 и V.6 приведены значения упругих параметров для породообразующих минералов, насыщающих фаз и горных пород, свидетельствующие о достаточно широком диапазоне изменения упругих параметров.

В табл. V.7 и V.8 представлены упругие характеристики, определенные методами сжатия и вдавливания штампа. Видно, что модуль Юнга в зависимости от метода определения изменяется, например, для песчаника в среднем в 7 раз, для аргиллита – в 5 раз, для известянка – в 3 раза, т.е. метод определения для упругих параметров имеет существенное значение.

Таблица V.6

Упругие и прочностные параметры горных пород (по данным [386])

Порода	$\delta \cdot 10^{-3}$ кг/м^3	$E \cdot 10^{-10}$, Па	ν	$\sigma_{сж} \cdot 10^{-5}$, Па	$\sigma_р \cdot 10^{-5}$, Па	$\tau_{сдв} \cdot 10^{-5}$, Па	$K_{сц} \cdot 10^{-5}$, Па
Алевролит	2,54	3–7	0,2–0,28	700–770	80–120	230–260	230–260
Аргиллит	2,54	4,5–5	0,30	520–800	46–71	170–230	50–170
Песчаник	2,66	3–7	0,09–0,13	930–1200	94– 120	280–420	–
Песчаник кварцевый	2,66	4,5	0,21	1660	150	300	500
Песчаник полимиктовый	2,57	9,1	0,22	2610	272	480	720
Известняк	2,73	9,0	0,30	1430	156	270	400
Известняк глинистый	2,70	6,5	0,22	1440	102	260	475

Таблица V.7

Упругие свойства горных пород Донецкого бассейна, определенные при испытаниях на сжатие (по данным [90])

Порода	$E \cdot 10^{-4}$, МПа		ν	
	$\parallel$	$\perp$	$\parallel$	$\perp$
Сланцы глинистые	3,16	1,54	0,22	0,22
Сланцы песчаные	3,63	2,42	0,25	0,16
Песчаники	3,47	3,98	0,13	0,13
Известняки	6,36	7,25	0,28	0,30

Примечание. $\parallel$ – продольное сжатие, $\perp$ – поперечное сжатие.

Таблица V.8

Модули Юнга пород Волго-Уральской провинции, определенные методом вдавливания штампа (по данным [90])

Порода	$E \cdot 10^{-4}$, МПа
Алевролиты кварцевые	0,56–0,83
Известняки пелитоморфные глинистые	2,0
Доломиты мелкозернистые	4,37
Аргиллиты	0,55
Песчаники кварцевые мелкозернистые	0,24–0,47
Песчаники кварцевые среднезернистые	1,76
Песчаники кварцевые крупнозернистые	1,08–1,3

Таблица V.9

Коэффициенты анизотропии параметров упругости горных пород (по данным [386])

Порода	$E \cdot 10^{-10}$, Па		$K_{ан}$	ν		$K_{ан}$
	∥	⊥		∥	⊥	
Алевролит	2,67	1,72	1,55	0,25	0,29	0,86
Известняк	8,36	7,25	1,12	0,28	0,3	0,93

Примечание. ∥ – продольное сжатие, ⊥ – поперечное сжатие.

В пределах упругих деформаций между упругими характеристиками однородных изотропных материалов существуют следующие зависимости:

$$E = 2 \cdot (1+\nu) \cdot G, \quad \nu = \frac{E}{2G} - 1, \quad G = \frac{E}{2 \cdot (1+\nu)}, \quad K = \frac{E}{3 \cdot (1-2\nu)} = \frac{2G(1+\nu)}{3 \cdot (1-\nu)}.$$

Видно, что модули упругости являются коэффициентами пропорциональности в уравнениях, связывающих напряжения, созданные в породе определенными усилиями, с соответствующими им деформациями.

Необходимо отметить, что практическое изучение напряженного состояния пород в условиях их естественного залегания осложняется анизотропией их свойств по слоистости, проявлением трещиноватости, кавернозности, большим разнообразием механических и физических свойств пород, температуры и влажности. В табл. V.9 приведены коэффициенты анизотропии упругих параметров горных пород.

Таким образом, упругие характеристики горных пород зависят от их состава, текстуры, структуры пустотного пространства, флюидонасыщенности, частоты упругих колебаний, температуры и давления. Поэтому практические задачи с применением теории упругости обычно решаются для конкретных геологических условий.

ДИНАМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ УПРУГОСТИ ГОРНЫХ ПОРОД

Если в каком-то элементе породы, находящемся в напряженном состоянии, начнет действовать изменяющаяся по величине и направлению сила, то в непосредственной близости от этого элемента породы возникают изменяющиеся по величине и направлению **смещения** частиц, а также изменяющееся напряженное состояние породы. Частицы рассматриваемого элемента породы начинают **колебаться**. Эти колебания и синхронные им изменения напряженного состоя-

ния распространяются на соседние и последующие элементарные объемы породы: возникают продольные и поперечные колебания, описываемые законами распространения волн упругости.

Таким образом, упругие колебания – это процесс распространения в породе знакопеременных упругих деформаций ее частиц. Частота этих колебаний зависит от частоты генератора, возбуждающего колебания, и частоты собственных колебаний тела.

Процесс упругих колебаний описывается следующим волновым уравнением:

$$v^2 \cdot \nabla^2 \cdot u = \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}, \qquad \text{(V.144)}$$

где $\nabla = \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z}$ – оператор Лапласа; v – скорость распространения упругих колебаний; u – упругое смещение частиц породы; t – время.

По частоте колебаний упругие волны подразделяются на:

– инфразвуковые с частотой до 20 Гц;

– звуковые – 20–20 000 Гц;

– ультразвуковые – более 20 000 Гц;

– гиперзвуковые – более 10^{10} Гц.

Волны низкой частоты, вызванные ударом, взрывом, землетрясением и т.д., распространяющиеся в земной коре и быстро затухающие, называют сейсмическими.

В связи с тем, что упругие волны представляют собой распространение в теле деформаций, в зависимости от вида последних выделяют волны различных типов. Деформации попеременного объемного сжатия и растяжения обусловливают распространение в веществе продольных упругих колебаний. Так как все тела обладают свойством сопротивляться объемному сжатию, то продольные волны P распространяются в любой среде (газах, жидкостях и твердых телах).

Распространение поперечных деформаций сдвига в среде вызывает поперечные упругие волны S. Они присущи только твердому телу, так как в жидкостях и газах сопротивление сдвигу отсутствует.

Эти два типа волн распространяются по всему объему породы и поэтому называются *объемными.*

Твердым телам присущи еще и плоские *поверхностные* волны, возникающие потому, что частицы горной породы, находящиеся на границе раздела с другими фазами, встречают меньшее сопротивление своим перемещениям в сторону менее плотной среды. «Движение частиц по твердой поверхности происходит в плоскости по эллиптической траектории. При этом каждая частичка породы совершает двойное колебание – вдоль и поперек направления движения волны. Если частицы колеблются по траектории в вертикальной плоскости, то волны называют волнами Релея; если в горизонтальной – волнами Лява» [386].

В связи с тем, что в процессе распространения всех этих волн происходит поглощение и рассеяние энергии упругости, амплитуды колебаний частиц уменьшаются: колебательный процесс затухает. *Продольные волны связаны с деформацией объема среды.* Распространение волны представляет собой перемещение зон растяжения и сжатия, при котором частицы среды совершают колебания около своего первоначального положения в направлении, совпадающем с направлением распространения волны. *Поперечные волны обусловлены деформациями формы среды* и могут существовать только в твердых телах. Распростра-

нение поперечной волны представляет собой перемещение зоны скольжения слоев среды друг относительно друга: частицы среды совершают колебания около своего первоначального положения в плоскости, перпендикулярной к направлению распространения волн. Поперечная волна – следствие деформации сдвига.

Таким образом, механизм появления и распространения упругих колебаний в горной породе следующий. Продольные волны распространяются в твердых, жидких и газообразных средах, поперечные – в твердых средах и слоях рыхло- и прочносвязанной жидкости, которые характеризуются относительно фиксированным положением молекул. Продольные и поперечные волны являются объемными, поскольку распространяются по всему объему породы, а волны, распространяющиеся по поверхностям раздела сред, называются поверхностными.

Важнейшим кинематическим параметром упругих волн является скорость их распространения, измеряемая в м/с или км/с. скорости упругих колебаний рассчитывают по формулам:

$$V_P = S_P/t_P \quad \text{и} \quad V_S = S_S/t_S, \tag{V.145}$$

где V_P и V_S – скорости продольных и поперечных волн, соответственно; S_P и S_S – длина пути соответствующей волны; t_P и t_S – времена пробега соответствующей волной этого пути.

При геофизичесских исследованиях скважин применяется динамический метод, с помощью которого в естественных горных породах измеряются скорости распространения волн V_P и V_S.

При определении упругих свойств пород **динамическими методами** в образцах керна возбуждают звуковые или ультразвуковые колебания и регистрируют скорости распространения упругих колебаний в породе. По этим скоростям и плотности сухой породы σ_c рассчитывают основные модули упругости. Соотношение скорости упругих продольных и поперечных волн с константами упругости и плотностью пород σ имеет вид [362]:

$$V_P = \sqrt{\frac{E \cdot (1 - \nu)}{\sigma \cdot (1 + \nu) \cdot (1 - 2 \cdot \nu)}} = \sqrt{\frac{\lambda + 2G}{\sigma}}, \tag{V.146}$$

$$V_S = \sqrt{\frac{E \cdot 1}{\sigma \cdot 2 \cdot (1 + \nu)}} = \sqrt{\frac{G}{\sigma}}. \tag{V.147}$$

В формуле (5.146) величину $\lambda = \frac{\nu \cdot E}{(1 + \nu) \cdot (1 - 2 \cdot \nu)}$ называют параметром Ляме.

Эти формулы выведены из тензорной теории связи каждой из компонент деформаций с каждой из компонент напряжений горной породы [386].

Отношение скоростей распространения продольных и поперечных волн

$$\frac{V_P}{V_S} = \sqrt{\frac{2 \cdot (1 - \nu)}{(1 - 2 \cdot \nu)}} = \sqrt{\frac{\lambda + 2 \cdot G}{G}}. \tag{V.148}$$

Кроме того, упругие константы рассчитываются через скорость продольных V_P и поперечных V_S упругих волн.

Модуль Юнга

Таблица V.10

Статические и динамические параметры упругости (по данным [386])

Порода	$E \cdot 10^{-10}$, Па		ν		$G \cdot 10^{-10}$, Па		$K \cdot 10^{-10}$, Па	
	стат.	динам.	стат.	динам.	стат.	динам.	стат.	динам.
Доломит	5,05	5,3	–	–	–	1,88	–	5,21
Известняк	2,25	5,6	0,29	0,27	1,8	2,2	1,8	4,09
Известняк глинистый	6,5	6,6	0,22	0,02	0,68	3,3	3,8	2,3
Песчаник	2,6	2,7	0,28	0,13	0,98	1,1	–	–
Песчаник глинистый	4,5	8,6	0,21	0,42	1,85	1,28	2,6	13,6

$$E = \frac{\sigma \cdot V_S^2 \cdot \left(3V_S^2 - 4V_P^2\right)}{2 \cdot \left(V_P^2 - V_S^2\right)}. \qquad \text{(V.149)}$$

Коэффициент Пуассона

$$\nu = \frac{V_P^2 - 2V_S^2}{2 \cdot \left(V_P^2 - V_S^2\right)}. \qquad \text{(V.150)}$$

Модуль сдвига

$$G = \sigma \cdot V_S^2 = \frac{E}{2 \cdot (1 + \nu)}. \qquad \text{(V.151)}$$

Модуль объемного сжатия

$$K = \sigma \cdot \left(V_P^2 - 4/3 \cdot V_S^2\right). \qquad \text{(V.152)}$$

В табл. V.10 приведены данные по параметрам упругости, определенные статическим и динамическим способами. Видно, что для разных литотипов методы измерения упругих констант имеют существенное различие.

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА СКОРОСТИ УПРУГИХ ВОЛН

Скорости упругих волн зависят от многих факторов: литолого-минералогического состава породы, объема и структуры порового пространства [439], типа цемента, степени цементации и характера распределения глинистого материала, насыщенности различными флюидами, термобарических условий.

Из перечисленных факторов наиболее изучены влияние пористости, глинистости и типа цементации.

Скорости продольной и поперечной волн значительно отличаются между собой, что видно из формул (V.146) и (V.147): в формуле для скорости продольной волны под корнем находятся две составляющие (сумма модуля сжатия и жесткости, деленой на плотность), а в формуле для скорости поперечной волны содержится только одна компонента упругости – жесткость. Это значит, что для количественной характеристики изменения объема (а следовательно, и формы) для продольной волны требуется учет как глинистости, так и модуля всестороннего сжатия, а для поперечной волны – учет только жесткости.

Рассмотрим этот вопрос подробнее.

Поперечные волны. Приложение некоторого напряжения к единице объема горной породы вызывает деформацию, которая изменяет только форму, без изменения объема, так как сопротивление материалу выражается только соответствующим модулем упругости – жесткостью, которая (в единственном числе) препятствует изменению формы. Отсюда видно различие между величинами V_S для твердого тела и жидкости: твердые непористые тела препятствуют изменению формы, а жидкости – не препятствуют.

Таким образом, при приложении напряжения к единице объема породы изменяется форма, а объем остается неизменным.

При насыщении породы жидкостью увеличивается плотность единицы объема, а скорость поперечной волны снижается. Это так называемый плотностной эффект: чем выше насыщенность жидкостью, т.е. чем выше пористость, тем больше снижается скорость поперечной волны.

При наличии в породе рассеянного глинистого материала, не влияющего на жесткость (а следовательно, и на форму), но уменьшающего эффективную пористость при одновременном увеличении плотности единицы объема, скорость поперечной волны еще больше уменьшается.

В передаче поперечной волны большую роль играет тип межзерновых контактов: деформация передается только через контакты зерен породы, поскольку давление вышележащих пород не допускает разрыва контактов между отдельными зернами. Другими словами, деформация концентрируется только на контактах между зернами, а поперечные волны передаются через контакты.

Продольные волны. Так как жесткость зерен породы меньше модуля всестороннего сжатия, а модуль всестороннего сжатия воды составляет 1/5 модуля сжатия породы, то зерна последней внедряются в поровое пространство. Иначе говоря, при приложении напряжения зерна породы могут деформироваться только в направлении порового пространства, уменьшая объем последнего; это уменьшение зависит как от минералогического состава породы, частицы которой по разному поддаются изменению формы и объема, так и от типа насыщающего флюида. Степень «внедрения» частиц породы в поровое пространство определяется модулем упругости флюида: вода оказывает бóльшее сопротивление, чем газ.

Таким образом, в передаче продольной волны, кроме твердого материала породы, принимает участие и флюид.

Значительное влияние на величину V_P оказывает уплотнение породы: скорость V_P увеличивается, так как внедрение зерен породы в поровое пространство снижается из-за увеличения числа контактов и уменьшения вследствие этого объема пор. В связи с тем, что степень уплотнения породы зависит от угловатости зерен, их отсортированности, типа цемента и характера его распределения, а также от соотношения величин горного и пластового давлений, то все перечисленные факторы оказывают влияние на V_P.

При достижении цементом породы максимального уплотнения, дальнейшее увеличение V_P с глубиной происходит уже в соответствии с классическим законом уплотнения осадка.

Спектр влияния глинистости на V_P фактически включает в себя все перечисленные выше аспекты.

Величина V_P уменьшается:

– при увеличении плотности насыщающей породу жидкости;

– если тип цемента контактный, так как поры остаются свободными от цементирующего материала.

Величина V_P увеличивается:

– при увеличении плотности насыщающего флюида

– при заполнении межзернового пространства, поскольку при этом увеличивается число контактов.

Для определения скоростей упругих волн разработаны *резонансные звуковые и импульсные ультразвуковые способы.* К импульсным методам относятся способы прозвучивания, продольного профилирования, кратких отраженных и критических углов. Резонансные способы продольных и изгибных колебаний, несмотря на относительно простую аппаратуру, применяются гораздо реже импульсных. Это объясняется большей точностью импульсных способов, наглядностью экспериментальных данных, значительными пределами, в которых может быть измерена скорость, и возможностью применения этих способов в широком диапазоне давлений и температур [594].

Существует несколько методов измерения скорости распространения волн различного типа:

– динамический резонансный, – используются стоячие волны в образце горной породы, возбуждаемые внешним источником или на основной частоте или на ее последующих гармониях;

– метод критических углов – вырезанная тонкая пластинка из образца горной породы устанавливается и вращается в жидкости на пути распространения непрерывной упругой волны;

– метод фиксации ультразвуковых импульсов (наиболее распространен).

При изучении упругих свойств образцов пород в лабораторных условиях можно добиться высокой точности измерений, но моделировать пластовые условия достаточно трудно.

Основные требования, которые должны соблюдаться при изучении упругих свойств образцов горных пород в лабораторных условиях состоят в следующем:

– обеспечение представительности набора исследуемых образцов как по литотипам вскрытых отложений, так и по характеру насыщения флюидами;

– образцы пород должны быть по возможности текстурно однородными, т.е. без трещин и включений, если последнее не является характерным для породы в целом;

– торцы образцов должны быть хорошо пришлифованными, обеспечивающими надежный контакт с излучателем и приемником;

– продольные размеры образца должны быть не меньше, чем две длины волны λ на частоте измерений ($l \geq 2\lambda$), где $\lambda = V/f$, f – рабочая частота. Для обеспечения точности измерения не менее 5 % необходимо иметь возможность взять отсчеты с точностью не менее $0{,}05 \cdot 10^{-6}$ с. Если используемая измерительная аппаратура не соответствует этим требованиям, необходимо увеличить размеры образца;

– исследуемый образец породы должен быть насыщен жидкостями, типичными для изучаемых отложений.

Возможны различные схемы проведения измерений, различающиеся взаимным расположением излучающих и приемных элементов. В качестве таких элементов в последнее время используются преобразователи из пьезокерамики различного типа (ЦТС, титанит бария и др.) [361]. Время прихода продольной упругой волны определяют по первому вступлению импульсной волны.

Для измерения времени пробега упругих волн в образцах горных пород используется специальная импульсная аппаратура, обеспечивающая высокую точность отсчетов времени. К таким приборам относятся ультразвуковой при-

бор УК-10ПМС, позволяющий измерять время распространения ультразвуковых колебаний и амплитуду проходящих импульсов. Прибор снабжен набором преобразователей, работающих на частотах в диапазоне 25–1000 кГц. Можно также использовать ультразвуковые приборы УК-10ПМ (рабочие частоты от 25 до 150 кГц), УК-15П и др.

Для проведения измерений на образцах пористых сред, имеющих микротрещины и другие неоднородности и насыщенных жидкостями, т.е. на средах, для которых характерна дисперсия ультразвука их волн, применяется лазерная установка «ЛУЗА», разработанная во ВНИИгеофизике, позволяющая проводить импульсные ультразвуковые исследования образцов горных пород. Импульсный лазер излучает короткий световой импульс, который фокусируется на поверхности образца в точку размером ≈ 1мм – оптоакустический источник. «Энергия импульса, поглощенная образцом, порождает в нем упругую волну, которая в пьезокерамическом приемнике превращается в электрический сигнал, поступающий на осциллограф. Луч газового лазера непрерывного действия отмечает на поверхности образца положение оптоакустического источника и его размер. Осциллограф, работающий в ждущем режиме, запускается системой синхронизации в момент генерации светового импульса. Генератор опорной частоты, контролируемый частотомером, подает на осциллограф метки времени» [361]. Пьезокерамические приемники могут регистрировать продольные или поперечные волны частотой до 20 МГц.

Имеются и другие методы изучения упругих свойств горных пород. Например, метод ультразвукового лазерного сканирования образцов горных пород (УЛС). Суть метода – последовательное возбуждение лазером упругих колебаний в точках по заранее намеченной сетке на образцах горной породы, которые представляют собой плоскопараллельные пластины толщиной 2–5 мм [17].

Ультразвуковой метод, неточно называемый акустическим, в комплексе с другими геофизическими методами оказался достаточно информативным при изучении горных пород. Скорость распространения ультразвуковой продольной волны тесно связана с пористостью $K_п$, как основной структурной и емкостной характеристикой горной породы. В лабораторных условиях обычно определяют интервальное время ΔT – величину, обратную скорости распространения упругих колебаний. Измеренное время прохождения продольной волны V_P в образце, отнесенное к длине образца l, принимается за время прохождения упругой волны в массиве (в мкс/м)

$$\Delta T = \frac{\Delta t}{l}. \qquad \text{(V.153)}$$

По результатам измерений ΔT на достаточно представительной выборке образцов пород строится зависимость $\Delta T = f(K_п)$, где $K_п$ – пористость, определенная по керну. Обычно измерения ΔT производят на образцах определенной геометрической формы, насыщенных моделью пластовой воды, для которых уже определена пористость. Точность измерения ΔT зависит от технических характеристик прибора, обеспечивающего соблюдение основного принципа подобия распространения продольной волны в образце и массиве. Согласно этому принципу, как указывалось выше, при лабораторных определениях должно соблюдаться неравенство $a/\lambda > 1$, где a – радиус цилиндрического образца, λ – длина волны. Например, для приборов типа УК-10П это требование выполняется только при частоте излучения ≈ 200 кГц.

Линейная зависимость между интервальным временем пробега упругой волны и пористостью имеет следующий вид:

$$\Delta T_{\text{п}} = (1 - K_{\text{п}}) \cdot \Delta T_{\text{ск}} + K_{\text{п}} \cdot \Delta T_{\text{ж}}, \qquad \text{(V.154)}$$

где $\Delta T_{\text{п}}$ – интервальное время пробега продольной волны для горной породы; $\Delta T_{\text{ск}}$ – интервальное время пробега продольной волны для твердой фазы (скелета) горной породы; $\Delta T_{\text{ж}}$ – интервальное время пробега продольной волны для насыщающей горную породу жидкости.

В формуле (V.154) не учитывается влияние горного и пластового давлений, однако их роль возрастает с уменьшением пористости.

В табл. V.11 приведены значения времени пробега продольной упругой волны $\Delta T_{\text{ск}}$ для твердой фазы различных литотипов.

Интервальное время пробега продольных волн в жидкости зависит от вида жидкости (нефть, вода): для нефти – от газонасыщенности последней, давления и температуры; для воды – от минерализации, давления и температуры. В табл. V.12 приведены значения $\Delta T_{\text{ж}}$ флюидов, насыщающих породу.

В скважинных условиях при проведении акустического каротажа геофизики определяют скорости пробега продольной, поперечной волн и волны Стоунли, т.е поверхностной волны, которая образуется на границе жидкость – порода. Однако достаточным петрофизическим сопровождением обеспечено только измерение скорости продольной волны, поскольку определение времени пробега упругой продольной волны на образце горной породы в атмосферных условиях входит в стандартный комплекс лабораторных работ. Скорость пробега поперечной волны на керне в атмосферных условиях (из-за отсутствия соответствующих датчиков) практически не определяют. Однако приобретение в настоящее время петрофизическими службами установок для определения V_{P} и V_{S} в пластовых условиях позволяет надеяться, что петрофизическое обеспечение акустического каротажа войдет в стандартный комплекс лабораторных исследований.

Экспериментальным определением скоростей пробега волны Стоунли на керне петрофизики и геофизики заинтересовались в середине 1980-х годов, но из-за неоднозначности полученных результатов (масштабный эффект) требовались дополнительные исследования, которые не были проведены по разным причинам. Однако, по данным С. Красавина, проведенные им экспериментальные работы по определению волн Стоунли на керне демонстрировали возможность определения $K_{\text{пр}}$ по акустическим параметрам.

Возможность уточнения проницаемости породы по акустическим методам является чрезвычайно интересным вопросом для промысловой геофизики, однако в петрофизических службах нефтегазовой промышленности исследования в данном направлении на образцах фактически не проводятся.

В настоящее время исследование процессов возбуждения, распространения

Таблица V.11

Значения времени пробега продольной упругой волны для твердой фазы различных литотипов

Твердая фаза	ΔT, мкс/м	Твердая фаза	ΔT, мкс/м
Кварц	164	Глина	172
Полевой шпат	170	Ангидрит	164
Кальцит	155	Каменная соль	164
Доломит	142	Слюда	208–230

Таблица V.12

Значения времени пробега продольной упругой волны для фаз горной породы (по данным [386])

Флюид	v_{P}, м/с
Вода	1485
Воздух	331
Лед	3200–3300
Нефть	

и приема поверхностных акустических волн осуществляются в лабораториях акустоэлектроники, которые не знают специфики нефтяной промышленности, и, соответственно, не отвечают на возникающие вопросы.

§ 3. ПЕТРОФИЗИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ГИДРАВЛИЧЕСКОГО РАЗРЫВА ПЛАСТА

КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О ГИДРАВЛИЧЕСКОМ РАЗРЫВЕ ПЛАСТА КАК МЕТОДЕ УВЕЛИЧЕНИЯ ЕГО ПРОДУКТИВНОСТИ

Гидроразрыв пласта (ГРП), как метод восстановления продуктивности скважин, в нефтепромысловой практике был впервые применен в 1947 г. в США, а с 1952 г. стал внедряться в СССР на промыслах Татарии, Башкирии, Куйбышевской области, Азербайджана и Краснодарского края. Однако с середины 1960-х годов интерес к данному методу заметно снизился и активно стал применяться только с 1990-х годов, когда в России появились импортная техника и новые технологии.

Процесс гидроразрыва относится к активным формам управления деформированием горных пород с целью изменения свойств последних в нужном направлении: упрочнении или ослаблении породы на выбранном участке путем закачки в пласт жидкости под давлением. Основной формой воздействия на породу является искусственно создаваемая анизотропия, выражаемая в виде трещин (щелей) различной формы и размера. Разработана теоретическая основа активного управления процессом такого вида деформирования породы [302], но практически отсутствует достаточно надежное петрофизическое обеспечение этого процесса [292].

В настоящее время ГРП является одним из наиболее часто применяемых и экономически эффективных методов повышения нефтеотдачи так называемых квазиколлекторов, т.е. пород с проницаемостью до $(30–50)\cdot10^{-3}$ мкм^2 [647].

Технологически разрыв нефтяного пласта происходит при нагнетании в него жидкости под давлением, достаточно высоким для того, чтобы вызвать разрыв сплошности пород этого пласта. Флюид, закачиваемый через перфорационные отверстия обсадной колонны под давлением, которое намного превышает минимальные главные напряжения в пласте, создает трещину в породе вдоль плоскости максимального напряжения. Другими словами, растрескивание породы начинается в точке, где гидравлическое давление превосходит сумму двух сил: прочность породы на разрыв и напряжение, обусловленное весом вышележащих пород. Поэтому в породах неглубокого залегания обычно возникают горизонтальные трещины, а в пластах, залегающих глубоко, – вертикальные, поскольку трещина распространяется перпендикулярно оси минимального стресса.

Однако после снятия давления нагнетания, используемого для создания трещины, стенки созданного разрыва сплошности в породе стремятся сомкнуться. Смыкание стенок создаваемых трещин предотвращает проппант (кварцевые шарики определенного диаметра), который закачивают в пласт под давлением вместе с технологической жидкостью. Размер диаметра применяемого «расклинивающего агента» (проппанта) подбирается таким образом, чтобы после снятия давления нагнетания вновь созданная трещина удерживалась в раскрытом состоянии.

Трещина, заполненная проппантом, создает узкий, но обладающий высокой проводимостью (зачастую на 6 порядков выше, чем проницаемость пласта) канал для фильтрации флюида по направлению к скважине. Однако последующее вдавливание зерен проппанта в поверхность породы в созданной трещине и образование полимерной корки после фильтрации воды в породу ведет к уменьшению проводимости трещины. Типичная проектная расклиненная ширина трещины в низкопроницаемых коллекторах может быть порядка 0,25 см, а в высокопроницаемых коллекторах трещина может иметь ширину до 5 см.

Технология ГРП характеризуется созданием в пласте системы трещин определенной длины. Оптимальная длина трещин для интенсификации работы коллектора находится в обратной зависимости от проницаемости пород (если $K_{пр} < (10-30)\cdot10^{-3}$ мкм^2, то необходимо создание трещины длиной 15–50 м (иногда до 100 м), если $K_{пр} > (30-50)\cdot10^{-3}$ мкм^2, то трещина длиной до 10 м (иногда до 30 м) позволяет соединить забой скважины с незагрязненной частью пласта и повысить его продуктивность.

По технологическим схемам проведения различают однократный, направленный (поинтервальный) и многократный ГРП. При однократном ГРП под давлением закачиваемой жидкости оказываются все вскрытые перфорацией пласты одновременно, при направленном – только выбранный пласт или пропласток, а при многократном ГРП воздействие осуществляется последовательно на каждый в отдельности пласт или пропласток [325].

Данные о фильтрационно-емкостных, упругих и прочностных свойствах горных пород являются основной исходной информацией при моделировании геометрии создаваемой трещины при проведении ГРП. Однако изучение ФЕС входит в стандартный комплекс петрофизических исследований керна, поскольку лабораторные службы нацелены прежде всего на петрофизическое обеспечение подсчета запасов и интерпретации материалов ГИС, и поэтому данными о ФЕС все геологические объекты обеспечены достаточно детально.

Изучение же упругих и прочностных свойств горных пород входит в специальный комплекс петрофизических исследований, поэтому созданные базы экспериментальных данных оказались, во-первых, не представительными по объему для многих геологических объектов, а во-вторых, характеризуются значительным разбросом измеренных характеристик даже в пределах одного литотипа.

Таким образом, определенная невостребованность упругих и прочностных характеристик горных пород до настоящего времени обусловлена не только тем, что до 1990-х годов ГРП в нефтепромысловых регионах активно не применялся, но и отсутствием единой методики интерпретации экспериментальных лабораторных данных.

Поэтому на практике при расчете дизайна трещины ГРП для большинства скважин из-за отсутствия экспериментальных параметров упруго-прочностных параметров пород, слагающих разрез, как правило, используются либо литературные данные для определенных литотипов, либо усредненные экспериментальные данные для литотипов данного региона или данные, рассчитанные по аппроксимирующим зависимостям (например, в работе [411] в результате сопоставления результатов лабораторных исследований, материалов обработки акустического каротажа и специальных прецизионных исследований керна приведены корреляционные связи упругопрочностных свойств пород с глубиной залегания, пористостью и проницаемостью).

Однако оказалось, что коэффициент Пуассона обладает более высокой чувствительностью как к способам и условиям измерений, так и к методам интерпретации данных по сравнению с модулем упругости E.

Поэтому при моделировании ГРП с помощью программы SimFrac модуль Юнга используется как фиксированный параметр, а коэффициент Пуассона – как один из настроечных параметров, варьированием которого достигается совпадение расчетной и фактической кривых давления. Воспроизведение кривых давления на устье скважины при моделировании рассматривается как критерий согласования расчетных характеристик с фактическим результатом обработки скважины ГРП [325].

Однако технология ГРП, направленная на интенсификацию нефтяного пласта, не всегда приводит к получению положительного эффекта, а в определенных условиях, при неудачной ориентации плоскостей гидроразрыва, может вызвать не только существенное снижение нефтеотдачи, но и заводнение скважины при прорыве воды через созданную трещину, которая затронула нижележащие водоносные пласты.

В практике применения ГРП количество отрицательных примеров применения гидроразрыва пласта значительно, и в большинстве случаев это связано с недостатком информации об особенностях строения геологического разреза и свойствах слагающих его пород. Наличие сведений о трещиноватости пород и распределении в них напряжений позволило бы установить предполагаемое направление гидроразрыва.

Одним из геофизических методов, способном повлиять на расчет параметров дизайна ГРП, является многоволновая поляризационная акустика (аппаратура ХМАС). Известно, что скорости распространения поляризованных упругих поперечных волн зависят от механических напряжений в направлении распространения этих волн. Это дает возможность по азимутальной анизотропии механических напряжений прогнозировать наиболее вероятное направление развития трещин при ГРП. Получаемые данные позволяют до проведения работ ГРП определить механические свойства горных пород, оценить общую пористость, изучить направление вектора горизонтального напряженного состояния и т.д. Это позволяет оптимальным образом рассчитать дизайн ГРП и прогнозировать направление трещины до проведения работ [164].

Результаты геофизических исследований с применением акустического комплекса до и после ГРП показали возможность диагностики зоны развития трещины ГРП методом широкополосной акустики с фиксацией азимута ее распространения. Однако геофизическую методику прогноза азимута трещиноватости ГРП целесообразно подкреплять исследованиями на керне (например, данными по анизотропии скоростей пробега упругих волн для ненагруженных и нагруженных образцов).

Таким образом, активное использование петрофизических данных и материалов ГИС при дизайне трещины ГРП должно привести к уменьшению рисков получения отрицательных технологических результатов из-за проблемы прогнозирования азимутального направления образующейся при ГРП системы трещин.

В настоящее время не существует общепринятой методики исследования образцов горной породы, которую можно было бы рекомендовать для петрофизического обеспечения ГРП. Методики, которыми располагают лаборатории, можно объединить в следующие направления:

– изучение анизотропии скоростей пробега упругих волн для ненагруженных и нагруженных образцов [412];

– изучение режима акустической эмиссии породы при нагружении образцов керна с различными скоростями деформирования [353, 354];

– имитация гидроразрыва на лабораторной модели [20, 187].

Первое направление достаточно известно в петрофизической практике лабораторных исследований, на сегодня это одно из самых применяемых и востребованных. Второе направление подробнее описано ниже. Третье направление, лабораторная имитация гидроразрыва, в настоящее время снова испытывает к себе интерес. В 1960-е годы в период активного применения технологии ГРП в СССР были разработаны лабораторная установка и методика проведения эксперимента [187].

Многочисленные лабораторные установки, имитирующие гидроразрыв, подразделяются на 2 типа [120]:

– «одноразовые», поскольку на используемом в качестве модели среды веществе (гипсе, цементе, полиакриламидном или желатиновом кубе, либо цилиндре) можно однократно воспроизвести процесс гидроразрыва среды при заданном распределении внешних напряжений; установки такого типа получили название CIA – Crack Interaction Apparatus;

– «многоразовые» или установки с возобновляемыми, восстанавливаемыми свойствами, поскольку трещина имитируется щелью, которая получается, например, при нагнетании жидкости в стык между верхним (прозрачным, из оргстекла) и нижним (резиновым) блоками, зажатыми в алюминиевом цилиндре; широко применяемой установкой такого типа является DISLASH (Desktop Interface Separation Laboratory Apparatus for Simulation of Hydrofrac).

Воспроизводимость условий проведения эксперимента, возможность непосредственного измерения ряда параметров процесса и управления некоторыми из них имеют очень большое значение для принятия решения о применяемом оборудовании и последовательности операций, управляющих режимом процесса ГРП. На лабораторных установках моделируется щель в виде окружности, поскольку на начальной стадии зарождения и роста трещина гидроразрыва дисковидна.

В силу конструктивных особенностей лабораторных моделей в экспериментах наиболее полно исследованы процессы гидроразрыва с трещинами радиальной геометрии. Эксперименты с режимом постоянного давления на входе представлены в литературе значительно реже. В ИММС СО РАН в лабораторной практике используется установка, созданная на основе принципа разделяемых поверхностей. Схема, принцип действия установки и обработка экспериментальных данных на основе математической модели гидроотслоения обсуждаются в работе [20].

МЕТОДЫ АКТИВНОЙ И ПАССИВНОЙ АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ ПРИ ИССЛЕДОВАНИЯХ НА ОБРАЗЦАХ КЕРНА

Физические основы ультразвуковых лабораторных методов исследования горных пород

Механика разрушения горных пород получила свое развитие главным образом за последние десятилетия. В ее основе лежит теория упругости, имеющая дело с деформациями, которые испытывает сплошное твердое тело под воздействием напряжений. Линейная теория упругости хорошо описывает относительно малые смещения частиц некоторого объема под действием внешней силы. Основное допущение при этом таково, что материал изотропен и упруг при данных нагрузках. Свойство изотропии означает, что упругое поведение рассматриваемой среды не зависит от направления. При анализе тензора дефор-

маций пренебрегают квадратичными членами, ввиду их малых значений. Здесь можно говорить об идеально упругом теле, как о теле, где компоненты деформаций в любой точке определяются компонентами напряжений в этой же точке.

Таким образом, при идеальной упругости компоненты деформаций (в теории бесконечно малых деформаций) являются однородными линейными функциями компонент напряжений, и наоборот. Это положение составляет содержание обобщенного закона Гука. В качестве основных параметров, которые описывают поведение идеально упругого тела, используются модуль Юнга и коэффициент Пуассона. Модуль Юнга определяется как отношение напряжений на концах (например цилиндра) к его продольному удлинению, а коэффициент Пуассона – как отношение поперечного сжатия к продольному удлинению.

Реальные *горные породы* неоднородны, поскольку состоят из большого количества зерен различного химического состава, связанных между собой материалом с меньшей прочностью, и обладают четко выраженной анизотропией. Кроме того, горные породы имеют разветвленную сеть трещин и пор, полностью или частично заполненную флюидом. Прикладываемое к горной породе напряжение локально перераспределяется внутри объема. Если локальное напряжение превышает предел прочности этого участка образца керна, то происходит разрушение и образование микротрещины.

Условия образования и роста трещины описал Гриффитс еще в 1921 г. Он предположил, что трещина будет расти лишь в том случае, если высвобождаемая при этом энергия достаточна для обеспечения всех затрат энергии, связанных с этим ростом. В противном случае необходимо увеличить напряжение на данный объем. Скорость прорастания трещины приближается к скорости распространения упругой волны в среде. Поэтому при образовании отдельной трещины часть энергии высвобождается в виде упругой волны. Происходит так называемая акустическая эмиссия (АЭ). В сейсмологии это сейсмическая волна, вызывающая землетрясения. Параметры акустической волны полностью предопределяются условиями формирования и размерами образующей ее трещины. По мере распространения в среде на характеристики сигнала АЭ накладываются изменения, обусловленные влиянием структуры самой среды. Это проявляется в изменениях спектральных характеристик сигнала, скорости распространения, поляризации, коэффициента затухания и пр.

Прохождение волны в линейной среде описывается законами распространения волн в трехмерном пространстве. Из волнового уравнения следует, что в среде могут распространяться два типа волн: дилатационные – первичные волны P (волны сжатия) и ротационные – вторичные волны S (волны дрожания). Иначе их называют продольными P и поперечными S волнами. Для продольных волн смещение частиц вещества происходит вдоль направления перемещения волны, а для поперечных соответственно поперек. При этом для поперечных волн характерна различная поляризация. Разные типы волн по-разному изменяются в зависимости от среды, через которую они проходят.

На этой их зависимости и основан ультразвуковой метод исследования образцов горных пород. Различают активный и пассивный методы.

1. При **активном методе** в образец, с помощью излучателя периодически посылается ультразвуковая волна. На приемной стороне фиксируются основные параметры этой волны, такие как время прихода, амплитуда, частота. Эта информация используется для определения скорости распространения, определения затухания волны, измерения спектрального состава. Скорость распространения ультразвуковой волны зависит в первую очередь от плотности среды. И

это является ее основным определяющим фактором. Однако в пористых средах показателем скорости будет некоторая средняя величина распространения волны в твердом скелете и в поровом пространстве.

В том случае, когда поровое пространство заполнено флюидом, скорость распространения волны будет равна средней величине скоростей в твердом скелете и во флюиде, с учетом их процентного соотношения. Поскольку скорость волны в горной породе выше скорости во флюиде (вода, нефть), то закрытие порового пространства приводит к увеличению скорости прохождения упругой волны. В результате откачки нефти перераспределяются напряжения, которые приводят к уменьшению порового пространства, и скорость упругой волны увеличивается. Вариации скоростей в этом случае могут являться прямым индикатором изменения пористости.

Однако параметр скорости не является самым чувствительным к изменениям внутренней структуры горной породы. Это связано еще и с тем, что ошибка при определении скорости достаточно велика. Более чувствительным является коэффициент затухания упругой волны. При прохождении упругой волны через любые неоднородности происходит затухание этой волны, т.е. часть упругой энергии расходуется на пластическую деформацию материала и выделяется в виде тепла. Чем больше различного рода дефектов, тем выше коэффициент затухания. При этом для одной и той же среды разные типы волн имеют разные коэффициенты затухания.

Во время прохождения упругой волны P через границу раздела двух сред (или включение, дефект) образуются вторичные волны S. Если граница мала, по сравнению с длиной волны, то она выступает как точечный источник вторичных волн. Чем больше в данном объеме присутствует дефектов и границ, тем сложнее картина формирующихся волн. Несмотря на это можно достаточно четко оценить соотношение числа дефектов с их размерами. Для этого необходимо применять спектральный метод анализа. Ведь каждая вторичная волна несет в своем спектре информацию о размерах ее источника. Чем больше в данном объеме керна присутствует мелких дефектов, тем сильнее смещается спектр сигнала АЭ в область высоких частот. Для вторичных волн существует еще одна важная особенность, связанная с условиями их распространения, а именно: при прохождении через слоистую или трещиноватую среду с параллельной ориентацией слоев или трещин меняется поляризация этой волны. Она принимает преимущественную ориентацию имеющихся трещин (слоев, пор).

Таким образом, поляризация вторичной волны служит индикатором преимущественной ориентации трещин.

2. **Пассивный метод** АЭ подразумевает регистрацию ультразвуковых сигналов, идущих из образца. Эти сигналы появляются при образовании микротрещин в процессе изменения напряженного состояния материала. При анализе таких сигналов применяются те же методики обработки, что и в активном методе. Помимо этого для каждого сигнала фиксируется время его прихода, энергия, а также определяется место самого источника сигнала. Формируются каталоги событий, аналогичные сейсмическим.

В лабораторных экспериментах наибольшую эффективность приносят исследования с применением всех перечисленных выше методов. Они дают наиболее полную информацию о характере напряженного состояния породы, его внутренней структуре, пористости и трещиноватости и других физико-механических параметрах.

В качестве модели для проведения лабораторных исследований используется как природный материал, так и искусственно сформированные модели из бетона. Максимальные размеры используемых материалов при одноосном нагружении определяют, исходя их прочностных свойств породы, с учетом максимально допустимой нагрузки пресса. Оценочные эксперименты на гидравлическом прессе с максимальной нагрузкой 100 т показали, что размеры гранитных образцов могут находиться в пределах 10×10×10 см. Для образцов из песчаника, имеющих прочность на порядок ниже, чем гранитные, размеры моделей могут быть пропорционально изменены. Размеры моделей изготовленные из керна, взятого из скважин, определяются размерами самого керна.

Природные материалы, даже отобранные из одного места, в силу своей неоднородности различаются по физическим параметрам на десятки процентов. В то же время модели, изготовленные из бетона, обладают хорошей повторяемостью результатов. Такие искусственные модели пригодны для изучения влияния различных по конфигурации, специально заложенных в модель имитаторов существующих природных разломов, слоистых структур и т.п. Искусственно созданные модели, повторяющие по своей структуре разрез скважины, применяют для моделирования процесса гидроразрыва пласта. Природные образцы в основном используют для исследования свойств конкретного материала.

Обобщение и распространение полученных характеристик на аналогичные породы необходимо делать крайне осторожно. Особенно это касается песчаников, имеющих высокую пористость. При этом для составления паспорта материала необходимо учитывать существенный разброс параметров и проводить испытания на больших сериях образцов. Для испытания при всестороннем давлении в специальной камере высокого давления пригодны образцы с размерами не более 50×50×100 мм. Это определяется внутренними размерами самой камеры для испытаний. Давление в камере достигает значений 100–200 МПА, что соответствует глубине залегания материала в десятки километров.

Подготовке образцов перед проведением эксперимента уделяется особое внимание. Все поверхности должны быть тщательно шлифованы, так как на них размещаются различные датчики. Верхняя и нижняя плоскости, через которые передается усилие пресса, должны быть параллельны. В противном случае нагрузка будет распределяться неравномерно и произойдет скалывание граней образца уже на начальном этапе испытаний. В качестве датчиков, регистрирующих физические параметры испытуемого материала, применяются тензометрические датчики силы, индуктивные датчики деформации (осевой, радиальной), тензометрия поверхности, пьезоэлектрические акустические датчики. Всеми этими типами датчиков производится регистрация упругопрочностных свойств материала, скорости распространения упругих волн, а также акустическая эмиссия, возникающая в процессе деформации образца.

По результатам измерений рассчитывают прочностные и упругие характеристики, модуль Юнга, коэффициент Пуассона, вычисляют действующие напряжения, строят графики изменения выбранных параметров от времени и деформации. Система ультразвукового зондирования и регистрации сигналов акустической эмиссии фиксирует полные формы сигналов АЭ. По этим данным определяется местоположение источника каждого сигнала, время его появления, энергия и много других акустоэмиссионных характеристик.

Сама методика проведения экспериментов при одноосном сжатии заключа-

ется в том, что испытуемый материал подвергается нагружению с постоянной скоростью деформации. Нагружение проводится, в зависимости от поставленной задачи, до полного или частичного разрушения материала. При этом идет непрерывная запись всех физических параметров. Частичная обработка регистрируемых данных делается непосредственно в ходе эксперимента. Это необходимо для оперативного контроля процесса деформации и изменения параметров нагружения. Окончательная обработка результатов эксперимента происходит лишь после его окончания.

Испытания в камере высокого давления ведутся по тому же сценарию, только одновременно с осевой нагрузкой к образцу прикладывается всестороннее давление посредством окружающего образец масла. Образец для испытаний в камере помещается в жакет из маслостойкого материала. Жакет предназначен для предотвращения попадания окружающего образец масла внутрь образца. Испытания в камере высокого давления наиболее приближены к реальным условиям, в которых находится горная порода. Величина всестороннего давления должна соответствовать глубине залегания испытуемого материала. В соответствии с теорией подобности, для качественного соответствия лабораторных скоростей деформации природным время одного эксперимента составляет 3–5 ч. Длительность отдельных экспериментов может достигать нескольких суток. Испытания материалов для получения реологических характеристик составляет несколько месяцев.

Для обработки всей получаемой геофизической информации применяется современный математический аппарат и большинство известных алгоритмов. Объемы информации, получаемой при проведении одного испытания, в зависимости от времени эксперимента составляют десятки и сотни мегабайт, поэтому автоматизация существенно облегчает и ускоряет процесс обработки. Наибольшую сложность в обработке и в дальнейшей интерпретации полученных результатов представляет акустическая информация. Это связано в большей степени с тем, что комплексными лабораторными исследованиями, в силу их большой трудоемкости и материальных затрат, занимается в России ограниченное число исследователей. В основном при исследовании изучается изменение лишь какого-то одного параметра, без регистрации и сравнительного анализа многих других.

Лабораторные исследования позволяют дать ответ лишь на отдельные вопросы. Поэтому при решении определенной задачи необходима четкая постановка вопроса, на который надо ответить. Одна из основных задач нефтедобычи – это увеличение отдачи пласта. В результате откачки нефти из скважины вместе с нефтью происходит вымывание мелких песчаных фракций, что приводит к уменьшению проницаемости породы, засорению коллектора и соответственно к падению нефтеотдачи. Процесс уменьшения порового давления, также происходящий при откачке нефти, приводит к образованию в высокопористых песчаниках так называемых зон уплотнения. Это зоны, в которых идет дробление зерен исходного материала и соответственно также уменьшение проницаемости породы.

Гидроразрыв пласта производится для увеличения отдачи нефти. Суть его в том, чтобы в нефтеносном горизонте образовать большое количество новых трещин, через которые и будет происходить дополнительное поступление нефти. Закачка специальных гранул в эти трещины не дает им закрываться. Однако основной вопрос, возникающий в процессе разработки скважины, – это как правильно интерпретировать данные многоканального акустического каротажа, на какой глубине проводить перфорацию скважины, как при этом произойдет

сам гидроразрыв, какова будет его глубина, направление и пр. На все вопросы призвано помочь ответить лабораторное моделирование с использованием современного оборудования, технологий и методов исследования.

Оборудование для лабораторных исследований

В Геофизической обсерватории «Борок» филиала Института физики Земли им. О.Ю. Шмидта РАН в лаборатории Экспериментальных исследований геодинамических процессов установлена электрогидравлическая система «INOVA-1000», изготовленная по специальному заказу Академии Наук. На базе системы «INOVA-1000» был разработан Геофизический комплекс INOVA [567], который предназначен для испытаний образцов горных пород в условиях одно- и трехосной деформации.

В основе комплекса лежит электрогидравлическая система, с программой управления [354]. Испытательная машина позволяет нагружать модель по заданному режиму как на сжатие, так и на растяжение. Максимальная нагрузка составляет 100 тонн, при точности удержания 0,5 кг. Это на один – два порядка выше, чем стандартные испытательные машины. Один из основных режимов испытаний – режим с постоянной скоростью деформации. Сама скорость деформации задается вначале эксперимента и может изменяться в течении его хода. Для изучения влияния слабых, периодических воздействий используется режим модуляции, при котором на фоне основного режима с постоянной скоростью деформации задается дополнительное воздействие с определенной частотой и амплитудой. Специальный режим управления потоком событий АЭ поддерживает скорость деформации таким образом, что число событий АЭ в секунду остается постоянным (например 5 событий в 1 сек). Этот режим наиболее приближен к реальным условиям деформации в пласте.

Для исследований влияния температуры на изменения напряженного состояния комплекс оснащен температурной камерой с рабочей температурой до 250 °С. Для испытания кернов горных пород комплекс оснащен камерой всестороннего сжатия с максимально допустимым давлением до 200 МПА. Размеры исследуемого керна, с учетом установки до 20 акустических датчиков, не превышают d = 30 мм и l = 60–75 мм, что соответствует общепринятому стандарту (соотношение длины и диаметра 2–2,5).

Камера оснащена системой контроля порового давления и удержания его на постоянном уровне в течении всего эксперимента. Геофизический комплекс INOVA позволяет регистрировать основные геофизические параметры, такие как осевая нагрузка на образец, осевая и радиальная деформация, непрерывная регистрация потока энергии АЭ с разрешением 100 мКс., система ультразвукового зондирования до 16 приемных и до 10 излучающих датчиков позволяет прозвучивать весь объем образца по необходимому количеству трасс; многоканальная, до 32 каналов, система записи форм сигналов АЭ включает локацию источников эмиссии.

Окончательная обработка результатов эксперимента производится с помощью специализированной программы [354]. С помощь этой программы идет вычисление упруго-прочностных свойств материала, расчет различных акустических характеристик, построение необходимых временных зависимостей.

Решаемые задачи

Основная, классическая задача, на решение которой ориентирован Геофизический комплекс INOVA, это физика очага землетрясения, исследование условий зарождения и развития зон будущих землетрясений и горных ударов. В качестве основных анализируемых данных используется акустическая эмиссия. Анализу подвергаются пространственно-временные и энергетические характеристики АЭ. Для анализа исходных данных применяются методики обработки сейсмологической информации. Испытания горных материалов производятся по стандартной методике в режиме с постоянной скоростью деформации. Общий вид нагрузочной кривой для одного из экспериментов представлен на рис. 5.2. В качестве материала использован песчаник с пористостью 17 %. Для наглядности график числа событий смещен по оси *Y* на 1000 ед.

При постоянной скорости деформации, примерно равной 10^{-6} $с^{-1}$ образец проходит все стадии деформирования. Начинается с закрытия пор, увеличения жесткости до момента 1000 с. Затем выходит на линейно упругий участок с постоянной жесткостью и стабильным выделением энергии АЭ до момента 2200 с. И последняя стадия – потери несущей способности, текучести и плавного разрушения с увеличением выделения акустической энергии в результате образования многочисленных трещин.

На основании лабораторных исследований акустических характеристик материалов была разработана новая методика регистрации и обработки сигналов АЭ. Суть этой методики заключается в том, что производится непрерывная регистрация потока энергии АЭ, идущей с образца. Одновременно на фоне шума выделяются отдельные события, с соответствующим определением их пространственных, временных и энергетических характеристик. На основании полученных данных формируются каталоги событий АЭ.

Для классификации пород по характеру АЭ применяется известный в сейсмологии показатель b-value, который определяется через тангенс угла наклона графика повторяемости. В результате многочисленных экспериментов на разнообразных по литологии материалах было установлено, что значение этого показателя не зависит от вида и характера напряженного состояния материала, режимов деформации и температуры, а целиком определяется внутренней структурой самой породы. Тем самым этот параметр служит стабильным показателем, характеризующим структуру данного материала. На рис. 5.3 показано распределение числа событий в зависимости от их энергии в билогарифмических координатах, как для всего времени эксперимента (кривая Sum), так и для его отдельных участков, равных по времени (кривые *1*, *2* и *3*).

Из графиков наглядно видно, что значение коэффициента b-value остается постоянным для всего эксперимента, все кривые параллельны. При этом образец на разных этапах нагружения изменял свои упруго-пластические свойства. Линейный характер распределения в билогарифмических координатах говорит об автомодельности или самоподобии процессов, происходящих на разных иерархических уровнях в данном материале.

В плане петрофизического обеспечения гидроразрыва пласта применение данного параметра необходимо для построения данной зависимости от глубины конкретной скважины. Это поможет выявить зоны, наиболее пригодные для гидроразрыва, оценить характер будущего разрыва по размеру образующейся площади и занимаемому эффективному объему.

Наиболее интересным результатом новой методики было получение характерных флуктуаций энергии акустического шума образца, возникающих при

передислокации зерен в напряженной среде. В данном случае под акустическим шумом понимается энергия, регистрируемая объемным датчиком АЭ и не идентифицируемая как отдельное событие и находящаяся ниже определенного порога дискриминации. Пример записи такого шума показан на рис. 5.4.

На этом графике (см. рис. 5.4) представлен участок экспериментальной кривой одноосного нагружения керна песчаника в режиме постоянной скорости деформации. В основном энергия акустического шума отражает интегральное изменение количества событий АЭ и их суммарную энергию. Однако существуют участки, где этот шум ведет себя аномально, не коррелируя ни с одним из регистрируемых физических параметров. На участке в районе 1500 с, на фоне отдельных, малочисленных событий АЭ наблюдается резкое увеличение и последующее падение уровня выделяемой энергии шума АЭ. Механизм изменения уровня этого шума связан с перестройкой внутренней структуры деформируемого материала, дроблением зерен, с процессами релаксации породы в результате длительного напряженного состояния. В процессе разработки скважины изменения в характере акустического шума напрямую связаны с процессами формирования зон уплотнения в песчаниках, препятствующих извлечению нефти.

Еще одна из задач, на которые ориентирован геофизический комплекс, это исследование волновых форм сигналов АЭ. Для этой цели разработаны специальные трехкомпонентные датчики перемещения поверхности керна с точечной зоной касания. Вид волновой картины, зафиксированной таким типом датчика, показан на рис. 5.5.

В качестве примера на графике (см. рис. 5.5) показано перемещение точки поверхности керна при прохождении ультразвуковой волны. Движение зарегистрировано двумя близко расположенными трехкомпонентными датчиками. Анализ волновых форм сигналов ультразвукового зондирования керна необходим для уточнения и правильной интерпретации записей многоканального акустического каротажа, определения поляризации волн и т.п.

При сравнительном анализе данных многоканального акустического каротажа с результатами лабораторных экспериментов необходимо учитывать разную специфику полевых и лабораторных наблюдений. В первую очередь это касается конструктивных особенностей датчиков и их амплитудно-частотных характеристик. Также необходимо вносить масштабные поправки, касающиеся не только соотношения размеров модели и ее природного аналога, но и частотных свойств сигналов АЭ. Тем не менее, лабораторное моделирование процессов формирования околоскважного пространства, условий развития трещиноватости при ГРП, исследование влияния анизотропии породы на эти процессы позволяют достаточно эффективно отрабатывать и модифицировать алгоритмы и методики, направленные на увеличение нефтеотдачи.

Фундаментом любой лаборатории
является ее инструментальный запас
с непременным гением мысли.

Д. Менделеев

●

Раздел VI
ОРГАНИЗАЦИЯ И ФУНКЦИОНИРОВАНИЕ ПЕТРОФИЗИЧЕСКОЙ СЛУЖБЫ

Глава 1
ТЕХНИЧЕСКОЕ ОСНАЩЕНИЕ ПЕТРОФИЗИЧЕСКИХ ПОДРАЗДЕЛЕНИЙ

Служба исследования физических свойств кернового материала для решения задач по петрофизическому обеспечению бурения скважин, интерпретации материалов ГИС, новых геофизических методов, вскрытия и интенсификации пластов, петрофизическому обеспечению подсчета запасов формирует пять взаимосвязанных направлений:

– прием и хранение кернового материала;

– проведение профильных измерений на полноразмерном керне;

– проведение стандартных и специальных литолого-петрографических исследований керна;

– проведение стандартных и специальных петрофизических исследований керна;

– проведение исследований нефтеотдачи на керне и моделях породы.

Структурные и функциональные связи между указанными направлениями (подразделениями) обеспечивают полный комплекс исследования горных пород.

В данной главе не указываются физические основы применяемых методов исследования кернового материала, здесь описывается последовательность изучения пород в лабораторных условиях.

§ 1. ХРАНЕНИЕ КЕРНОВОГО МАТЕРИАЛА. ПРОФИЛЬНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ НА ПОЛНОРАЗМЕРНОМ КЕРНЕ

ХРАНЕНИЕ КЕРНОВОГО МАТЕРИАЛА

Большие затраты на отбор кернового материала при проведении буровых работ, необходимость пересмотра перспективности многих площадей, а, следовательно, необходимость проведения изучения керна новыми лабораторными методами на современном оборудовании или необходимость увеличения комплекса исследований для каждого образца влечет за собой потребность в долговременном хранении каменного геологического материала.

После выполнения комплекса ревизионно-восстановительных работ, который включает в себя: очистку керна от бурового раствора, перекладку керна при необходимости, восстановление привязки и маркировку, намечают направления дальнейших исследований кернового материала в других петрофизических подразделениях. Кроме того, решаются вопросы складирования образцов, уже прошедших исследование, т.е. долговременное хранение полноразмерных и постоянное хранение стандартных цилиндрических образцов керна, а также образцов шлама.

Вопросы организации хранения, регистрации, поиска и перемещения образцов в петрофизической службе решаются при правильном функционировании кернохранилища. В настоящее время современные кернохранилища, как правило, оборудуются стальными стеллажами с полками для укладки коробок с керном, высокопрочными картонными коробками, стальными стеллажами с выдвижными ящиками для хранения шлифов, шлама и других каменных материалов, электрокаром со ступенчатой мачтой для доставки коробок, компьютерной системой для регистрации, поиска и перемещения образцов.

ПРОФИЛЬНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ НА ПОЛНОРАЗМЕРНОМ КЕРНЕ

При поступлении кернового материала в петрофизическое подразделение первоначально осуществляются подготовительные работы перед последующим проведением исследования образцов: отмывка керна от бурового раствора на специальном столе со сливом воды, проверка качества укладки керна в ящиках.

Затем проводятся профильные измерения на полноразмерном керне. Основная задача данных измерений – осуществить послойную «привязку» керна к данным каротажа по глубине и получить экспрессно измеренные петрофизические параметры. Другими словами, по аналогии со скважинным каротажем, совокупность профильных методов исследования керна в лабораторных условиях можно назвать петрофизическим каротажем, который в настоящее время может включать в себя измерение следующего комплекса параметров:

1. Профильное экспрессное определение содержания естественных радиоактивных элементов (ЕРЭ) урана, тория и калия на полноразмерном керне и объемной плотности гамма-спектрометрическим методом.
2. Профильное определение проницаемости и акустических свойств на полноразмерном керне.
3. Томография (рентгеновская или ультразвуковая) полноразмерного керна.
4. Фотографирование в дневном и ультрафиолетовом свете.

Кроме того, дополнительно на полноразмерном керне возможно определение магнитных и тепловых свойств пород с использованием, соответственно,

каппаметра и прибора, применяющего, например, метод оптического сканирования. К сожалению, в производственных петрофизических подразделениях измерение магнитных и тепловых параметров горных пород практически не осуществляется.

В настоящее время при техническом оснащении проведения профильных измерений в петрофизических лабораториях используется как отечественное, так и импортное оборудование.

ПРОФИЛЬНОЕ ЭКСПРЕССНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЕСТЕСТВЕННЫХ РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ (ЕРЭ) УРАНА, ТОРИЯ И КАЛИЯ НА ПОЛНОРАЗМЕРНОМ КЕРНЕ И ОБЪЕМНОЙ ПЛОТНОСТИ ГАММА-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Установка для экспрессного элементарного исследования керна при помощи гамма-лучей используется для определения общего и спектрального естественного гамма-излучения на керновых образцах. Керн на установке может находиться как в трубках, так и без какого-либо покрытия. Встроенный изолированный туннель на ленточном транспортере обычно соответствует керну диаметрам 80–100 мм. Керн сканируется вдоль всей длины от нижней до верхней части, моделируя прохождение каротажа по разрезу. Скорость исследования можно изменять, настроив скорость ленты, согласно типу керна и характеристике требуемых данных. Сбор данных проводится по всей длине керна в «шаговом» режиме. Комбинированный анализатор и аналитическое программное обеспечение предоставляют информацию о второстепенном гамма-излучении для урана, тория, калия, а также об общем гамма-излучении.

Обычно в стандартный комплект установки по определению ГК-спектра включается блок для отдельного измерения плотности керна с использованием источника цезий-137 или кобальт-60 (жесткий спектр), который монтируется над детектором в ведущем защитном приспособлении. Свинцовый экран вокруг детектора и туннеля сводит к минимуму помехи от фонового гамма-излучения.

Кванты излучения, проходя через керн, который движется в «шаговом» режиме, без взаимодействия с породой или рассеянные средой, регистрируются детектором и с помощью амплитудно-цифрового преобразователя преобразуются в спектр.

При выделении в полученном спектре фотопика, соответствующего энергии гамма-квантов источника излучения, и регистрации интенсивности этого излучения в процессе работы установки объемную плотность породы определяют по ослаблению интенсивности излучения соответственно экспоненциальному закону поглощения.

Установка ГК-спектрометрии (вне зависимости от фирмы производителя) снабжена компьютером с многоканальным анализатором спектра, цветным принтером и контрольным программным обеспечением. Управляющая компьютерная программа контролирует все поверочные и измерительные режимы системы. Программа формирования отчетов выдает диаграммы гамма-излучения как с вертикальным, так и с горизонтальным масштабированием, чтобы они были совместимы с различными видами скважинных диаграмм. В качестве примера на рис. 6.1 представлены установки для определения на полноразмерном керне профильных замеров ГК-спектра и плотности пород.

Привязка полученной петрофизической информации к материалам ГИС достигается за счет сопоставления плотностной кривой, полученной на уста-

новке вдоль колонки исследуемого керна, с кривой плотностного каротажа скважины.

При сопоставлении распределения данных ЕРЭ и объемной плотности по длине керна с данными ГИС решаются следующие задачи:

– послойноя корректная «привязка» керна к данным каротажа по глубине;

– классификация участков керна по соотношениям измеренных значений содержания ЕРЭ для построения петрофизических моделей с целью экспрессной оценки эффективной пористости, относительной глинистости, типов коллекторов и т.д. в изучаемом геологическом разрезе;

– экспрессное измерение плотности образцов керна по рассеянию гамма-излучения входящего в состав установки радионуклидного источника.

ПРОФИЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОНИЦАЕМОСТИ И АКУСТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА ПОЛНОРАЗМЕРНОМ КЕРНЕ

Как правило, во всех установках профильного определения фильтрационных и акустических свойств пород зонд для определения проницаемости ($K_{пр}$-зонд) полностью интегрируется (для одновременного использования) с зондом для измерения скорости распространения ультразвуковой продольной и поперечной волны (АК-зонд) на полноразмерном керне. Кроме того, поставщиками оборудования иногда предлагается дополнительный зонд для определения электропроводности керна (УЭС-зонд). Таким образом, в течение одного исследования можно последовательно провести два (три) измерения. Обычно профильное оборудование вмещает керн до 1 м в длину.

Установка профильного определения фильтрационных и акустических свойств пород представляет собой стол для раскладки керна с координатами *XY*, вдоль которого перемещаются соответствующие зонды. Измерение физических свойств выполняется в точках сетки, линии или в отдельной точке, определенной пользователем, с разрешением 0,1 мм. Система полностью автоматизирована (управление перемещением и сбор данных).

Кроме того, до начала всех типов измерений поверхность распиловованного керна сканируется с использованием лазерного устройства измерения расстояния во избежание проведения измерений в области трещин, пустот или других неоднородностей, и для обнаружения границ образца. Лазерное устройство для поиска повреждений – это пятно размером примерно 1 мм. Процедура лазерного сканирования проводится во избежание проведения некорректных измерений, поскольку минимизирует время, необходимое для настройки эксперимента, и избавляет от необходимости редактировать большие файлы данных. Весь процесс контролируется компьютером, и сбор данных, обработка, построение графиков происходит с минимальным вмешательством оператора.

$K_{пр}$-зонд позволяет определять проницаемость вдоль колонки полноразмерного керна как в цельных, так и в пластинчатых образцах породы. Проницаемость измеряется с использованием метода установившегося введения газа (методом стационарной фильтрации). Данные по профильной проницаемости используются для выделения и количественного описания тонких пропластков как высокопроницаемых, так и непроницаемых.

Прибор для измерения проницаемости колонки керна по ее поверхности в координатах *XY* снабжен координатным столом. Зная геометрию образца и прокачивая газ через исследуемый образец при различных значениях давления и расхода, рассчитывают проницаемость породы. Давление впрыска на поверх-

ности образца регистрируется преобразователем давления, а измерение расхода газа осуществляется одним из трех массовых расходомеров.

Значения проницаемости в области от $0{,}1 \cdot 10^{-3}$ до $3000 \cdot 10^{-3}$ мкм^2 измеряются с использованием стандартного наконечника диаметром 4 мм. К месту измерения на поверхности образца прижимается резиновое кольцо с отверстием для подачи фильтрующего газа. Места расположения точек измерений или шаг измерений задаются исходя из решения необходимых задач (например, через 1 мм, через 1 см, через 5 см, через 1 пласт и т.д.), для чего настраивается соответствующая сетка точек.

Контроль за измерением и программа исследования позволяют пользователю выбрать измерения, основанные на контроле за давлением или контроле за процессом, допуская подробное исследование эффектов Клинкенберга при низком давлении и инерционных эффектов и эффектов турбуленции при высокой скорости потока.

Таким образом, измерение проницаемости вдоль колонки керна проводится автоматически на определенных пользователем сетках, профилях и/или точках, что позволяет создать детальный профиль проницаемости по керну. Результаты могут быть представлены в табличной или численной форме, а также в форматах диаграммы или контурной карты.

АК-зонд позволяет измерять скорости продольной и поперечной упругих ультразвуковых волн в двух ортогональных направлениях на керне в «шаговом» режиме. Таким образом, по измеряемым параметрам на керне оценивается пространственная неоднородность керна и рассчитывается анизотропия упругой среды, а также определяются упругие свойства горной породы. Непосредственное измерение пористости на приторцованной поверхности профильного керна неосуществимо, однако имеется возможность расчета значений пористости через установленные связи между скоростями акустической волны (продольной и поперечной) и пористостью $K_п$.

Полная совместимость двух ($K_{пр}$ и АК) зондов позволяет за одно сканирование кернового материала построить зависимость проницаемости от пористости.

УЭС-зонд позволяет определять пространственное изменение электрических свойств горных пород. УЭС-зонд является четырехэлектродным устройством и состоит из полого резинового наконечника с внешним диаметром 1 см и внутренним диаметром 3 мм, в центральной полости которого расположена пара электродов. Другая пара электродов, имеющих форму колец, располагается вокруг внешней стороны резинового наконечника.

Существует возможность выполнения измерений как на ненасыщенном, так и насыщенном солевым раствором керне. УЭС-зонд с помощью резинового наконечника плотно прижимается к приторцованной поверхности профильного керна, что исключает измерение проводимости раствора или поверхности. Зонд перемещается в различные точки по поверхности распиленного керна и в каждой точке измеряется электрический импеданс.

Если измерения УЭС проводятся на ненасыщенном керне, то получаемая «карта» сопротивлений демонстрирует распределение неоднородностей, связанных с прожилками, трещинами и различиями минерального состава. Благодаря этим данным может быть усовершенствована интерпретация материалов микробокового каротажа, поскольку в настоящее время петрофизическое обеспечение сканирования поверхности ствола скважины фактически отсутствует.

Если измерения УЭС проводятся на насыщенном керне, то появляется возможность определять на приторцованной поверхности профильного керна

площади с преобладающим механизмом передачи электрического заряда. Высокая удельная проводимость на участках керна определяется доминированием ионной проводимости в пустотном пространстве. Участки породы с низкой удельной проводимостью могут быть связаны или с удельной проводимостью минералов, таких как пирит и гематит, или же с тем, что на этих участках преобладает поверхностная электропроводность глинистых минералов.

Такая пространственная информация по электрическим свойствам для полноразмерного керна используется при определении и классификации литологических фаций породы. Однако следует отметить, что в настоящее время в петрофизических подразделениях РФ при проведении профильных замеров УЭС-зонд практически не используется.

На рис. 6.2 в качестве примера установки профильного определения фильтрационных, акустических и электрических свойств пород представлена установка AutoScan-II.

РЕНТГЕНОВСКАЯ ТОМОГРАФИЯ ПОЛНОРАЗМЕРНОГО КЕРНА

Компьютерные рентгеновские томографы основаны на технологиях сканирования. Применение систем компьютерной томографии для определения свойств пород включает в себя просмотр сечений полноразмерного керна (1 м), заключенного в светонепроницаемой цилиндр, для определения ориентации распила керна относительно его слоистости. Эти системы также применяются для идентификации определенных «неповрежденных» полноразмерных частей для облегчения выбора места отбора образцов, для детального изучения плотности сильно переслаивающихся частей керна, для сравнения измерений плотности и проверки соответствия с глубиной. Кроме того, системы компьютерной томографии обычно используются для оценки качества приготовленных образцов керна перед их специализированными испытаниями, построения профиля насыщенности при изучении дебита скважин и анализа трещиноватости (подробно о рентгеновской томографии см. раздел V гл. 2, § 8).

ПОДГОТОВКА КЕРНА К ФОТОГРАФИРОВАНИЮ И МАКРОЛИТОЛОГИЧЕСКОМУ ОПИСАНИЮ

После проведения профильных измерений петрофизических параметров на полноразмерном керне проводят на специальной установке **продольную распиловку**, срезая так называемую «горбушку», т.е. 1/3 (реже 1/2) от полноразмерного керна согласно лицензионному соглашению на недропользование. Данная часть кернового материала направляется на хранение в фонды Федерального подчинения. На рис. 6.3 представлены станки для продольной распиловки керна отечественного и импортного производства.

Затем проводят **фотографирование кернового материала в дневном и ультрафиолетовом свете.** В настоящее время для проведения фотосъемки горных пород в петрофизических службах используют как импортные, так и отечественные устройства для цифрового фотографирования полноразмерного керна. В комплект устройства, как правило, входит цифровая фотокамера, осветительные приборы, синхронизатор с панелью управления, рама с подвижным столиком (для выкладки 3–4 п.м. керна диаметром 80–100 мм), штатив для крепления фотокамеры, цветовая шкала для настройки баланса белого цвета, фильтр, который можно легко переключать с белого на УФ осве-

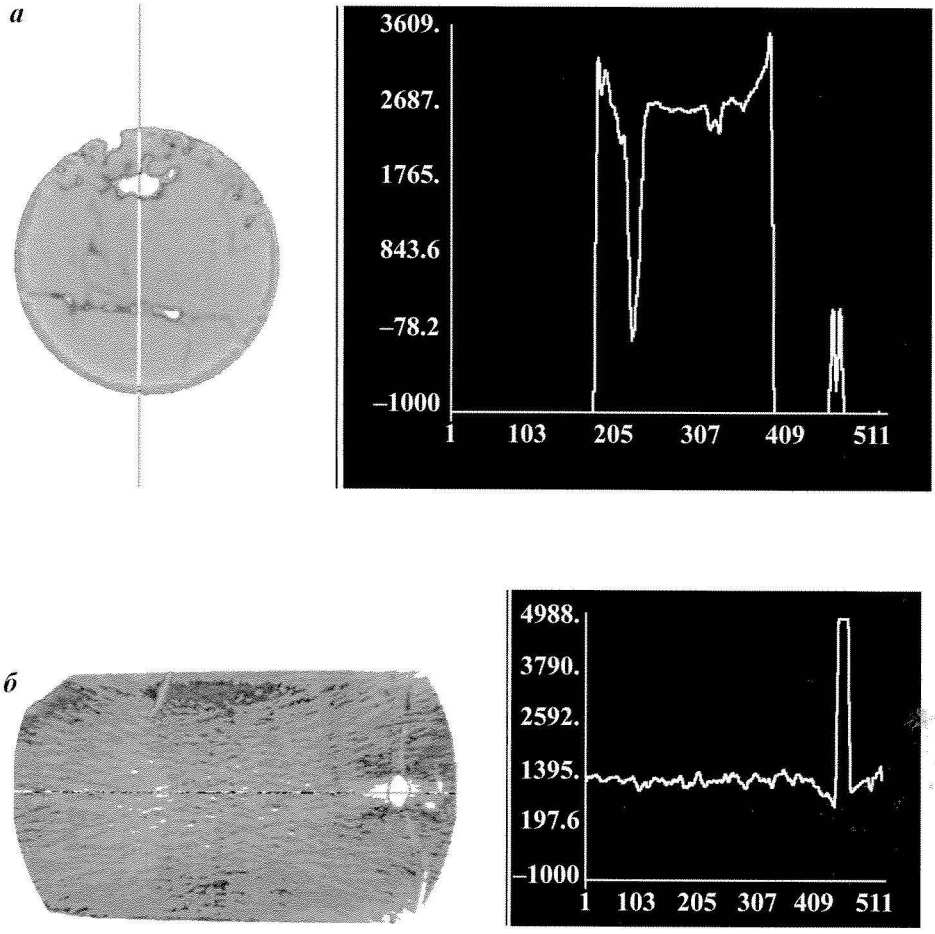


Рис. 5.1. Томограмма образца с открытыми кавернами (томограмма предоставлена компанией Terra Tek):
а – поперечное сканирование; *б* – продольное сканирование

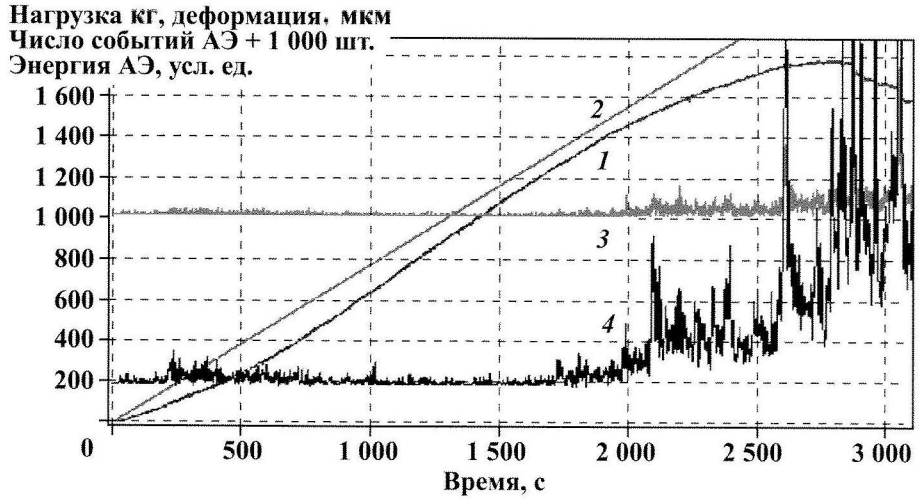


Рис. 5.2. Зависимость нагрузки (*1*), деформации (*2*), числа событий АЭ в секунду (*3*) и их суммарной энергии (*4*) от времени. Режим с постоянной скоростью деформации

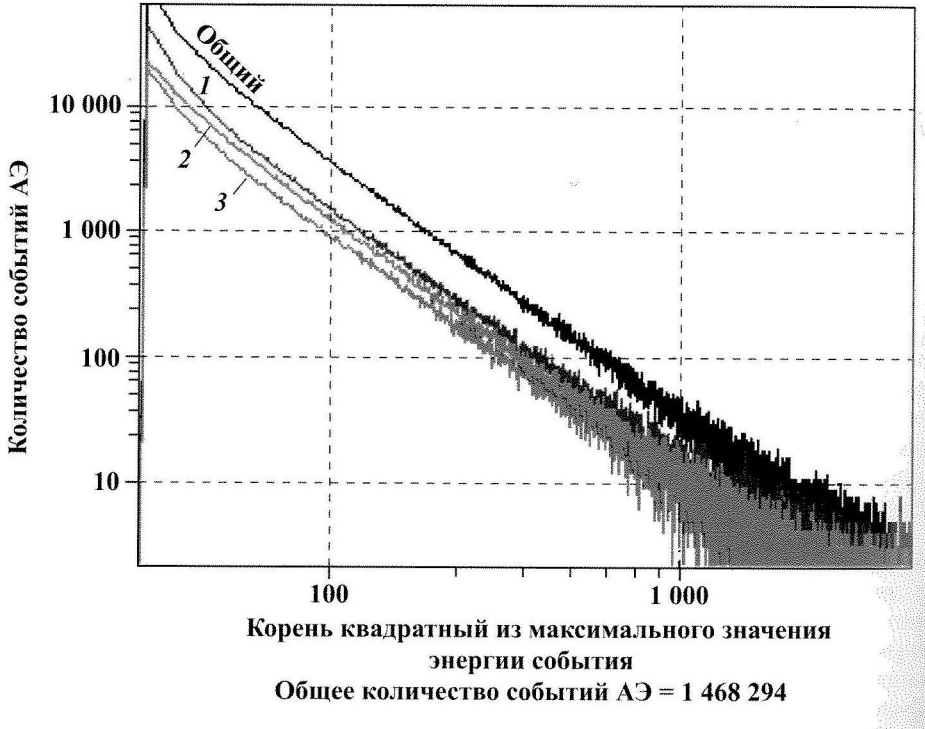


Рис. 5.3. Зависимость числа событий АЭ от энергии в билогарифмических координатах. Кривые *1*, *2* и *3* показывают зависимость на разных этапах нагружения. Кривая «Общий» – суммарная для всего эксперимента

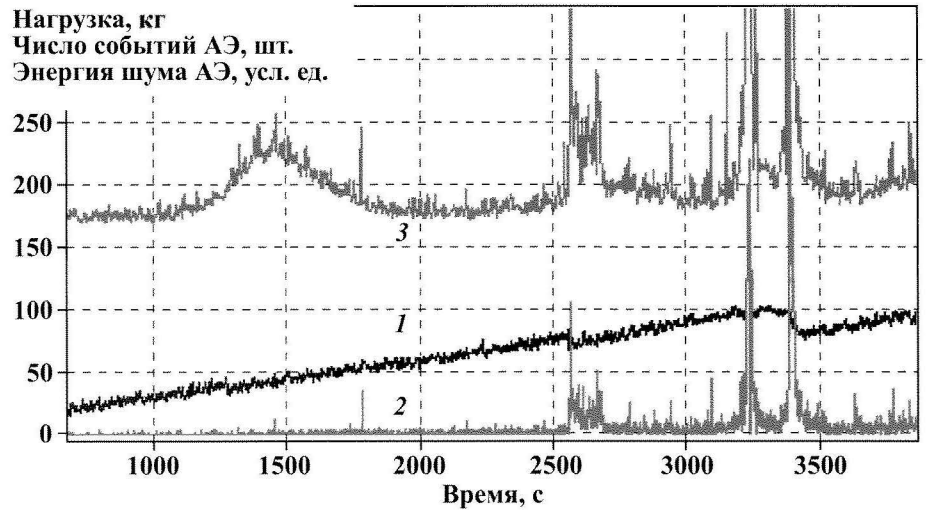


Рис. 5.4. Нагрузка в кг (*1*), число событий в секунду (*2*), энергия шума АЭ, усл. ед. (*3*)

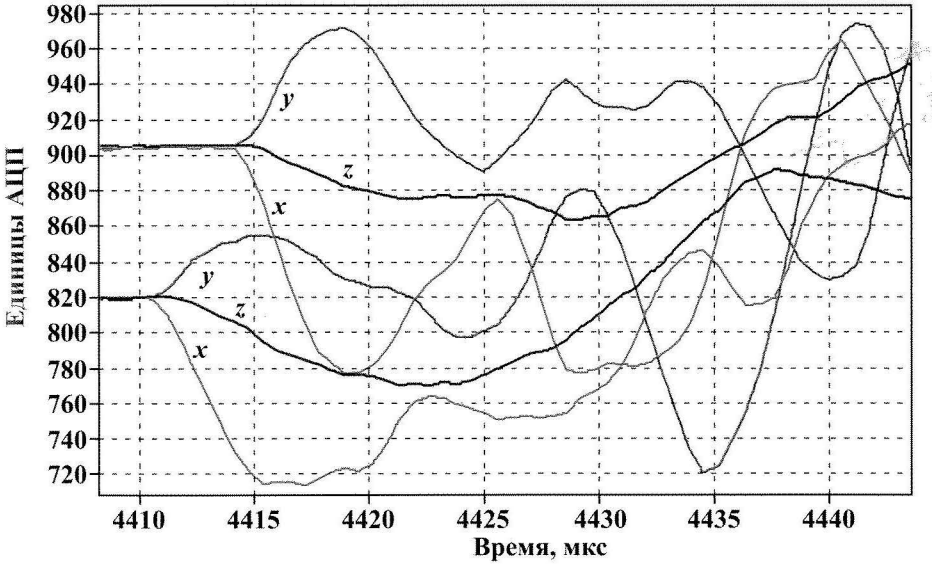
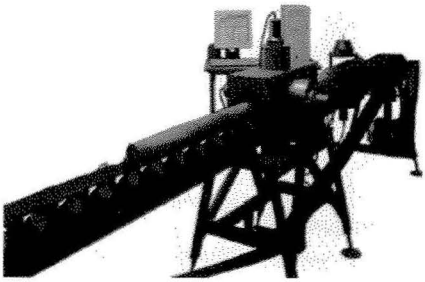


Рис. 5.5. **Волновые формы сигнала АЭ. Запись двумя трехкомпонентными датчиками.** Синий, красный и черный соответствуют перемещению точки поверхности по соответствующим направлениям *X*, *Y* и *Z*

а



б

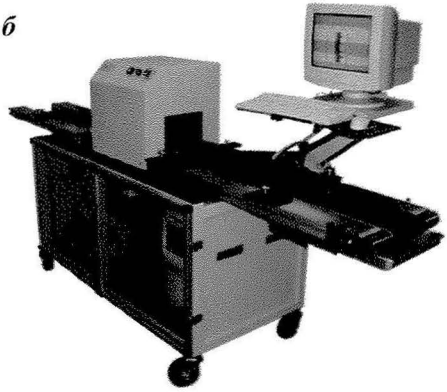


Рис. 6.1. Установка для определения профильных замеров ГК-спектра и плотности породы на полноразмерном керне:
а – Спутник Гео-2; *б* – EGL-255

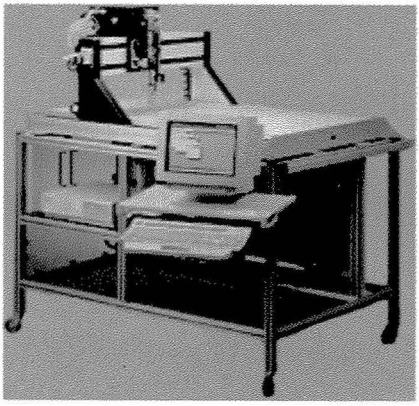
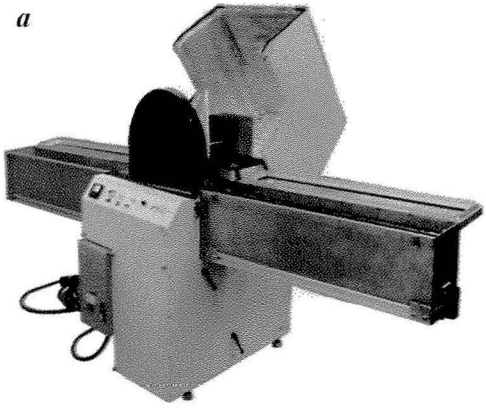


Рис. 6.2. Установка профильного определения фильтрационных, акустических и электрических свойств пород AutoScan-II

а



б

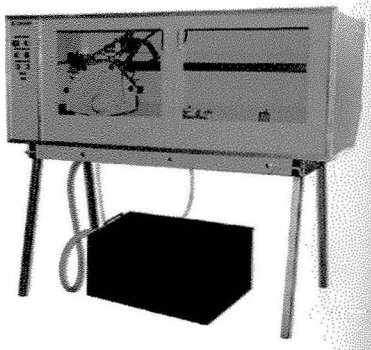
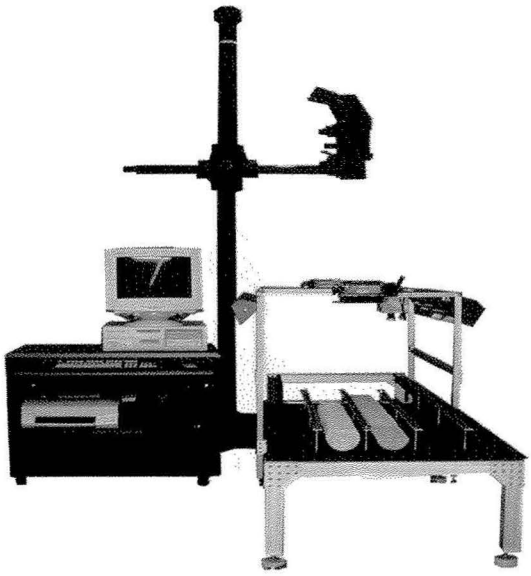
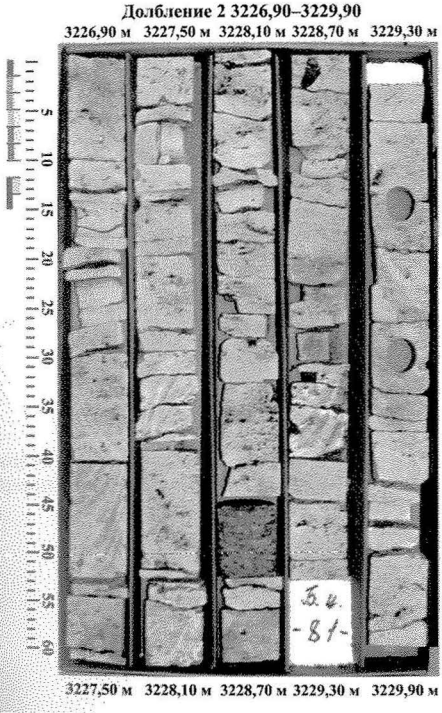


Рис. 6.3. Станок для продольной распиловки керна:
а – PCSS-416; *б* – СПРК-1000

Рис. 6.4. Установка для проведения фотосъемки полноразмерного керна CPD-265





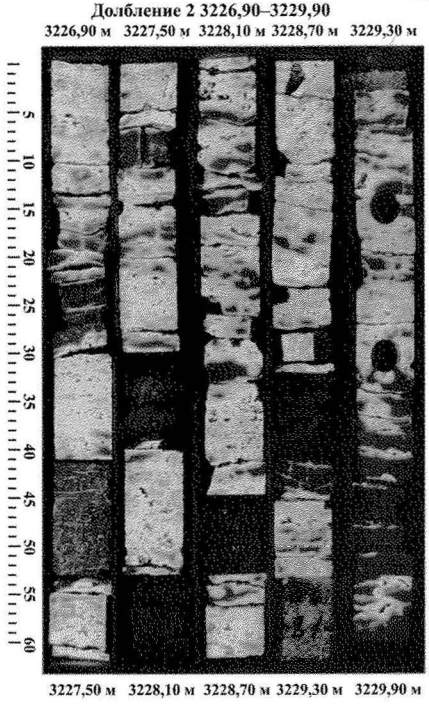


Рис. 6.5. Фотографии карбонатной породы в дневном и ультрафиолетовом свете (известняк, гл. 3226,9–3229,9 м; возраст – верхний девон, Тимано-Печорская нефтегазоносная провинция)

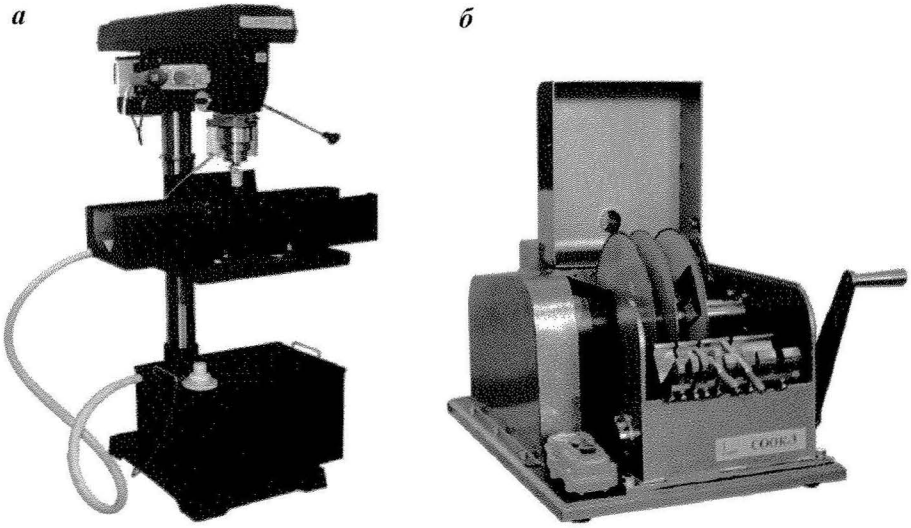


Рис. 6.6. Станки для обработки полноразмерного керна:
а – станок для высверливания цилиндрических образцов из полноразмерного керна СВОК; *б* – станок для торцевания цилиндрических образцов СООК-3

Рис. 6.7. Автоматизированный карбонатометр для определения содержания кальцита и доломита в породе АС-280 (компьютеризирован, осуществляет измерения до 20 обр. автоматически)

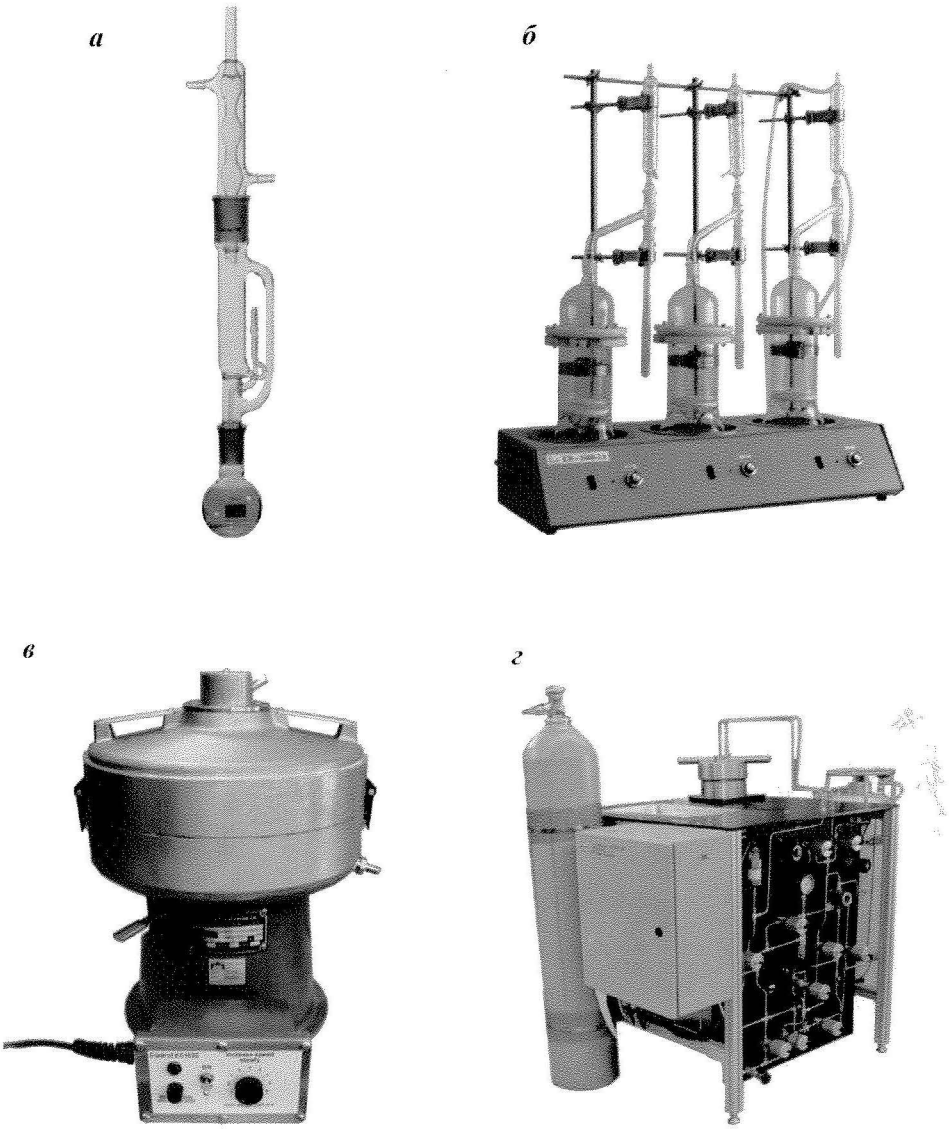


Рис. 6.8. Аппарат Сокслета для экстракции образцов керна (*а*); аппарат Дина – Старка (*б*); центрифужный экстрактор CE-520 (*в*); автоматизированная система экстракции CO_2-510 (*г*)

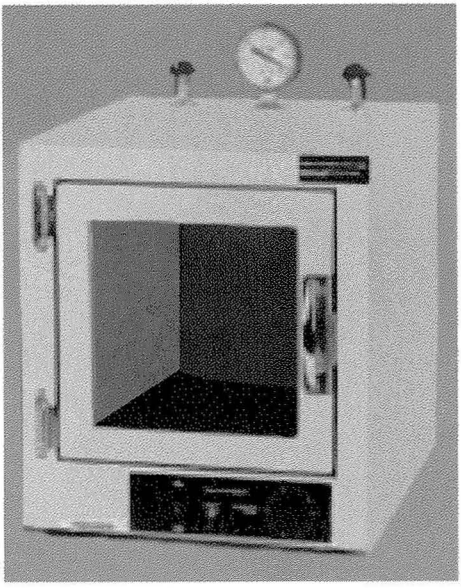


Рис. 6.9. Сушильная печь вакуумируемая

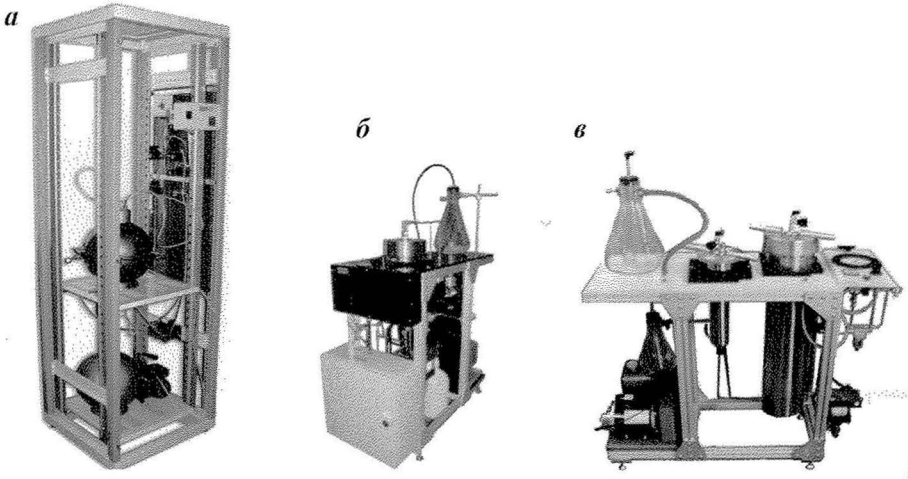


Рис. 6.10. Установки для насыщения и донасыщения образцов керна.
а – установка для насыщения и донасыщения образцов керна УНДК-30; *б* – автоматизированный сатуратор (все функции системы, включая вакуумирование, заполнение, нагнетание и сброс давления осуществляются в автоматическом режиме) AS-530; *в* – ручной сатуратор MS-535

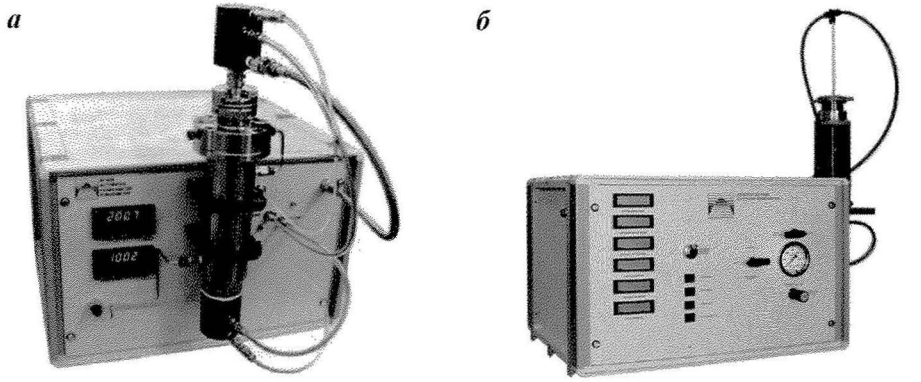


Рис. 6.11. Автоматизированный прибор для измерения пористости и проницаемости с ручной загрузкой АР-608 (*а*) и аппарат для определения абсолютной проницаемости по газу КА-210 (методом стационарной фильтрации) (*б*)

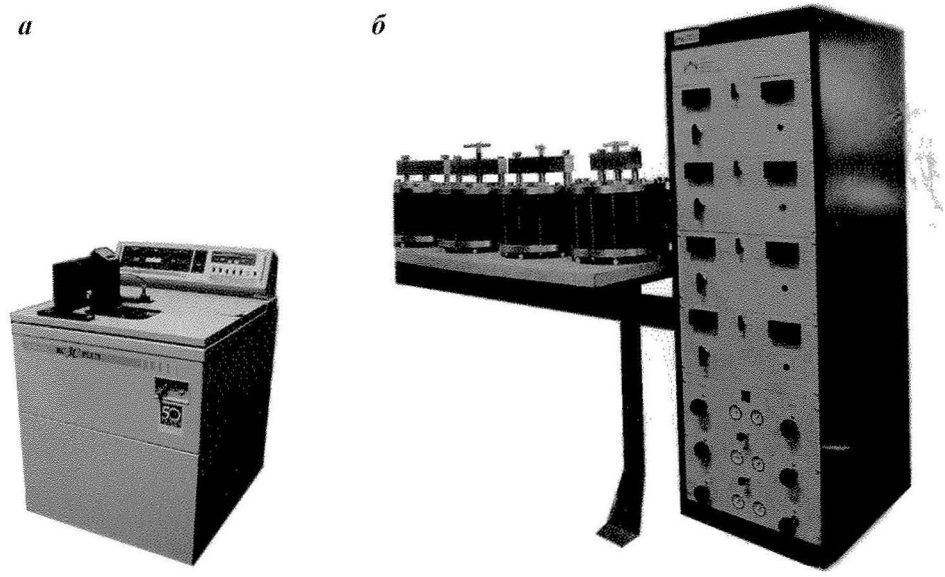


Рис. 6.12. Аппарат для быстрого расчета кривых капиллярного давления при дренировании и насыщении, а также для подготовки образцов керна для последующих исследований методом десатурации и насыщения несмешивающимися жидкостями CENT-635 (*а*) и гравиметрический групповой капилляриметр GCS-765 (*б*)

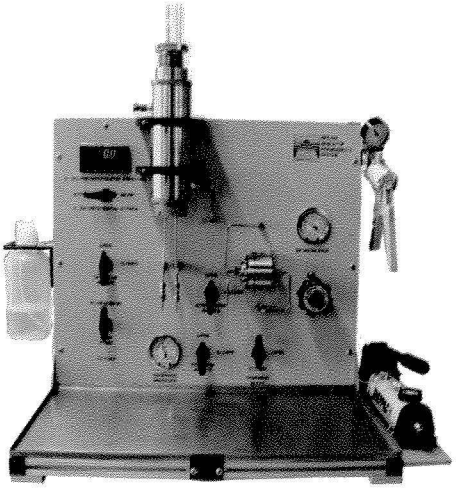


Рис. 6.13. Система для определения проницаемости для жидкости BPS-805 (ручная, с созданием давления обжатия керна)

Рис. 6.14. Гамма-спектрометр сцинтилляционный Мультирад – Гамма

а

б

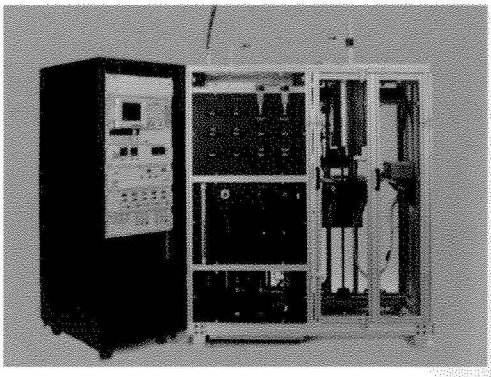


Рис. 6.15. Автоматизированная система измерения скорости прохождения продольных и поперечных ультразвуковых волн, пористости по жидкости и электрического сопротивления на цилиндрических образцах горных пород в пластовых условиях:
а – AutoLab 1000; *б* – AutoLab 1500

а *б*

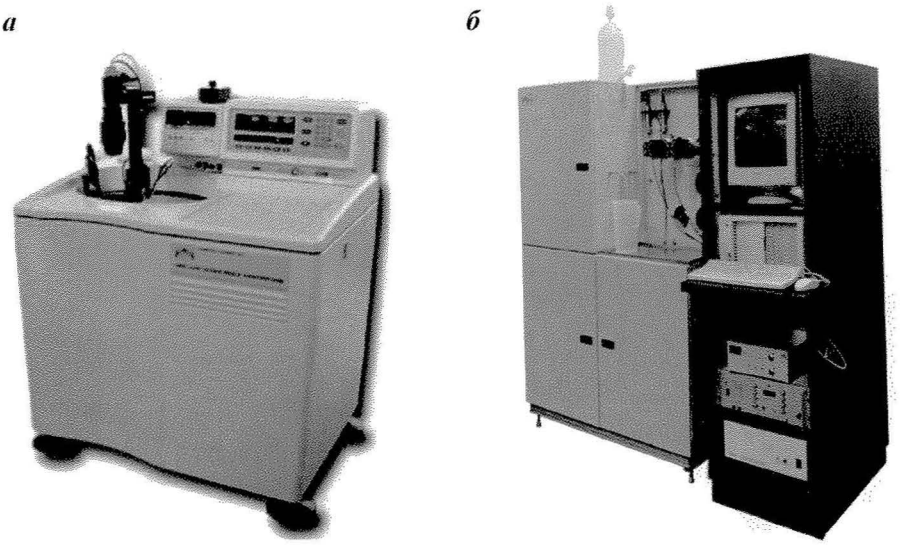


Рис. 6.16. Установки для определения относительных проницаемостей:
а – URC-628; *б* – RPS-812

а *б*

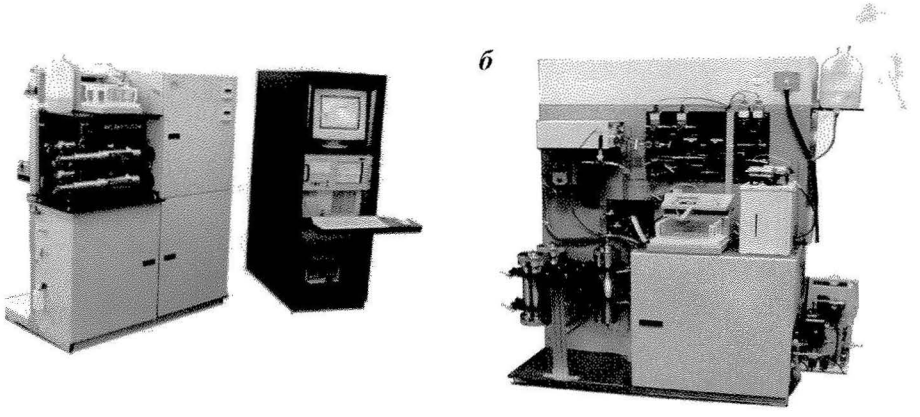


Рис. 6.17. Установки для изучения восстановления проницаемости пород:
а – CFS-830; *б* – FDES-645-ZI

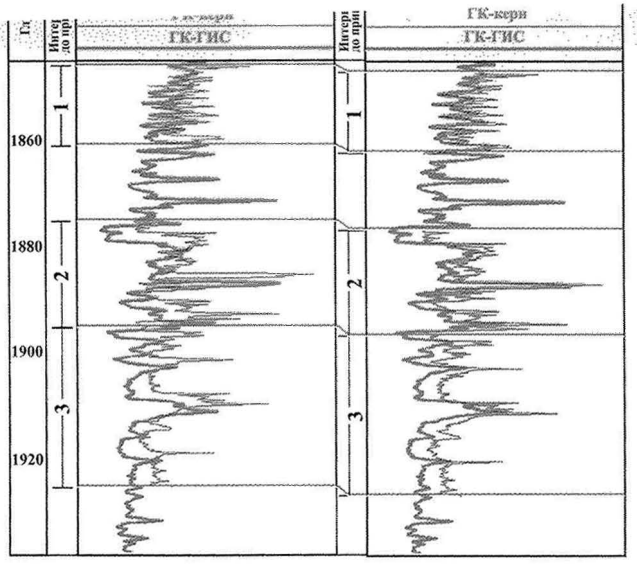


Рис. 6.18. Привязка керна с помощью профильного замера ГК (терригенно-карбонатные отложения P1, Тимано-Печорская провинция)

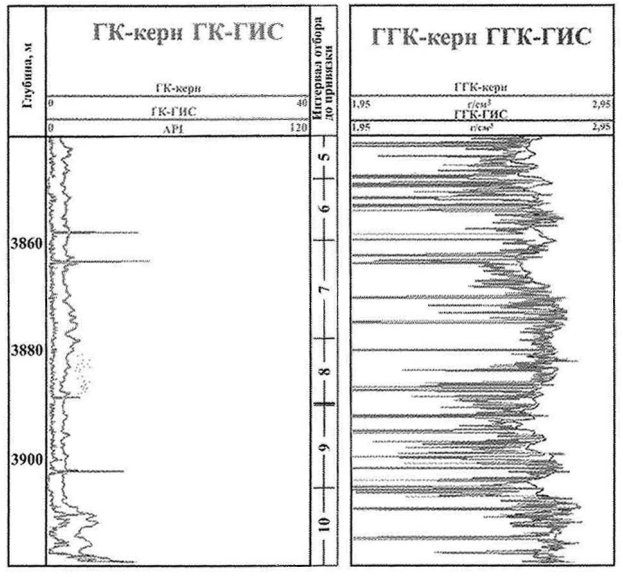


Рис. 6.19. Сравнение замеров плотности и естественной радиоактивности в скважине и на колонке керна (карбонатные отложения D3, Тимано-Печорская провинция)

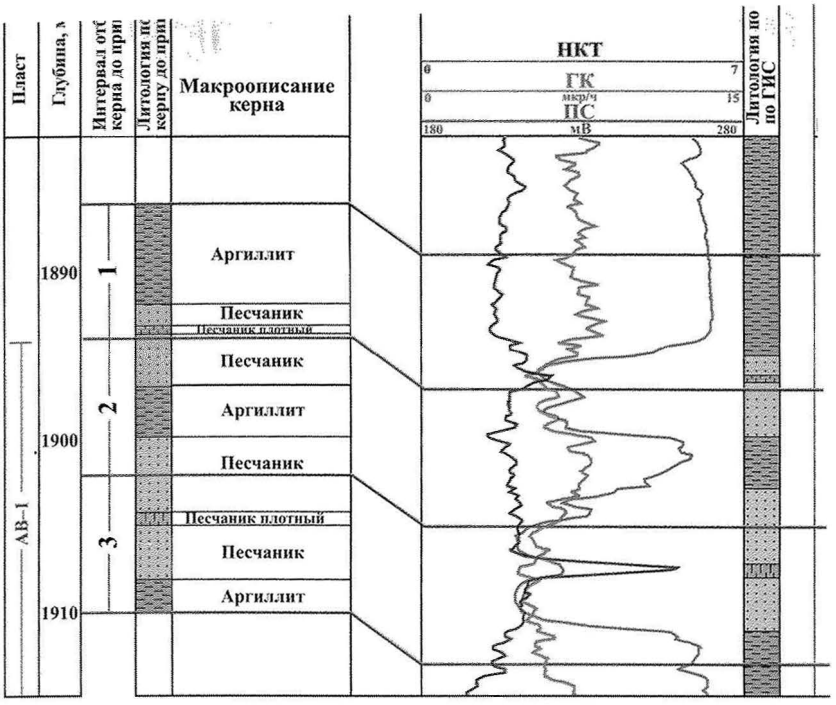


Рис. 6.20. Привязка керна по макроописанию (терригенные отложения, пласт АВ Сибирь)

Рис. 6.21. Пример обобщения минерального состава пласта по данным рентгеноструктурного анализа керна (терригенно-карбонатные отложения P1, Тимано-Печорская провинция)

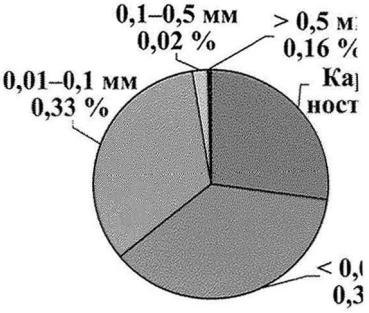


Рис. 6.22. Пример обобщения гранулометрическом составе и кар пласта (терригенно-карбонатные P1, Тимано-Печорская провинция)

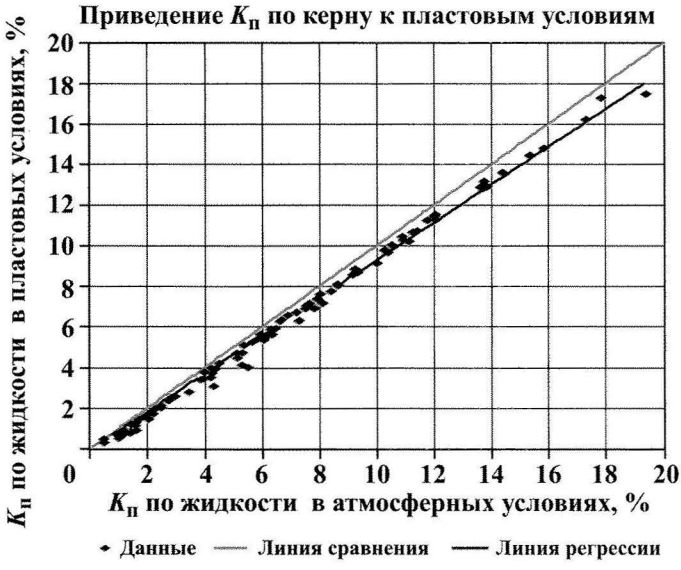


Рис. 6.23. Пример сопоставления пористости по керну в атмосферных и пластовых условиях и получения уравнения приведения к условиям, имитирующим пластовые (карбонатные отложения D3, Тимано-Печорская провинция). $K_{п\ пл} = 0{,}93\ K_{п\ атм}$

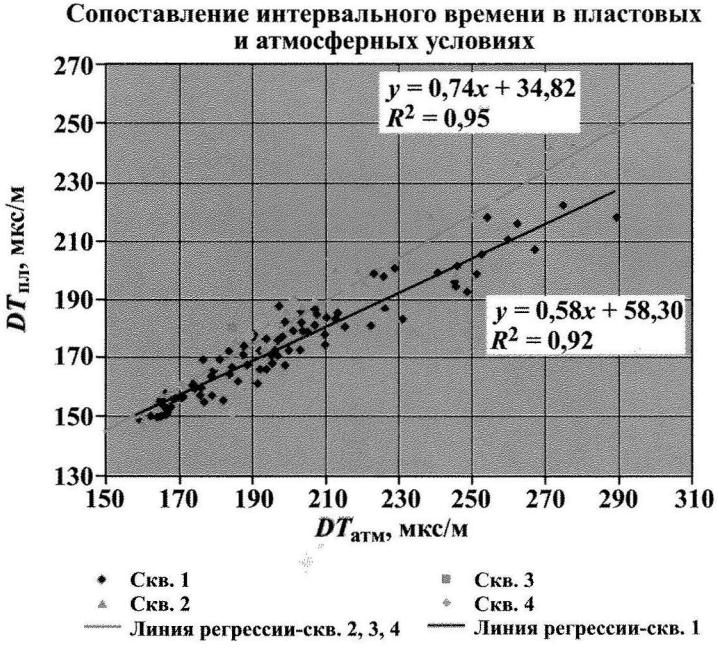


Рис. 6.24. Анализ сопоставимости результатов измерений интервального времени на керне в атмосферных и пластовых условиях, выполненных в разных лабораториях (карбонатные отложения D3, Тимано-Печорская провинция)

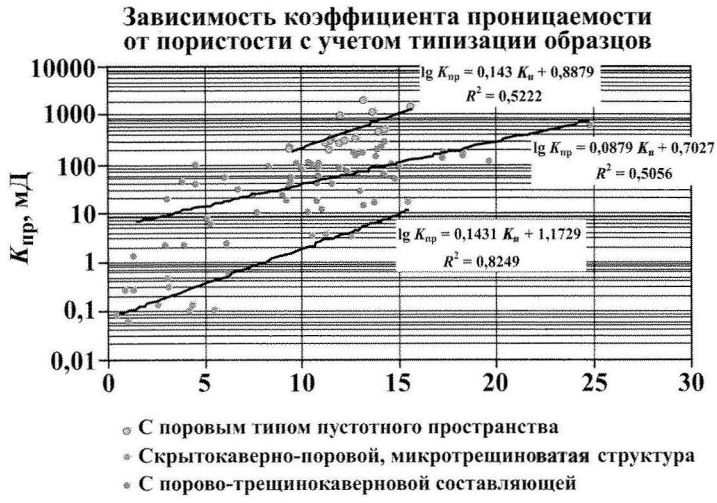


Рис. 6.25. Пример установления индивидуальных связей $K_{пр} = f(K_п)$ для образцов с различным типом пустотного пространства (карбонатные отложения D3, Тимано-Печорская провинция)

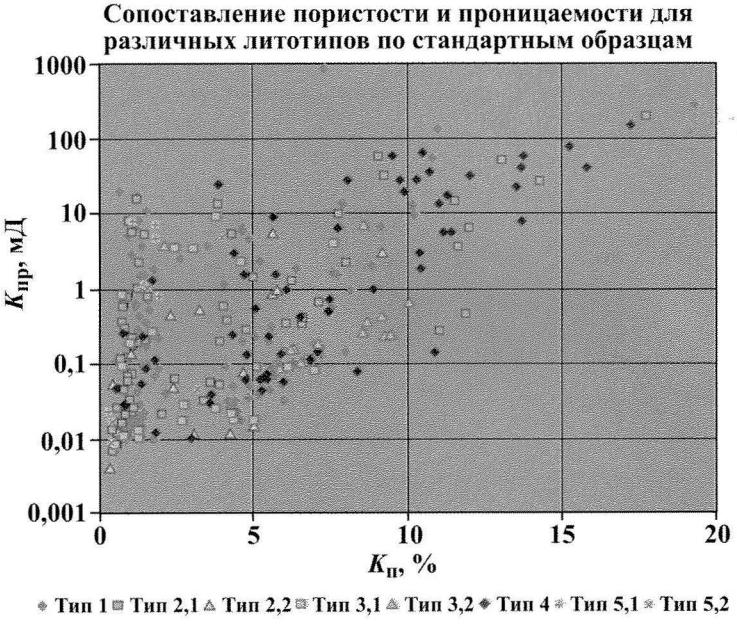


Рис. 6.26. Пример невозможности установления индивидуальных связей $K_{пр} = f(K_п)$ для образцов с различным типом пустотного пространства из-за несоблюдения комплексности исследований керна и описания шлифов пространства (карбонатные отложения D3, Тимано-Печорская провинция)

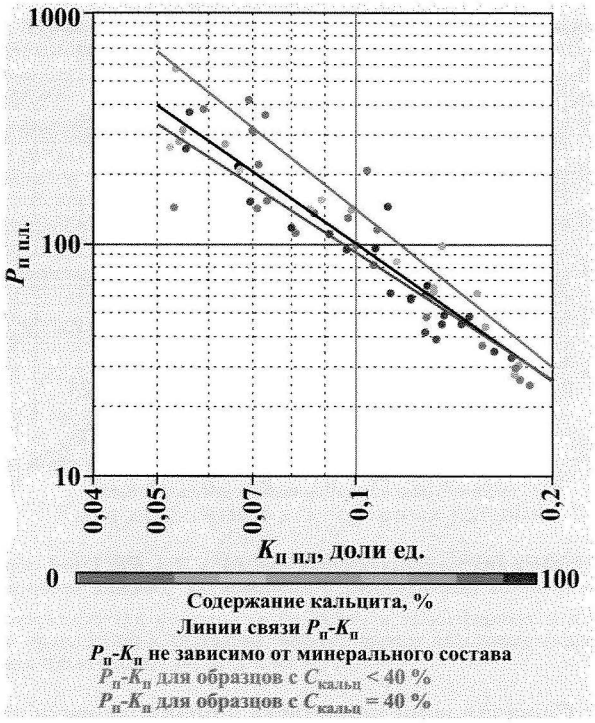


Рис. 6.27. Пример установления индивидуальных связей $P_п = f(K_п)$ при различном минеральном составе (карбонатные отложения D3, Тимано-Печорская провинция)

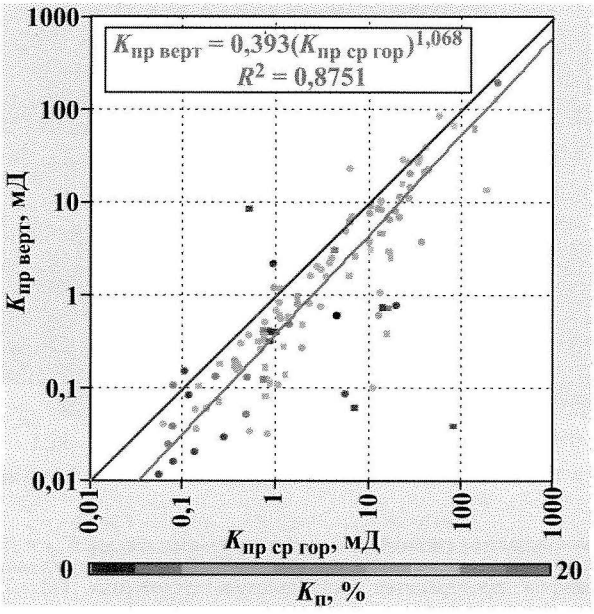


Рис. 6.28. Пример изучения анизотропии пород по сопоставлению вертикальной и горизонтальной проницаемости по данным исследований керна (карбонатные отложения D3, Тимано-Печорская провинция)

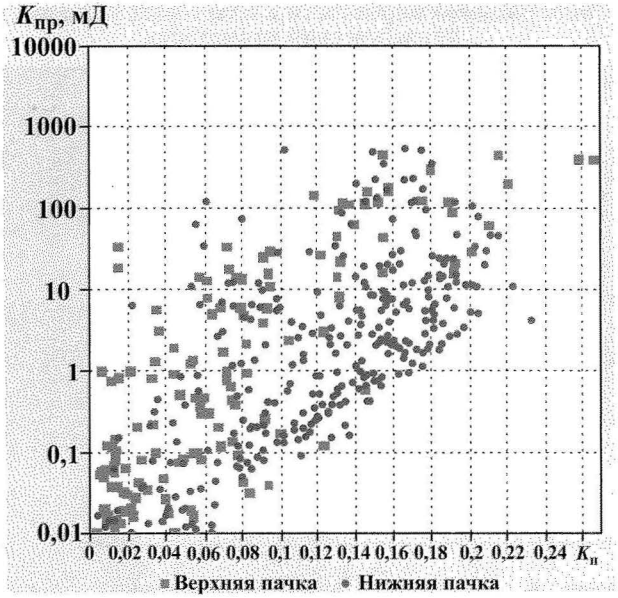


Рис. 6.29. Пример повышения достоверности установления связей $K_{пр} = f(K_п)$ за счет разбиения единого гидродинамически связанного объекта на две стратиграфические пачки (карбонатные отложения P1, Тимано-Печорская провинция)

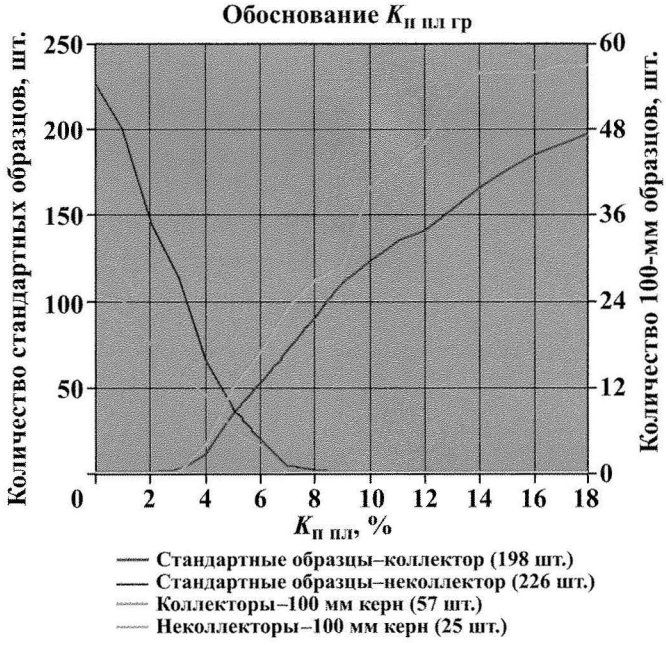


Рис. 6.30. Обоснование граничного значения $K_{п\ гр}$ статистическим способом (карбонатные отложения D3, Тимано-Печорская провинция). $K_{п\ гр}$= 5 %

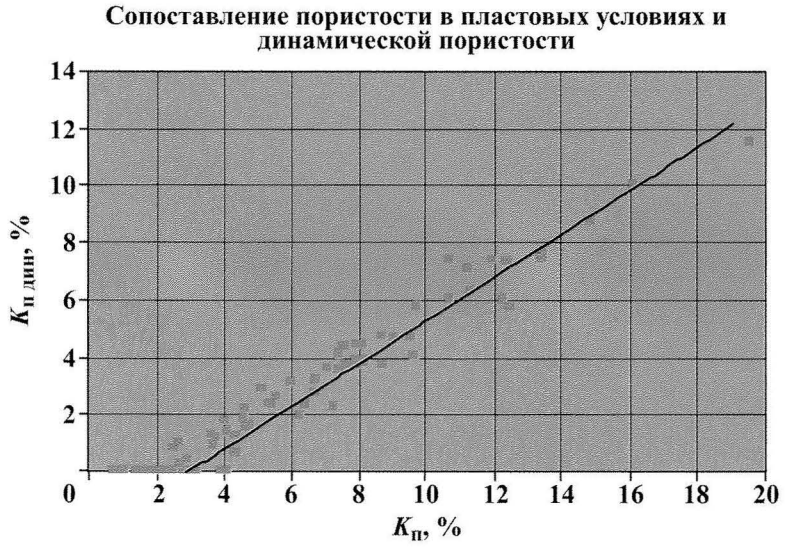


Рис. 6.31. Обоснование $K_{п\ гр}$ пористости путем сопоставления открытой и динамической пористости (карбонатные отложения D3, Тимано-Печорская провинция)

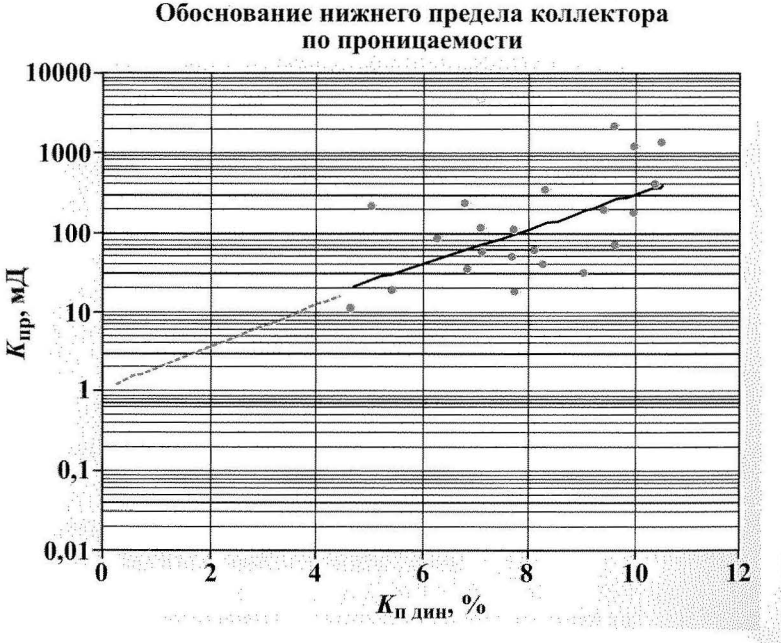


Рис. 6.32. Обоснование $K_{пр\ гр}$ пористости путем сопоставления проницаемости и динамической пористости исходя из условия $K_{п\ дин} = 0$ (карбонатные отложения D3. Тимано-Печорская провинция). $K_{пр\ гр} = 1$ мД

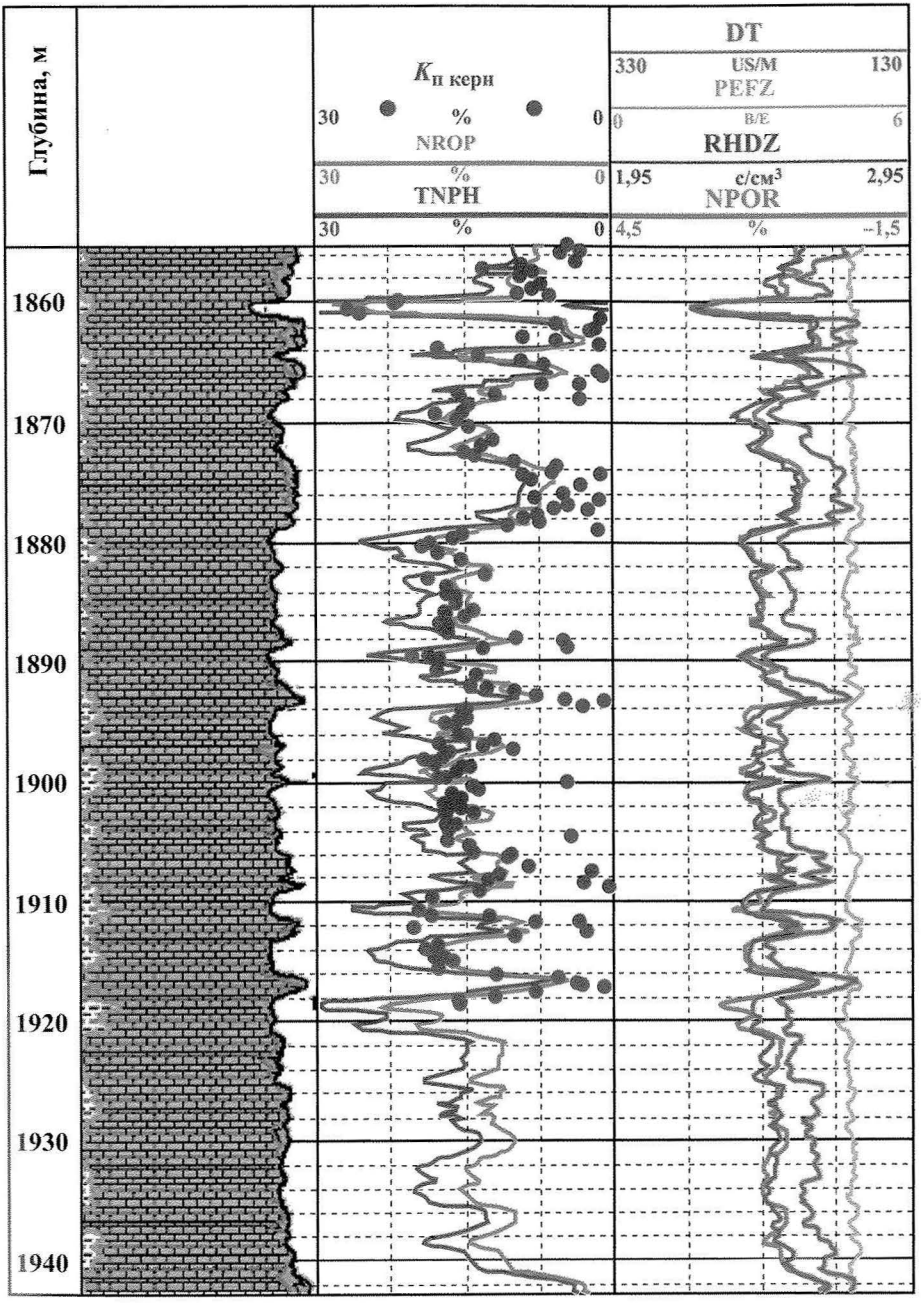


Рис. 6.33. Пример контроля качества данных водородосодержания по ГИС путем сравнения его с пористостью по керну в интервалах чистых известняков (карбонатные отложения P1, Тимано-Печорская провинция):
TNPH – водородосодержащие до коррекции, NPOR – исправленное водородосодержание

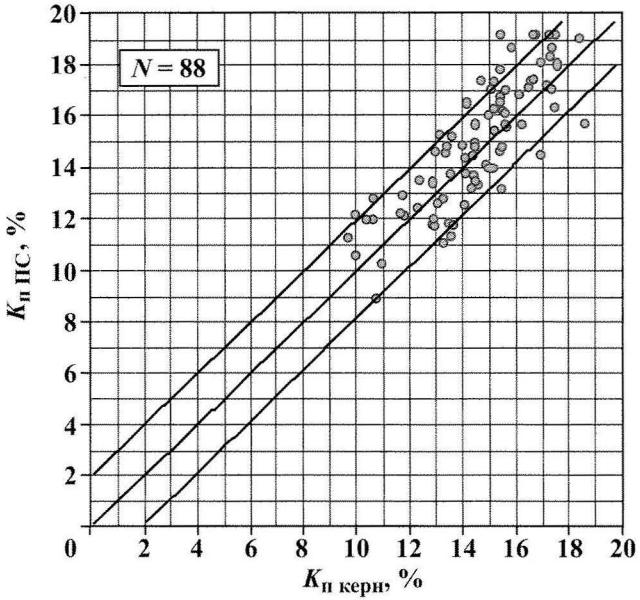


Рис. 6.34. Контроль достоверности расчета пористости по ГИС по кросс-плоту $K_{п\ керн}$ – $K_{п\ ГИС}$ (терригенные отложения юрского возраста, Западная Сибирь)

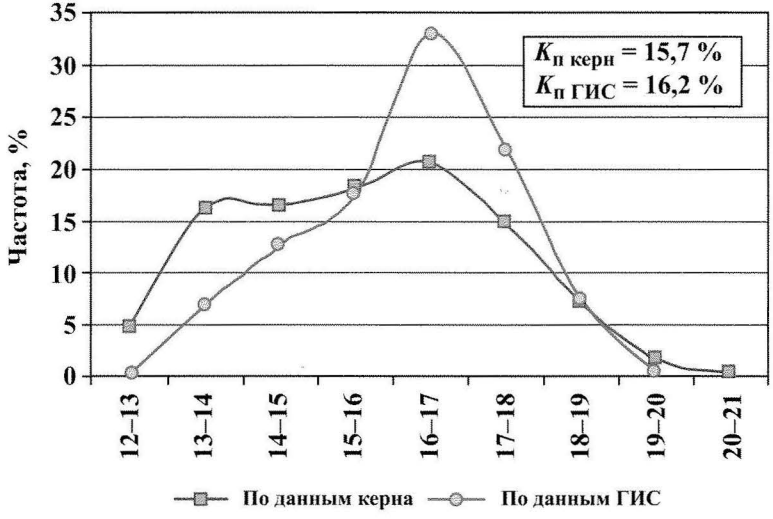


Рис. 6.35. Контроль достоверности расчета пористости по ГИС путем сопоставления распределений пористости по ГИС и керну (терригенные отложения юрского возраста, Западная Сибирь)

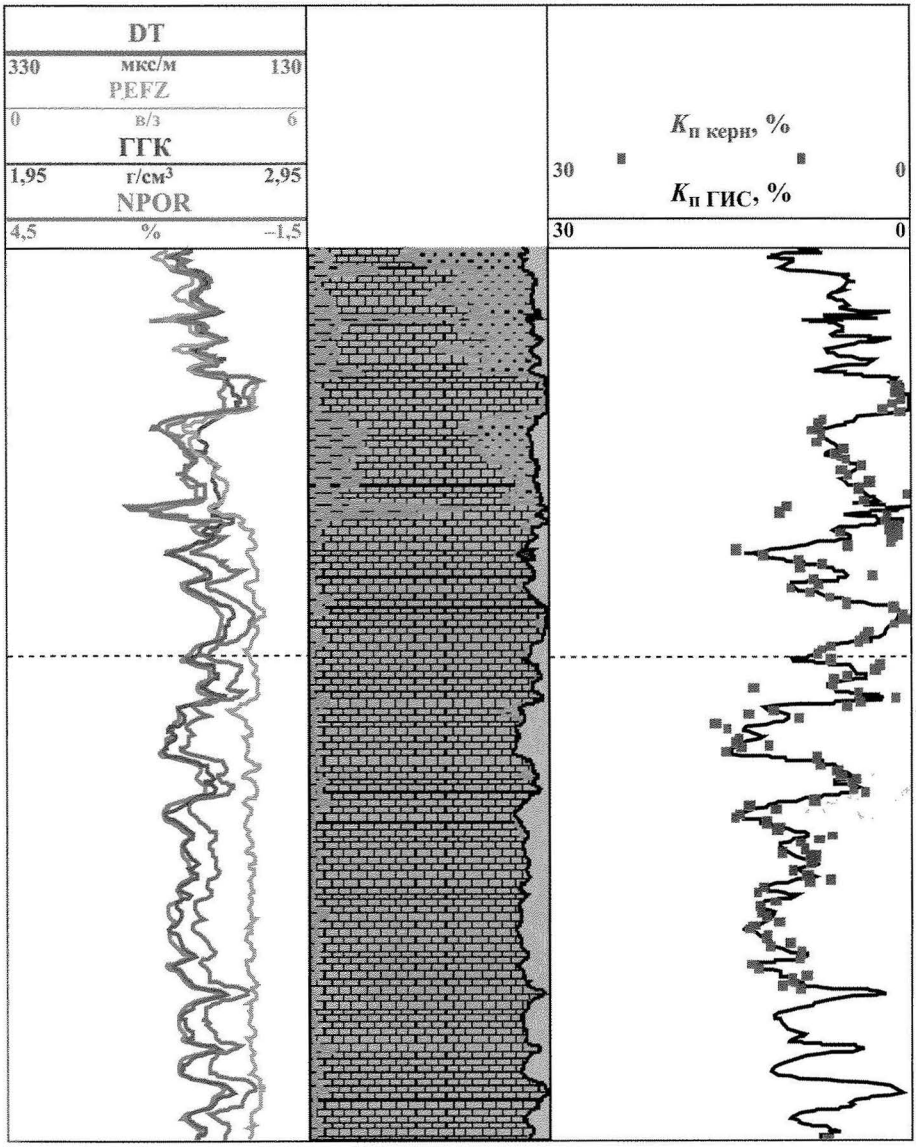


Рис. 6.36. Визуальное сопоставление $K_{п}$ по керну и ГИС на планшете (терригенно-карбонатные отложения P1, Тимано-Печорская провинция)

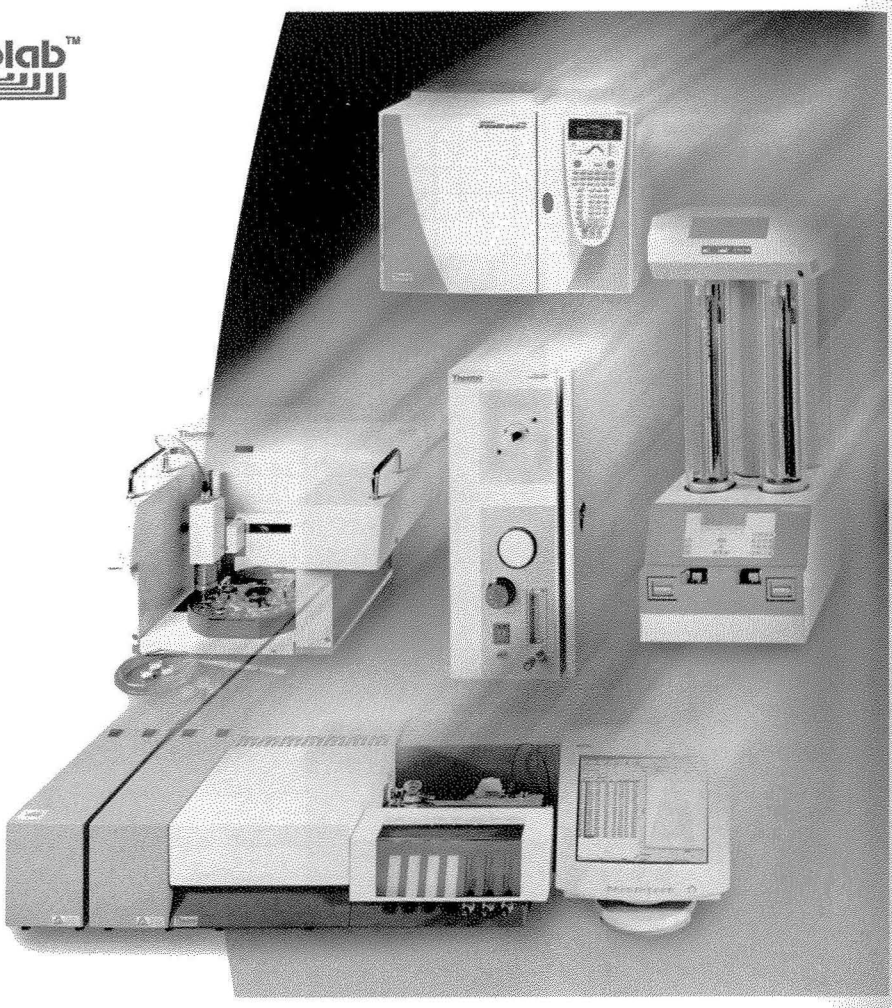


Рис. 6.37. Лабораторное аналитическое оборудование от лучших мировых производителей

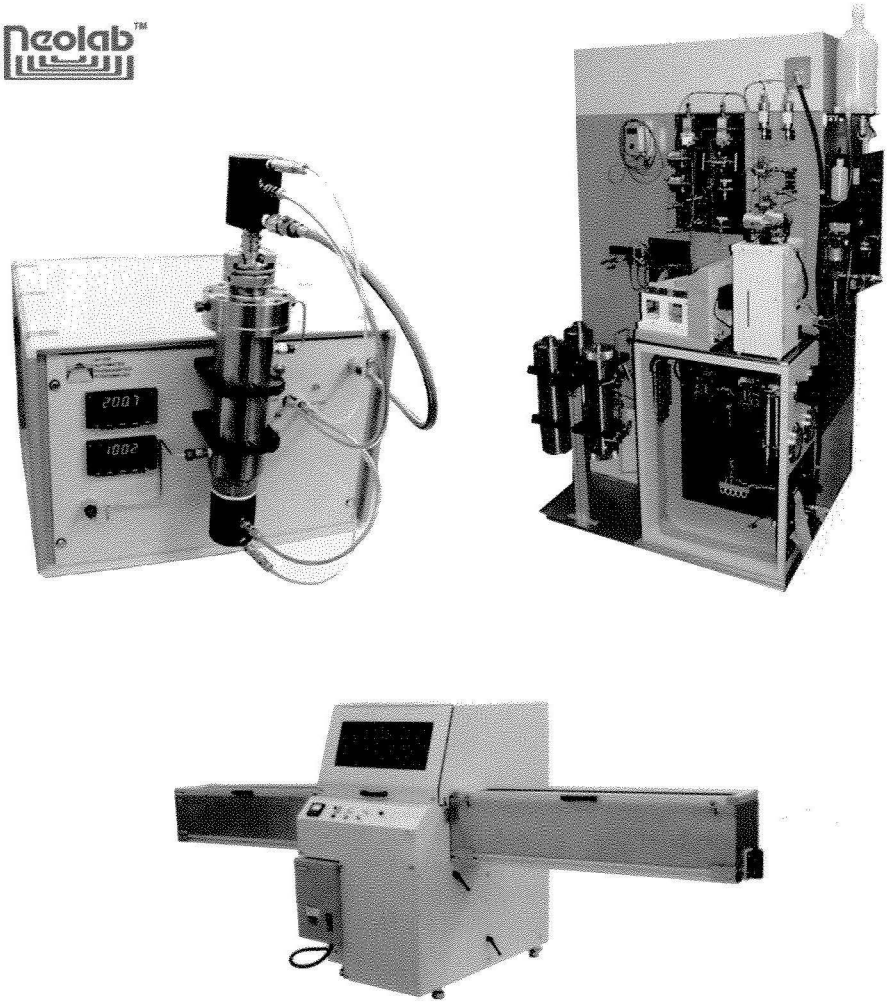
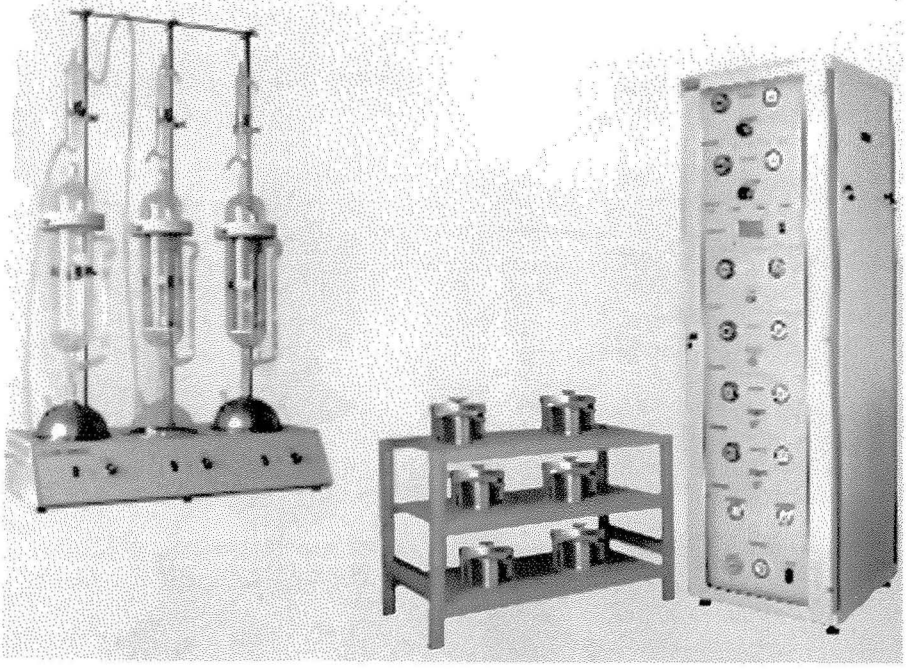


Рис. 6.38. Современное лабораторное контрольно-измерительное оборудование для добывающих и сервисных компаний нефтегазовой промышленности, производимое компанией «Coretest Systems, Inc.» и поставляемое компанией «Неолаб»



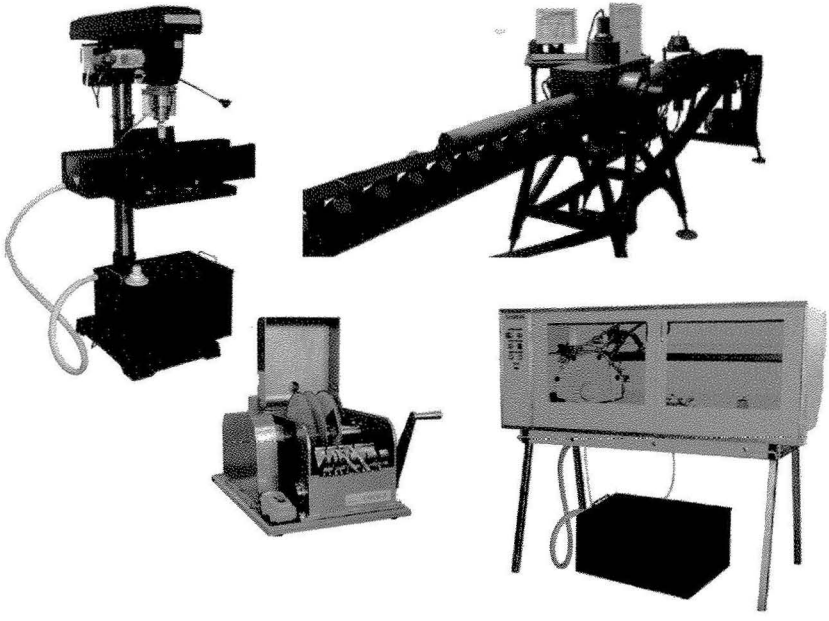


Рис. 6.39. Оборудование для петрофизических лабораторий

щение. На рис. 6.4 в качестве примера представлена установка для проведения фотосъемки полноразмерного керна.

Длина волны ультрафиолетового излучения лучше всего подходит для фотосъемки флюоресценции нефтенасыщенных пород. Фотографирование флуоресценции, как и люминесцентно-битуминологический анализ шлама и керна, основано на способности нефтей и битумов люминесцировать (светиться) под воздействием ультрафиолетовых лучей. Цвет люминесценции битума определяется содержанием в нем масляного и смоляного компонентов, люминесцирующих голубоватым и желто-бурым цветом, соответственно. Легкие нефти люминесцируют синевато-серым и бледно-желтым, нефть среднего удельного веса – темно-желтым и желтовато-коричневым, тяжелые (окислившиеся) нефти – буровато-коричневым цветом. Яркость свечения возрастает пропорционально содержанию битумов в породе, поэтому по снимкам флюоресценции, как и по данным люминесцентно-битуминологического анализа, можно качественно и в какой-то мере количественно определить содержание битумов в шламе и керне.

Лампы для фотосъемки флюоресценции могут быть установлены как прямо над породой, так и под углом 45° для максимального покрытия с каждой стороны кернового материала, над которым проводится фотосъемка.

Современные цифровые системы для проведения фотосъемки керна используют цифровую камеру с высокой разрешающей способностью, подключенную к компьютеру с цветным принтером, поэтому нет необходимости обрабатывать пленку, поскольку изображение вводится непосредственно в компьютер.

Пример фотографии керна в дневном и ультрафиолетовом свете приведен на рис. 6.5. На фотографии в ультрафиолетовом свете хорошо выделяются желтым цветом нефтенасыщенные участки горной породы.

После фотосъемки керна с учетом данных профильных методов проводят детальное **макролитологическое послойное описание**, в процессе которого проводится разметка на выбуривание цилиндрических образцов из полноразмерного керна и формирование комплекса параметров, измеряемых на образце. Следует обратить внимание, что стандартизированный подход к выбору места для высверливания цилиндра, например, вдоль линии ориентирования керна или вдоль центральной линии на плоскости распиленного керна, может предотвратить возникновение вопросов о возможной азимутальной неоднородности цилиндров. Кроме того, при проведении специальных исследований по изучению анизотропии горных пород, необходимо высверливать цилиндр только из центральной части полноразмерного керна, как наиболее неизмененной части породы в процессе бурения.

В качестве примера на рис. 6.6 представлены станки для высверливания и торцевания цилиндрических образцов из полноразмерного керна.

После высверливания цилиндрических образцов диаметром d = 30 мм производят их торцевание (l = 30 мм) с последующей маркировкой. Срезанные торцы используются при изготовлении шлифа, определении карбонатности и гранулометрического состава породы.

§ 2. СТАНДАРТНЫЕ И СПЕЦИАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НА ОБРАЗЦАХ КЕРНА

ЛИТОЛОГО-ПЕТРОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НА ОБРАЗЦАХ ГОРНЫХ ПОРОД

Литолого-петрографические исследования кернового материала включают в себя стандартные и специальные определения строения (структуры) и состава (фракционного, элементного и минерального) горной породы.

Стандартные литолого-петрографические исследования включают:

1. Макролитологическое описание пород, проводимое литологом с использованием бинокулярного стереоскопического микроскопа, включающее в себя визуальное определение литотипа породы, ее структуры и текстуры.

2. Определение карбонатности (общей и раздельно кальцита, доломита, сидерита) с использованием либо установки для определения общей карбонатности, либо карбонатометра (в качестве примера на рис. 6.7 приведен карбонатометр для определения содержания кальцита и доломита в породе), либо титровальной установки.

3. Определение гранулометрического состава породы:

– методом лазерной дифракции (с использованием лазерного анализатора размеров частиц) – определяются песчаная, алевритовая и глинистая фракции как сухого, так и влажного образца;

– ситовым методом (с использованием набора сит) – определяются песчаные и алевритовые фракции;

– пипеточным методом – определяются глинистые фракции.

4. Микролитологическое описание шлифов и аншлифов пород, которое проводится с использованием поляризационых микроскопов для изучения литолого-петрографических характеристик пород в шлифах:

– уточнение литологического типа породы, т.е скелетной части;

– описание состояния пустотного пространства (тип цемента, процентное соотношение различных типов цемента, наличие и распределение глинистых минералов в пустотном пространстве, наличие карбонатного цемента);

– наличие вторичных минералов и т.д.

• **Специальные литологические исследования** состава и строения породы включают:

1. Изучение минерального состава цемента и обломочной части породы (рентгеноструктурный анализ) с использованием дифрактометров отечественного производства «РЕАН» или ДРОН-7 или импортного (например, фирмы RIGAKU MultiFlex (Япония)), т.е. проведение качественного и количественного минералогического фазового анализа.

2. Изучение элементного состава пород (рентгенфлюоресцентный (рентгеноспектральный) анализ) с использованием, например, спектрометров отечественного производства «Спектроскан» или СПАРК-1-2М.

3. Рентгеноспектральный анализ микрообъемов вещества (анализ поверхности шлифа) – распределение химических элементов на поверхности шлифа.

4. Определение водородосодержания и минерального состава карбонатов в породах методом термовесового анализа (дериватография).

5. Изучение состояния пустотного пространства с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ).

6. Определение концентраций элементов в отдельных минералах под сканирующим электронным микроскопом (СЭМ) в шлифе без покровного стекла.

7. *F*-радиография – определяется содержание урана по площади шлифа, т.е. оценивается хаотично ли распределение урана или уран концентрируется в каком-либо минерале.

8. 3*D*-грануломинералогический анализ – образец диспергируется и под микроскопом определяется размер зерен, строится кривая распределения в трех направлениях (данные п.п. 7 и 8 используются в литолого-фациальном анализе и при оценке динамических условий седиментации).

ПЕТРОФИЗИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НА ОБРАЗЦАХ ГОРНЫХ ПОРОД

• Стандартные петрофизические исследования на образцах керна.

Проведение стандартных петрофизических исследований на керновом материале в производственных условиях можно сравнить с работой на конвейере, поскольку очередность выполнения тех или иных действий достаточно четко предопределена необходимостью подготовки образцов к исследованиям и проведением непосредственно самих исследований.

К подготовительным мероприятиям относятся:

– экстракция образцов спиртобензолом или хлороформом в аппаратах Сокслета (на рис. 6.8, *а* представлен аппарат Сокслета – это система, изготовленная из стекла и предназначенная для экстракции от нефти образцов керна различного диаметра. Растворитель попадает в камеру Сокслета, где находятся образцы керна, воздействует на них в течение некоторого времени, растворяя углеводороды, а затем автоматически выливается через сифонную трубку в нижнюю колбу. «Грязный» растворитель, попадая в кипящую колбу, возгоняется и конденсируется чистым растворителем в камере Сокслета. Этот процесс циркуляции растворителя повторяется автоматически и прекращается только после того, как растворитель, профильтровавшись через образцы, перестает окрашиваться); аппаратах Дина – Старка (на рис. VI.8, *б* представлен аппарат Дина – Старка, являющийся и экстрактором, и дистиллятором, в котором наряду с экстракцией производится и отгонка воды из керна) или в автоматических экстракторах (на рис. VI.8, *в* представлен центрифужный экстрактор CE-520, в котором система фиксации удерживает керн и обеспечивает максимальный поток растворителя сквозь образцы породы в процессе центрифугирования. Растворитель прокачивается сквозь керн с создаваемой центробежной силой, что обеспечивает промывку центральной части образцов); на рис. VI.8, *г* представлена автоматизированная система экстракции CO_2-510/*толуол-растворитель*. Эта компьютеризированная система очищения керна позволяет осуществлять быструю экстракцию под действием газа CO_2, растворенного в толуоле. Система распыления растворителя обеспечивает максимальное насыщение CO_2 газом и в сочетании с протеканием растворителя под действием вакуума между каждым циклом приложения давления составляет наиболее эффективную систему очистки);

– высушивание образцов при температуре 105 °С в специальных сушильных шкафах (рис. 6.9);

– хранение высушенных образцов в эксикаторах с хлористым кальцием, который не позволяет высушенным образцам адсорбировать пары воды из воздуха;

– очистка пресной воды от солей для проведения лабораторных исследований с помощью дистиллятора и бидистиллятора;

– очистка керосина от примесей;

– подготовка модели пластовой воды с определением ее минералогической плотности с использованием пикнометра и водяной бани;

– вакуумирование и насыщение образцов флюидом с использованием вакуумного и фор-вакуумного насосов (на рис. 6.10 в качестве примера представлены установки для насыщения и донасыщения образцов);

– хранение контрольных образцов.

В настоящее время в стандартный комплекс петрофизических исследований включены:

1) определение открытой пористости по жидкости и расчет объемной плотности;

2) выборочные замеры минералогической плотности;

3) определение абсолютной проницаемости для газа (рис. 6.11);

4) определение остаточной водонасыщености прямым (экстракционно-дистиляционным) методом или косвенными (с использованием центрифуги или капилляриметра) методами (рис. 6.12).

Кроме того, в атмосферных условиях проводятся:

5) определение удельного электрического сопротивления водо- и нефтенасыщенных образцов с помощью системы для измерения удельного сопротивления, представляющей собой современный программируемый RCL-метр;

6) определение скорости продольных (реже и поперечных) волн.

Таким образом, совокупность стандартных литолого-петрографических и стандартных петрофизических исследований позволяет получить не только представление о коллекторских характеристиках изучаемых литотипов, но и подсчетные параметры и граничные значения фильтрационно-емкостных свойств горных пород.

• **Специальные петрофизические исследования на образцах керна.**

Однако стандартные исследования не всегда позволяют решить все возникающие проблемы, поэтому в комплекс петрофизических методов включены специальные методы изучения горных пород, к которым относятся определения:

1) проницаемости для газа и для жидкости в пластовых условиях (рис. 6.13);

2) естественной радиоактивности образца породы, т.е. измерение концентрации урана, тория, калия методом масс-спектрометрии (рис. 6.14);

3) акустических и электрических свойств пород в пластовых условиях (например, с использованием установки из семейства AutoLab, рис. 6.15);

4) определение физических параметров породы, свободной и связанной воды и нефти методом ЯМР;

5) диэлектрической проницаемости пород;

6) поверхностных свойств пород:

– степени гидрофобизации поверхности;

– емкости катионного обмена;

– электро-химических свойств пород (диффузионно-адсорбционной активности, окислительно-восстановительного потенциала, фильтрационного потенциала, вызванного потенциала);

– удельной поверхности пород с использованием анализатора удельной поверхности по методу БЭТ;

7) структуры пустотного пространства горной породы методами либо ртутной порометрии, либо капилляриметрии, либо рентгеновской томографии;

8) упругих свойств пород (модуль Юнга и коэффициент Пуассона, сжимаемость пород) статическими или динамическими методами;

9) геохимических свойств пород с использованием таких приборов, как пиролизатор (например, ROCK EVAL) и люминоскоп;

10) тепловых свойств пород, например, методом оптического сканирования;

11) магнитных свойств пород с использованием каппаметра;

12) механических свойств пород с использованием системы для измерения прочностных свойств пород.

Специальные петрофизические методы исследования керна используются для петрофизического обоснования интерпретации материалов сейсморазведки, новых промысловых геофизических методов, петрофизического обеспечения проходки ствола скважины, вскрытия и интенсификации пласта.

§ 3. ИССЛЕДОВАНИЕ НЕФТЕОТДАЧИ И НЕФТЕИЗВЛЕЧЕНИЯ В ПЛАСТЕ И В ПРИСКВАЖИННОЙ ЗОНЕ НА ОБРАЗЦАХ ГОРНЫХ ПОРОД

С середины 1970-х годов под эгидой Министерства геологии, Министерства нефтяной и газовой промышленности была проведена целая серия совещаний руководителей ведущих петрофизических служб СССР с целью выработки единого подхода при проведении измерений физических свойств горных пород. С начала 1980-х годов и в течение нескольких лет были приняты отраслевые ГОСТы, ОСТы и проекты ГОСТов сроком действия на 5 лет. Однако по истечении указанных пяти лет сроки действия отраслевых стандартов не были продлены, следовательно, необходимо обсуждать условия проведения стандартизации в нефтяной промышленности РФ.

В настоящее время многие ГОСТы устарели (в основном из-за усовершенствования аппаратурной базы), и петрофизические службы, пытаясь выйти из сложившейся ситуации, создают свои производственные стандарты, опираясь при этом на физический смысл измеряемых параметров, применяемое ими оборудование, в основном импортного производства, и свой производственный опыт.

Опытно-методические работы по петрофизическим исследованиям кернового материала в настоящее время фактически проводятся не в должном объеме. Однако именно проведение опытно-методических экспериментальных исследований позволяет обеспечить петрофизическими параметрами бурение скважин, геолого-технологические исследования, интенсификацию притоков, интерпретацию материалов новых геофизических методов и пр.

Целью любой инновационной (исследовательской, экспериментальной, опытно-методической) работы является поиск методических путей решения возникшей проблемы. Опыт проведения лабораторных исследований показывает, что готовых рекомендаций быть не может, однако существуют общие закономерности в подготовке и проведении такого рода работ.

Одно из направлений опытно-методических работ, которое в настоящее время продолжает активно развиваться, благодаря наличию разнообразного импортного и совершенствованию отечественного оборудования, и стремиться к стандартизации и сертификации – это проведение экспериментов по нефтеизвлечению флюида из горной породы в пластовых условиях. В зарубежной литературе такие эксперименты носят название потоковых, хотя с нашей точки зрения такое название не отвечает сути решаемых задач.

Проведение экспериментов по нефтеизвлечению на образцах керна в усло-

виях, моделирующих пластовые, позволяет решать проблемы петрофизического обеспечения вскрытия нефтегазового пласта, увеличения его нефтеотдачи, уточнения интерпретации материалов геофизических исследований скважин. Результатом таких экспериментов является определение:

1) фазовых проницаемостей;

2) относительных проницаемостей;

3) коэффициентов вытеснения нефти водой;

4) коэффициентов нефтеотдачи при обычном заводнении и при использовании новых технологий;

5) акустических параметров при пропускании через керн жидкости под давлением и с изменением температуры;

6) определение изменения коллекторских свойств пласта при проникновении в породу фильтрата бурового раствора, жидкостей вскрытия, глушения, гидроразрыва и т.д.;

7) определение изменений порового пространства и объемной сжимаемости в пластовых условиях;

8) проведение экспериментов по моделированию новых методов повышения нефтеотдачи пластов (кислотные обработки призабойной зоны, гидроразрыв пласта, нагнетание в пласт горячей воды/пара, внутрипластовое горение и т.д.).

Опытно-методические работы, связанные с необходимостью оценки извлекаемой нефти из пласта, можно разделить на три направления, равно востребованные как при подсчете запасов, так и при составлении проектов разработки:

– определение коэффициента нефтеотдачи пласта – потенциального базового параметра, необходимого для подсчета как геологических, так и балансовых запасов;

– увеличение нефтеизвлечения воздействием на прискважинную зону с целью достижения запланированных подсчетных параметров;

– увеличение нефтеотдачи воздействием различными активными реагентами или в процессе заводнения, или при выборе экономически выгодного проекта разработки.

Причиной недооценки важности развития указанных исследований именно петрофизическими службами послужило создание в 1970–1980-х годах специализированных институтов, которые, к сожалению, не успели до начала 1990-х годов капитально решить хотя бы одну какую-либо проблему из перечисленных выше. Об этом можно судить по современному состоянию не внедренных в практику освоения нефтяных месторождений ни новых идей, ни новых решений. Все существующие старые проблемы остались на прежнем уровне. Следовательно, имеет смысл хотя бы напомнить суть проблем, с которыми сталкиваются исследователи, решая эти проблемы на образцах горных пород сначала в лабораторных условиях.

По нашему мнению, следует различать понятия «нефтеотдача» и «нефтеизвлечение», так как методико-технологические подходы к решению указанных проблем различаются между собой и эти различия целесообразно рассмотреть раздельно. Вместе с этим станет очевидна необходимость включения перечисленных проблем в комплекс базовых петрофизических исследований.

Дело в том, что эти исследования сами включают в себя необходимость обеспечения специфического комплекса целого ряда других параметров, связанных с изменением фильтрационных характеристик породы, происходящим под действием как внешних факторов, так и фильтрующихся жидкостей.

К сожалению, этот сложный комплекс исследований, связанных с течени-

ем (flow) жидкостей сквозь горную породу, сокращенно назван «потоковыми» исследованиями, что совершенно искажает суть проблемы. Фильтрация флюидов сквозь пористую среду – это не поток (см. «Современный толковый словарь русского языка», РАН ин-т лингвистических исследований, ИД «Ридерс Дайджест», 2004). Было бы корректнее в дальнейшем отказаться от применения этого термина при изучении нефтеотдачи, относительных проницаемостей, способов воздействия на пласт и т.д., то есть со всеми теми процессами, которые связаны с фильтрацией жидкости в горных породах.

ИССЛЕДОВАНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ ПЛАСТА ПРИ ЗАВОДНЕНИИ

Коэффициент нефтеотдачи – основной параметр, входящий в расчетные формулы при подсчете запасов и составлении проектов разработки. Нефтеотдача $K_н$ пласта определяется произведением следующих трех коэффициентов:

$$K_н = K_в \cdot K_о \cdot K_п.$$

Коэффициент вытеснения $K_в$ является предельной величиной нефтеотдачи в условиях однородного пласта, т.е. равен нефтеотдаче промытой водой части пласта. Коэффициент охвата $K_о$ представляет собой отношение объема пласта, охваченного вытеснением, ко всему объему пласта. Коэффициент потерь $K_п$ определяется степенью непрерывности коллекторских свойств в пределах продуктивной толщи месторождения. Коэффициент потерь представляет собой отношение объема обойденных водой микроучастков пласта в виде отдельных островков и целиков нефти к объему пласта, охваченного заводнением.

Каждый из этих коэффициентов значительно меньше единицы и поэтому их произведение для большей части месторождений изменяется в широких пределах: от 0,25 до 0,85.

Основным требованием, предъявляемым к проведению модельных опытов по нефтеотдаче на керновом материале в лабораторных условиях, является соблюдение условий подобия модели и нефтяного пласта, т.е. условий, при которых сохраняются постоянными основные безразмерные отношения, характеризующие главные физические свойства исследуемой системы порода – вода – нефть.

Условия подобия обычно устанавливаются при помощи теории размерностей из системы следующих уравнений, описывающих процесс вытеснения нефти водой, исходя из определенных представлений о механизме этого процесса:

– уравнение Дарси

$$\left.\begin{aligned} V_н &= -\frac{K_н}{\mu_н} \cdot \frac{\partial P}{\partial x}, \\ V_н &= -\frac{K_в}{\mu_в} \cdot \frac{\partial P}{\partial x}, \end{aligned}\right\} \qquad \text{(VI.1)}$$

где $V_н$ и $V_в$ – скорости фильтрации нефти и воды;

– уравнение неразрывности

$$K_п \cdot \frac{\partial K_{о\,в}}{\partial t} + \nabla V,$$

где $K_п$ и $K_{о\,в}$ – пористость и остаточная водонасыщенность, соответственно; ∇ – оператор Лапласа;

– уравнение капиллярности

$$P_к = \frac{2 \cdot \sigma \cdot \cos\theta}{r}.$$

Критерием успешности моделирования является равенство соотношения воды и нефти в суммарном объёме фильтрующихся жидкостей в соответствующих точках модели и пласта при условии закачки пропорциональных объемов воды.

Для выполнения этого требования необходима идентичность следующих параметров модели и пласта: отношение градиентов давления вытеснения, капиллярного и гравитационного, отношение вязкости жидкостей, зависимость относительных проницаемостей и капиллярного давления от насыщенности, начального распределения воды и нефти, геометрии системы. Если перечисленные условия выполнены, то процесс вытеснения нефти водой на лабораторной модели можно интерпретировать применительно к реальному месторождению.

Однако практически реализовать полную систему условий подобия не удается. Поэтому моделируют приблизительно. Ниже перечислены физические величины и отношения, которые относительно легко воспроизвести идентичными пластовым.

1. Пористость $K_п$, рапределение пор по размерам и структура порового пространства (применяя образцы пород-коллекторов исследуемого месторождения).

2. Вязкость и плотность жидкостей (применяя или пластовые нефть и воду при соответствующих термодинамических условиях пласта, или их модели, сохраняя соотношение вязкости и плотности, равное натурному).

3. Предполагается, что фазовые проницаемости для нефти и воды модели пласта будут равны натурным фазовым проницаемостям, так как последние зависят от насыщенности породы жидкостями, которая в свою очередь зависит от характеристики смачиваемости. Следовательно, можно считать, что величины $P_к$ в исследуемом образце горной породы и в пласте прямо пропорциональны друг другу, а это означает подобное распределение пор по размерам как в модели, так и в пласте, т.е. модель и пласт характеризуются одними и теми же константами. Таким образом, отношение фазовых проницаемостей может быть выражено как

$$\frac{K_м}{K_н} = \frac{K_{пм} \cdot (\sigma \cdot \cos\theta)_м^2 \cdot P_{кн}^2}{K_{пн} \cdot (\sigma \cdot \cos\theta)_н^2 \cdot P_{км}^2}. \qquad \text{(VI.2)}$$

В формуле (VI.2) «м» и «н» – обозначения модели и натуры.

Кривые фазовых проницаемостей будут одинаковыми, если одинаков угол избирательного смачивания θ:

$$\frac{K_м}{K_н} = \frac{K_{пм}}{K_{пн}} \cdot \left(\frac{\sigma_м}{\sigma_н}\right)^2 \cdot \left(\frac{P_{кн}}{P_{км}}\right)^2. \qquad \text{(VI.3)}$$

Это дополнительное условие подобия определяет зависимость между проницаемостью и капиллярным давлением, подтверждает важность воспроизведения (или сохранения) пластовой смачиваемости и является одним из основных условий подобия.

4. При моделировании процесса вытеснения нефти водой основная труд-

ность состоит в практической невозможности выполнить требование соотношения: $\left(L^2/K_{\text{пр}}\right)\Big|_{\text{м}} = \left(L^2/K_{\text{пр}}\right)\Big|_{\text{н}}$.

Выход из этой ситуации можно найти, исходя из того что, как известно, отношение $P_{\text{к}}/\Delta P$ в пласте очень невелико; поэтому предполагается, что процесс вытеснения нефти водой не зависит от $\frac{\sigma}{\Delta P}\cdot\sqrt{\frac{K_{\text{пр}}}{K_{\text{п}}}}$. Другими словами, приближенное подобие будет доступно, если потребовать для модели лишь достаточной малости $P_{\text{к}}$ по сравнению с ΔP.

Если же сохранить натурное значение критерия $\frac{\sigma}{K_{\text{пр}}\cdot|\text{grad}P|}$ при проведении опытов с естественными породами и пластовыми жидкостями, то длина модели должна соответствовать условию

$$\left(\frac{\Delta P}{L}\right)\Big|_{\text{м}} = \left(\frac{\Delta P}{L}\right)\Big|_{\text{н}}. \qquad \text{(VI.4)}$$

Отсюда:

$$L_{\text{м}} = \frac{\Delta P_{\text{м}}\cdot L_{\text{н}}}{\Delta P_{\text{н}}} = \frac{\Delta P_{\text{м}}}{|\text{grad}P|}. \qquad \text{(VI.5)}$$

Например, при условии:

$P_{\text{н}} = 10$ кг/м^2, $L_{\text{н}} = 1000$ м, $\Delta P_{\text{м}} = 1$ кг/м^2, $L_{\text{м}} = 100$ м.

Можно избежать такой большой длины модели, если проводить исследования на керне, составленном из естественных образцов пород, имеющих «натурную» проницаемость, изменяющуюся в пределах $K_{\text{пр}} = 1\cdot10^{-3} - 1\cdot10^{3}$ мкм^2. Образцы пород с проницаемостью $K_{\text{пр}} = 1\cdot10^{-3} - 5\cdot10^{-3}$ мкм^2, помещенные на входном и выходном концах составного керна-модели, уменьшат общую проницаемость модельной пористой среды и сыграют роль малопроницаемых перегородок, устраняющих концевые капиллярные эффекты. Используя данные параметров «натуры», можно по формуле (VI.5) без труда рассчитать приемлемые размеры модели.

Существует еще несколько требований к соблюдению условий подобия при исследованиях нефтеотдачи пласта в лабораторных условиях, изложенных в работе [109], где также приведен пример предварительного расчета параметров опыта на модели пласта, основанного на конкретных проектных данных разработки Колодезного нефтяного месторождения Восточного Предкавказья.

Следует отметить, что принятием в конце 1970-х годов стандарта по вытеснению нефти водой в лабораторных условиях было достигнуто единое выполнение требований к методике выполнения эксперимента, которым пользуются и до сих пор.

Определение фазовых и относительных проницаемостей, а также коэффициентов вытеснения нефти водой подробно описаны в разделе IV.

Эти исследования активно проводились в лабораторных условиях в 1960–1980-е годы с использованием установки УИПК, описанной в [238], и были стандартизированы. В настоящее время в петрофизических службах используются также и импортные установки.

В качестве примера на рис. 6.16 приведены установки URC-628 и RPS-812

для определения относительных проницаемостей. Ультрацентрифуга URC-628 является высокотехнологичным современным оборудованием. Она оснащена автоматизированной системой регистрации измеряемых параметров и используется для определения капиллярного давления, остаточной водонасыщенности, смачиваемости и относительных проницаемостей. Полуавтоматическая система RPS-812 предназначена для определения относительной проницаемости при одно- и двухфазной стационарной или нестационарной фильтрации жидкости.

ИССЛЕДОВАНИЯ НЕФТЕИЗВЛЕЧЕНИЯ ВОЗДЕЙСТВИЕМ НА ПРИСКВАЖИННУЮ ЗОНУ

В отечественной литературе последних десятилетий стало привычным называть процессом нефтеотдачи и процессы воздействия на призабойную зону с целью интенсификации притока нефти. По смыслу же, которое несет в себе понятие «нефтеизвлечение», это интенсификация извлечения нефти вследствие ухудшения проницаемости породы в призабойной зоне. Необходимость воздействия на призабойную зону обусловлена различными причинами, начиная от процесса бурения и заканчивая изменениями физико-химического состояния и объема порового пространства в процессе разработки залежи нефти. Поэтому к комплексу способов воздействия на проницаемость пород в призабойной зоне относятся: качество бурового раствора, вскрывающего продуктивный горизонт; кислотные обработки; гидроразрыв пласта и ряд других способов.

Известно, что породы призабойной зоны в процессе бурения, цементирования, перфорации и освоения скважины подвергаются необратимому механическому и физико-химическому воздействию, сущность которого в общих чертах, заключается в следующем:

– в процессе бурения увеличиваются напряжения на минеральную часть горной породы, что вызывает ее деформируемость и, следовательно, необратимое уменьшение абсолютной проницаемости пористой среды;

– вскрытие нефтесодержащих горизонтов с применением бурового раствора на водной основе также неблагоприятно влияет на продуктивность скважин вследствие проникновения в пласт пресного фильтрата, вызывающего изменение объема глинистого материала породы и оттесняющего нефть на значительное расстояние от ствола скважины и снижающего тем самым проницаемость породы для нефти;

– при цементировании обсадной колонны из цементного раствора в пласт также отфильтровывается значительное количество воды затворения;

– для осуществления гидродинамической связи с пластом обсадные колонны перфорируют, что вызывает дополнительное местное уплотнение горной породы вдоль перфорационных каналов, что также снижает приток пластовых жидкостей в эти отверстия.

В качестве иллюстрации можно привести результаты экспериментального исследования степени ухудшения проницаемости пород в призабойной зоне на примере вскрытия продуктивных горизонтов месторождений Восточного Ставрополья.

Экспериментальные исследования проводились на установке, позволяющей приближенно моделировать пластовые условия проводки скважины сквозь продуктивные горизонты: горное (внешнее) давление $P_{горн}$ = 400 кг/м^2, пластовое давление $P_{пласт}$ = 300 кг/м^2, температура t = 100 °С; в процессе эксперимента

поддерживалась постоянная скорость движения глинистого раствора вдоль торцевой части модели нефтяного пласта, имитирующей стенку скважины, при постоянном в течении опыта перепаде гидростатического давления $P_{гидр}$ = = 30 кг/м^2.

Моделью пласта был составной керн длиной 30 см, собранный из отдельных образцов естественных песчано-алевролитовых пород нижнего мела Восточного Ставрополья. В образцах методом капиллярной вытяжки создавалось определенное количество воды, имитирующей начальную водонасыщенность пород в пластовых условиях. Свободное от воды пустотное пространство заполнялось сначала керосином под вакуумом, затем собиралась модель пласта, которую окончательно готовили к опыту фильтраций пластовой нефти в условиях высоких давлений и температуры.

В опытах воспроизводилась следующая очередность воздействия на породу различных факторов, существующих при вскрытии продуктивных горизонтов: сначала определялась проницаемость составного керна «нетронутого» пласта для фильтруемой нефти, затем создавались условия для проникновения глинистого раствора в пласт (имитировалась проводка скважины), после чего измерялась проницаемость модели пласта при движении этой же жидкости в обратном направлении, т.е. при движении нефти из пласта в скважину.

При вскрытии продуктивных горизонтов на Ставрополье широко применялись глинистые растворы, обработанные углещелочным реагентом (УЩР) совместно с другими добавками, в том числе и утяжелителями, что приводило к низким значениям коэффициента восстановления проницаемости пород в прискважинной зоне. С целью увеличения коэффициента восстановления проницаемости пород прискважинной зоны в буровой раствор добавлялся 1–2 % легкого побочного продукта (ЛПП), представляющий собой смесь метилацетата (70 %), ацетона (25 %) и ацетальдегида (2 %) и являющийся промышленным отходом Невинномысского химического комбината в виде легких побочных продуктов при производстве уксусной кислоты. Этот продукт был испытан только потому, что стоимость его была очень низкой, так как дальнейшее хранение его стало большой проблемой для комбината.

В табл. VI.1 приведено несколько рядовых примеров определения коэффициента восстановления проницаемости после добавления в глинистый раствор реагента ЛПП. К сожалению, несмотря на обнадеживающие результаты экспериментальных исследований, этот реагент не был допущен для опробования на практике, поскольку добавление реагента в буровой раствор перед началом вскрытия горизонта нарушало принятый ход процесса бурения.

В качестве другого реагента применялась двучетвертичная аммониевая соль (под кодовым названием «этоний»), представляющая собой сильный гидрофобизатор, и переданная нам для исследований в небольшом количестве Черновицким пединститутом.

Из табл. VI.1 видно, что оба реагента оказались очень эффективными при восстановлении проницаемости пород в прискважинной зоне. Приведенные примеры восстановления проницаемости в прискважинной зоне свидетельствуют, во-первых, о необходимости превентивных поисков эффективных добавок в буровой раствор, что возможно только при организации экспериментальных исследований в соответствующих петрофизических службах.

Об эффективности применения гидроразрыва пласта с целью интенсификации притока нефти в прискважинной зоне изложено выше (раздел V, гл. 3, § 3).

Литература, посвященная эффективности применения обработки прискважинной

Таблица VI.1

Влияние поверхностно-активных добавок в буровой раствор на коэффициент восстановления проницаемости песчано-алевритовых пород в прискважинной зоне

Номер образца	Состав бурового раствора	Проницаемость $K_{пр}$, 10^{-3} мкм^2		Коэффициент восстановления $\beta = K''_{пр}/K'_{пр}$
		Направление фильтрации		
		Прямое ($K'_{пр}$)	Обратное ($K''_{пр}$)	
1	20 % палыгорскитовой глины +10 % КМЦ-500 на пластовой воде	15,1	3,7	24,6
2	То же, с добавкой УЩР	20,5	4,9	23,9
3	Глинистый раствор с добавкой 10 % КССБ	20,5	4,5	21,9
4	То же, с добавкой 1 % ЛПП	20,5	17,2	84,0
5	20 % палыгорскитовой глины +10 % КССБ + 0,2 % КМЦ-500 + 0,1 % этония	31,0	24,8	80,0
6	Глинистый раствор с добавкой карбофена, гематита, графита	16,0	6,8	42,5
7	То же, с добавкой 2 % ЛПП	16,0	15,0	93,7
8	То же, с добавкой 0,1 % этония	16,0	12,8	80,0

жинной зоны разными кислотами, достаточна обширна, и здесь нет необходимости обсуждать этот способ.

В исследовательских подразделениях при проведении экспериментальных работ по нефтеизвлечению на керновом материале исследуют и физико-химические свойства пластовых флюидов, которые можно разделить на два направления:

– Лабораторные исследования глубинных проб пластовых флюидов (исследования в PVT-условиях), включающие определение коэффициента объемной упругости, плотности и вязкости пластовой нефти, давления насыщения нефти газом, плотности и вязкости сепарированной нефти, газосодержания нефти, плотности отсепарированного газа, объемного коэффициента нефти; усадки нефти.

– Лабораторные исследования разгазированных нефтей в атмосферных условиях, включающие определение плотности разгазированной нефти и ее кинематической вязкости, хроматографический анализ компонентного состава разгазированной нефти и отсепарированного газа, температуры застывания нефти, молярной массы нефти, температуры начала кипения; объемного содержания светлых фракций, массового содержания смол, асфальтенов, парафинов, серы, воды; весового содержания хлористых солей, температуры плавления парафина, кислотного числа.

В данной работе не ставилась цель подробного описания физико-химических исследований пластовых флюидов, поэтому информация о проводимых лабораторных работах представлена в концентрированном виде.

На рис. 6.37–6.39 представлено оборудование для петрофизических лабораторий от лучших мировых производителей.

Современное лабораторное контрольно-измерительное оборудование для добывающих и сервисных компаний нефтегазовой промышленности поставляет компания «НЕОЛАБ». Она является официальным представителем компании «Coretest Systemx, Inc.», которая с 1984 г. разрабатывает и производит уни-

кальное оборудование для петрофизических и геологических исследований в сфере:

– стандартного и сложного специального анализа керна, а также для подготовки керна;

– исследования пластовых флюидов.

Оборудование предназначено также для комплексного оснащения кернохранилищ, включая и стеллажное оборудование. Продукция, производимая «Coretest Systems» и поставляемая компанией «НЕОЛАБ» в рамках крупных проектов, представляет различные сферы технологий:

– петрографический и минералогический анализ (оптические и электронные микроскопы, рентгеновская дифракция, оборудование для подготовки шлифов);

– исследования пластовых флюидов (*PVT*, хроматография, измерение вязкости и другие методы анализа);

– системы для анализа буровых жидкостей;

– хранение керна, системы архивации и поиска.

Оборудование компании «НЕОЛАБ» позволяет проводить анализы с непревзойденной точностью и воспроизводимостью, имеет продолжительный срок службы и отвечает самому современному мировому уровню развития аналитической техники при конкурентоспособных ценах.

Предлагаемое оборудование внесено в Государственный реестр средств измерения РФ, имеет сертификаты соответствия ГОСТ РФ, обеспечено метрологическими средствами поверки и методиками.

Компания НТЦ «Амплитуда» поставляет оборудование для петрофизических лабораторий, такое как:

аппарат Закса (Дина – Старка);

прибор экстракционный (Сокслета);

колбонагреватель КН-2000-3А;

установка для насыщения и донасыщения образцов керна УНДК-30/100;

специализированные камнеобрабатывающие станки для приготовления образцов керна;

наборы стандартных образцов радиоактивности и газопроницаемости;

аппаратурно-методический комплекс для оперативного изучения свойств нефтегазовых коллекторов ЯМР-методом;

групповой капилляриметр В-32;

установка для гамма-каротажа и измерения плотности полноразмерного керна СПУТНИК-ГЕО;

установка для насыщения и донасыщения образцов керна УНДК-30/100;

лабораторная установка для измерения газопроницаемости образцов керна ГЕОПРОН ДС-30/100;

зондовый пермеаметр для построения профиля проницаемости керна ГЕОПРОН-ЭКСПРЕСС и другое оборудование.

В качестве примера технического оснащения исследований по нефтеизвлечению на рис. 6.17 приведены установки для изучения восстановления проницаемости горных пород.

Модульная компьютеризированная система CFS-830 предназначена для проведения большого диапазона исследовательских работ: от изучения относительной проницаемости для нефти и воды в нестационарных условиях течения до проведения сложных опытно-методических работ по определению изменения фильтрационно-емкостных свойств пород при фильтрации через образец различных флюидов (от нефти, минерализованной воды, фильтрата бурового рас-

твора до кислотных композиций и прочих реагентов, разработанных для улучшения проницаемости керна). Кроме того, система позволяет моделировать процесс добычи нефти с искусственным поддержанием энергии пласта (инжекция смешиваемого газа или полимера).

Компьютеризированная установка FDES-645-Z1 управляется вручную или полуавтоматически и используется для проведения лабораторных испытаний по восстановлению проницаемости образцов горных пород в условиях повышенных пластовых давлений и температуры. Данная установка используется для изучения воздействия на различные литотипы пород модели пластовой воды, модели нефти, кислотных композиций и т.д.

Таким образом, стало возможно проведение исследований нефтеотдачи и нефтеизвлечения на образцах горных пород в петрофизических лабораториях с применением высокотехнологичного оборудования, но проблема стандартизации такого рода опытно-методических работ остается достаточно серьезной.

Глава 2

КОМПЛЕКСНОСТЬ ЛАБОРАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ КЕРНА ПРИ ПЕТРОФИЗИЧЕСКОМ ОБЕСПЕЧЕНИИ ПОТРЕБНОСТЕЙ НЕФТЕГАЗОВОЙ ОТРАСЛИ

§ 1. ОБЕСПЕЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНОСТИ ИЗУЧЕНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕФТЕВОДОСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД

Несмотря на то что петрофизика как наука начала складываться в 1950–1960-е годы, обеспечение подразделений нефтегазовой промышленности петрофизическими данными осуществляли лаборатории «Физики нефтяного пласта» в научно-исследовательских отраслевых институтах. Литолого-петрографические отделы функционировали как самостоятельные службы и решали свои «специальные» вопросы седиментации, диагенеза, фациального анализа и т.д. Однако литологи-петрографы, например, специалисты по литофациям, не всегда нацелены на объяснение, скажем, такого вопроса: как же появление литологических нюансов в породе может изменить фильтрационно-емкостные свойства породы, поскольку «классические» литологи не занимаются доскональным изучением коллекторских свойств пород.

Опыт функционирования петрофизических служб показал, что в структуре подразделения обязательно должны быть литологи-петрографи-«коллекторщики», причем именно такие «специальные» литологи должны быть как в начале, так и в конце лабораторного «конвейера», поскольку именно литологи, проводя макролитологическое макроописание, имея представление о породе «вживую», должны проводить анализ измеряемых петрофизических параметров и осуществлять контроль воспроизводимости лабораторных исследований. Кроме того, только литологи могут объяснить изменения фильтрационных свойств при аналогичных емкостных свойствах с точки зрения литологических особенностей породы. В функции литолога-«коллекторщика» должна также входить и задача формирования наиболее полного комплекса петрофизических параметров для каждого образца керна.

Таким образом, литолог при проведении стандартных петрофизических измерений, при формировании комплекса исследований кернового материала должен играть основную роль.

Довольно продолжительное время производственные мощности используемого в петрофизических службах лабораторного оборудования не позволяли формировать полный комплекс измеряемых параметров для всех исследуемых образцов. Как правило, для каждого образца (коллектор или неколлектор) определяли фильтрационно-емкостные свойства (пористость, проницаемость) и карбонатность; для пород-коллекторов определяли пористость, проницаемость, карбонатность, остаточную водонасыщенность методом центрифугирования (как наиболее экспрессным методом); гранулометрический состав – для уточнения состава породы (как правило породы-коллектора); петрографические шлифы изготавливали, исходя из соображений уточнения микролитологических особенностей породы.

Кроме того, для всех образцов как коллекторов, так и неколлекторов в атмосферных условиях определялись удельное электрическое сопротивление и время прохождения упругой продольной ультразвукой волны.

Поскольку продолжительное время основными потребителями петрофизической информации были службы подсчета запасов и интерпретации материалов ГИС, то организация измерения остальных петрофизических параметров зависела либо от уровня творческой неуспокоенности руководителя петрофизической лаборатории, либо от финансовой раскрепощенности или наличия «научной фэнтези» у заказчика.

В середине 1970-х и в 1980-е годы ситуация стала несколько меняться. Если до указанного времени лаборатории «Физики нефтяного пласта», которые и занимались петрофизическими исследованиями непосредственно, в различных регионах Советского Союза развивались более или менее однотипно, т.е. обеспечивали лабораторными данными подсчет запасов и измеряли физические параметры породы в пластовых условиях для петрофизического обеспечения разработки месторождений, то с начала 1980-х годов стала наблюдаться дифференциация петрофизических служб. Одни лаборатории остались на том же уровне развития, другие стали развивать аппаратурную базу, третьи – расширили проведение опытно-методических работ.

Однако вопрос формирования наиболее полного комплекса петрофизических исследований кернового материала так и остался не разрешенным до конца. Ни в одном стандарте или руководящем документе не прописан порядок формирования комплекса лабораторных исследований керна.

Комплекс петрофизических **параметров** необходимо формировать, исходя из решения задач по обеспечению петрофизическими данными основные направления нефтегазовой отрасли: подсчет запасов; интерпретацию материалов стандартного комплекса ГИС и новых геофизических методов; вскрытие нефтегазового пласта; разработку нефтяных месторождений; методы интенсификации притоков (гидроразрыв пласта, кислотная обработка пласта); ГТИ и бурение скважин; сейсморазведка и ВСП (вертикальное сейсмическое профилирование).

Из краткого перечня направлений нефтегазовой промышленности, являющихся потребителями информации о физических свойствах горной породы видно, что словосочетание «петрофизическое обеспечение» следует понимать в более широком смысле, имея в виду не только сведения о физике породы, но и о характере взаимодействия последнего со своими спутниками – водой и нефтью. Поэтому, если исходить из предпосылки, что нефтяной пласт – это единая система, то необходимо ориентироваться на «комплексное обеспечение», а в

понятие «комплексность» требуется включить следующие направления лабораторных исследований:

1) профильные исследования на полноразмерном керне.

2) стандартные и специальные литолого-петрографические исследования.

3) стандартные и специальные петрофизические исследования.

4) изучение параметров нефтеотдачи и нефтеизвлечения на образцах керна.

1. *Стандартный перечень определений коллекторских и физических свойств образцов горных пород, необходимых и достаточных для обеспечения подсчета запасов и интерпретации материалов ГИС.* Здесь в понятие «комплексность» входит обязательное определение всех возможных параметров на одном и том же образце породы. Такая комплексность обеспечивается при рациональном распределении исходного образца керна на последующие программы исследования. При этом необходимо обеспечить максимально «экономный» подход к расходованию породы, как бесценного источника получения разнообразной информации. Например, на шлифы, кусочки для карбонатности и гранулометрического состава, емкости катионного обмена и другие физико-химические исследования необходимо использовать срезы породы, которые образуются в процессе торцевания при изготовлении цилиндрических образцов. В любом случае необходимо бережно сохранить все остатки керна.

Здесь считаем уместным порекомендовать следующее: категорически исключить практику внесения в единую свободную графу для данного образца породы (с присвоенным только ему номером) сведений о петрофизических свойствах пород, полученных на «соседних» образцах. В таких случаях пользователь получает не комплексность, а дезинформацию. При недостатке кернового материала необходимо выполнить самые необходимые определения, но не «дополнять» пустующие графы в свободной таблице сведениями, не присущими данному образцу. Такие «дополнения» только увеличивают разброс точек на кривых искомых зависимостей.

2. *Исследование фильтрационных, нефтесодержащих и нефтеизвлекающих свойств образцов горных пород.* Это направление исследований включает определение: коэффициента вытеснения при изучении нефтеотдачи, коэффициента восстановления проницаемости при воздействии на породу реагентов, применяемых при вскрытии пласта, относительных проницаемостей породы при совместном ее насыщении водой и нефтью и другие исследования, связанные с течением жидкостей в пористой среде. В комплекс этого направления исследований входит комплекс исследований коллекторских свойств и литологического состава, а также исследования по характеристике смачиваемости поверхности породы. В данной работе приведены многочисленные экспериментальные доказательства, подтвердившие, что исследования фильтрационных и нефтеотдающих свойств породы необходимо начинать с изучения характеристики смачиваемости поверхности.

3. *Изучение комплекса геофизических параметров на образцах горных пород* (параметров пористости и насыщения, потенциалов поляризации: естественных и вызванных, удельного электрического сопротивления и т.д.). В этот комплекс обязательно должно входить дальнейшее методическое усовершенствование определения геофизических параметров на образцах пород в лабораторных условиях.

4. *Петрофизическое обеспечение новых геофизических методов,* внедряемых в производственную практику. Например, для интерпретации материалов СО-каротажа необходимы сведения о следующих параметрах: микролитологическое

описание породы, пористость, проницаемость, нейтрон-активационный анализ на содержание микроэлементов, рентгеноструктурный анализ.

5. С целью обеспечения *комплексности изучения системы «порода–вода–нефть»* необходимо налаживание исследований поверхностно-молекулярных свойств нефтей на границе с «собственной» пластовой водой каждого нефтяного горизонта. Эти сведения, вместе со сведениями о составе нефтей, могут помочь в изучении условий формирования залежей нефти.

Таким образом, основная задача литолога-петрографа в петрофизической службе – обеспечить формирование наиболее полного комплекса петрофизических параметров для каждого образца керна. Основной задачей руководителя петрофизической службы является обеспечение оперативного мониторинга за сопоставимостью получаемых петрофизических данных с целью недопущения технических ошибок.

§ 2. ПЕТРОФИЗИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ИНТЕРПРЕТАЦИИ МАТЕРИАЛОВ ГИС И ПОДСЧЕТА ЗАПАСОВ НЕФТИ И ГАЗА

ПЕТРОФИЗИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДАННЫХ ГИС

Для полноценной интерпретации материалов ГИС требуется наличие достаточного комплекса сведений о геофизических параметрах, измеряемых в скважинных условиях, с одной стороны, и о физических свойствах горных пород, определяемых в лабораторных условиях, с другой. На рис. VI.1 приведена схема «взаимотношений» геофизики и петрофизики, т.е. наглядно продемонстрировано, что петрофизика решает прямую задачу по изучению физических свойств горной породы (измерение в лаборатории параметров непосредственно на самом объекте – керне), а геофизика решает обратную задачу, т.е. изучает физические свойства породы, измеряя определенные параметры в скважине.

Качественные материалы ГИС позволяют решать следующие задачи:

– литологическое и стратиграфическое расчленение и корреляция разрезов скважин;

– выделение в разрезе коллекторов;

– определение характера насыщения коллекторов;

– определение пористости $K_{\text{п}}$, проницаемости $K_{\text{пр}}$, водонефтяного контакта (ВНК), мощности продуктивных отложений;

– определение пластовых температур и давлений.

Эффективность методов ГИС зависит от многих факторов: применяемого комплекса геофизических методов; полноты петрофизического обеспечения методов ГИС; типа изучаемых разрезов; минерального и элементного состава пород; информативности испытаний, т.е. точности указания интервалов испытания скважины на приток и результативности испытаний; физических свойств пластовых флюидов и др.

Неверные представления о минеральном составе пород, слагающих исследуемые разрезы, могут привести к ошибкам в интерпретации. Например, необходимо определить пористость по АК в карбонатном разрезе, породы которого представлены чистым доломитом ($\Delta T_{\text{ск}}$ = 142 мкс/м). Если же интепретатор рассчитает пористость, исходя из предположения, что порода – чистый известняк ($\Delta T_{\text{ск}}$ = 155 мкс/м), то ошибка в определении пористости составит 2–3 %. Учитывая, что в карбонатном разрезе средняя пористость изменяется в преде-

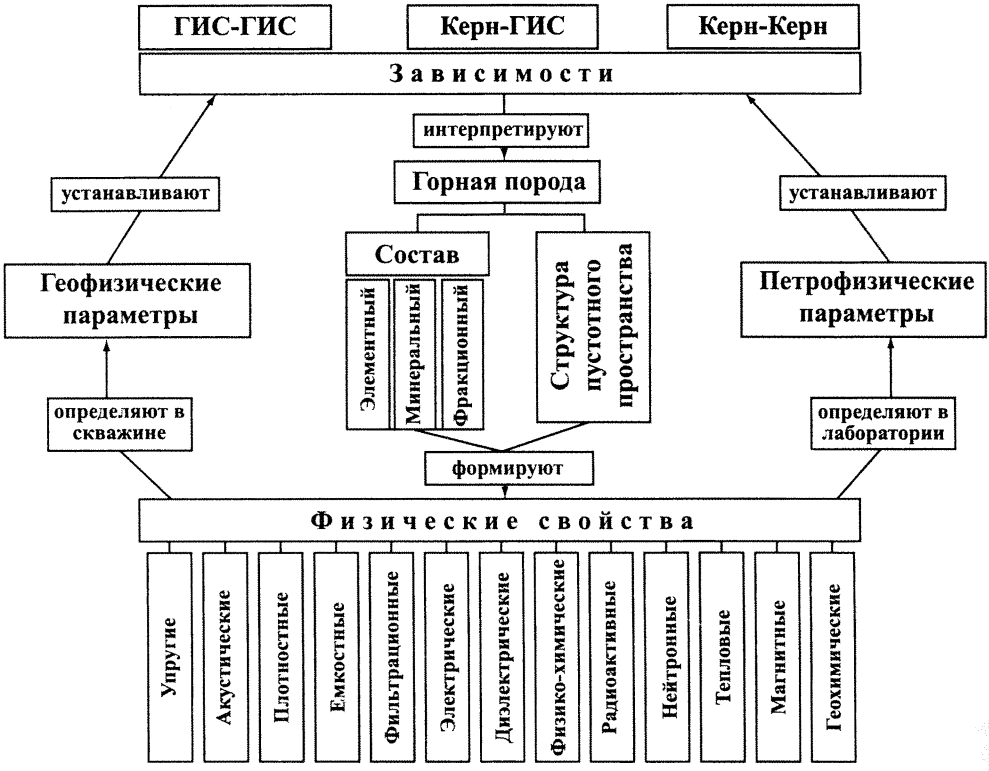


Рис. VI.1. Блок-схема этапов изучения физических свойств горных пород в геофизике и петрофизике (составлена Н.Н. Богданович)

лах $K_{п\ ср}$ = 7–10 % (например, карбонатные нижнедевонские отложения Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции), очевидно, что такая ошибка становится существенной. Кроме того, ошибка в определении пористости сказывается на дальнейших расчетах водонасыщенности и проницаемости горных пород.

При интерпретации материалов ГИС (как ручной, так и автоматизированной) вводят априорную информацию о минеральном составе, петрофизические константы (коэффициенты в уравнении Арчи – Дахнова, водородосодержание глин, плотности минералов, интервальное время и т.д.) и выбирают зависимости (например, уравнение для расчета пористости по АК).

Таким образом, при оперативной интерпретации данных ГИС необходимы, как правило, следующие петрофизические данные по каждому продуктивному пласту:

1. Минеральный состав пород и покрышек (для выбора интерпретационной модели).
2. Зависимости для расчета глинистости:
   - $\Delta I^{ГК} = f(C_{гл})$;
   - $\alpha_{ПС} = f(K_{гл})$;
   - $\alpha_{ПС} = f(\eta_{гл})$.
3. Зависимости для расчета пористости:
   - $\Delta T = f(K_п)$ (для расчета $K_п$ по АК);
   - $\delta = f(K_п)$ (для расчета $K_п$ по ГГК);

– $\alpha_{пс} = f(K_п)$ (для расчета $K_п$ по ПС);

– данные по водородосодержанию W глин (для расчета $K_п$ по нейтронным методам).

4. Критерии выделения коллектора:

– граничные значения $\alpha_{пс}/K_п$ /$K_{гл}$.

5. Зависимости для расчета коэффициента водонасыщенности:

– $P_п = f(K_п)$;

– $P_н = f(K_в)$.

6. Зависимости для расчета проницаемости:

– $K_{пр} = f(K_п)$;

– $\alpha_{пс} = f(K_{пр})$;

– $K_{во} = f(K_{пр})$.

Возможно применение более сложных многомерных связей.

Следовательно, обладая вышеперечисленной информацией по каждому пласту, можно решить задачи, стоящие перед интерпретаторами материалов ГИС. При оперативной интерпретации важно не допустить ошибок в выделении коллекторов и определении их характера насыщения.

При отсутствии должного петрофизического обеспечения возможно использование петрофизических данных для одновозрастных отложений соседних месторождений.

ПЕТРОФИЗИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ПОДСЧЕТА ЗАПАСОВ НЕФТИ И ГАЗА

На начальном этапе подсчета запасов нефти и газа необходимо разработать методику интерпретации данных ГИС.

Работы по выработке методики могут носить итеративный характер и состоят, как правило, из следующих шагов (рис. VI.2).

1. Создание тестовой выборки данных ГИС (скважины с данными по керну, данные по испытаниям).

2. Привязка керна.

3. Уточнение минерального состава пород, петрофизических констант, связей «керн–керн» по пластам, граничных значений основных петрофизических параметров.

4. Установление связей керн–ГИС.

5. Проведение обработки данных ГИС по тестовой выборке:

– литологическое расчленение разреза;

– выделение пластов-коллекторов;

– определение их эффективной толщины;

– определение их характера насыщения;

– определение значений коэффициентов пористости, проницаемости и нефтенасыщенности.

6. Сопоставление результатов интерпретации с данными керна, испытаний, эксплуатации. Выбор оптимальных алгоритмов, обеспечивающих наиболее достоверную интерпретацию как в скважинах с расширенным комплексом, так и со стандартным.

7. Оценка достоверности результатов. В случае плохой сходимости данных керна и ГИС необходимо разобраться в причинах расхождений и, возможно, пересмотреть зависимости, константы, критические значения.

Таким образом, к обработке материалов по всем скважинам приступают только после выработки методики интерпретации материалов ГИС. Во время выработки методики интерпретации параллельно могут проводиться работы по

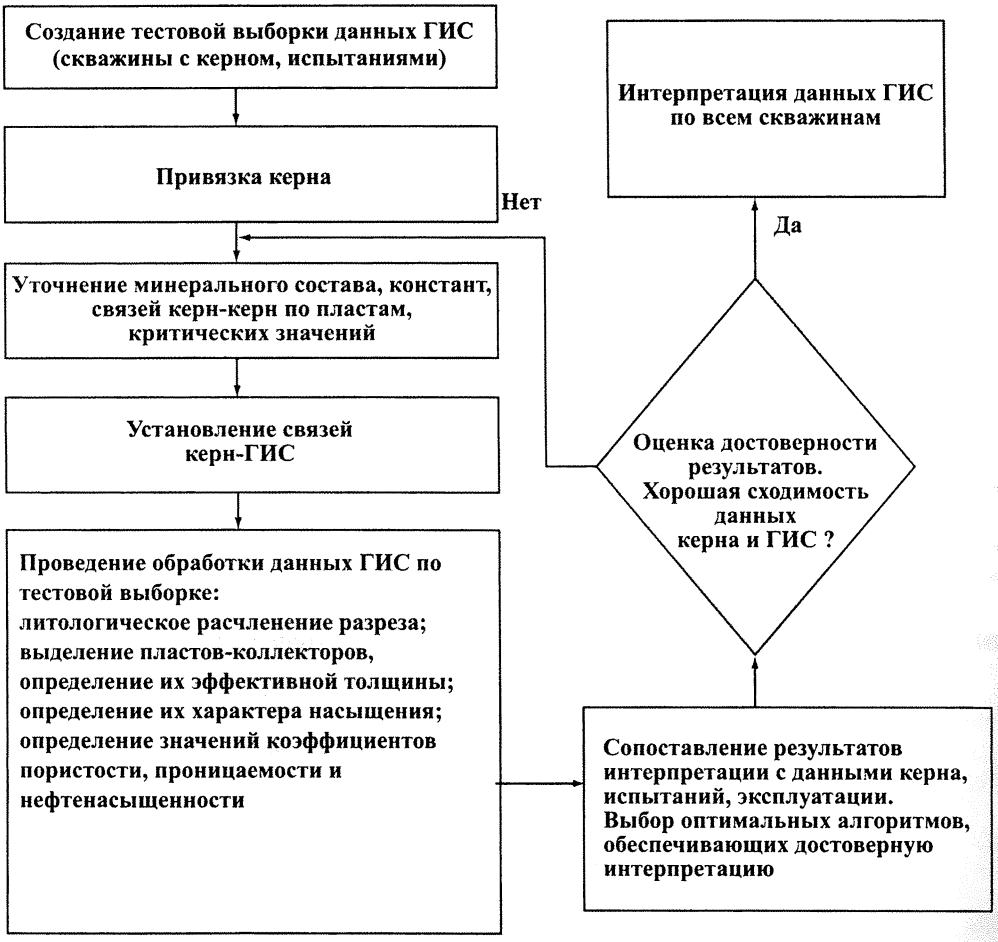


Рис. VI.2. Блок-схема этапов работ по интерпретации данных ГИС при подсчете запасов

вводу и редактированию информации по скважинам, не входящим в тестовую выборку.

СПОСОБЫ ПРИВЯЗКИ КЕРНА ПРИ ИНТЕРПРЕТАЦИИ МАТЕРИАЛОВ ГИС

Отбор керна при бурении производится специальными снарядами. Керн укладывается в специальные ящики для транспортировки в лабораторию. При отборе указывается интервал и номер долбления, проходка, вынос керна. Геологами производится полевое макроописание керна непосредственно на скважине. Часть керна может быть герметизирована для сохранения естественной флюидонасыщенности согласно программе исследовательских работ по данной скважине.

Затем керн транспортируется в лабораторию для определения петрофизических характеристик горных пород, где и выполняется комплекс исследовательских работ (подробно см. раздел VI, глава 1, § 1–4).

Результаты анализа кернового материала в лабораторных условиях заносят в таблицы по видам исследования. Для проведения комплексного анализа информацию по керну следует объединить в общую таблицу.

Для идентификации образцов используют следующие ключевые поля:

– лабораторный номер образца (предпочтительно);

– номер скважины (номер долбления – при необходимости);

– глубина отбора относительно кровли долбления.

Для получения объединенной таблицы в случае больших объемов информации целесообразно пользоваться системами управления базами данных.

В объединенной таблице керна в каждой строчке приводится весь набор исследований, выполненных на образце. Формат таблицы следующий:

– скважина;

– лабораторный номер образца;

– глубина;

– данные всех выполненных на образце лабораторных измерений.

Объединенную таблицу данных исследования керна легко анализировать в электронных таблицах. В таком же виде информация загружается в интерпретационные пакеты. Однако на этапе подготовки к интерпретации следует, во-первых, провести контроль диапазона петрофизических параметров, измеренных на образцах, а во-вторых, увязать по глубине параметры, определенные на керне, с параметрами, измеренными в скважине. Другими словами, необходимо «привязать» керн к диаграммам ГИС, поскольку, как правило, глубины, указанные при отборе керна, не совпадают с глубинами по ГИС.

Это связано с:

– *низкой точностью определения глубин при отборе керна*, которые рассчитываются по количеству труб. При этом возможны ошибки как по количеству, так и по качеству труб, т.е. трубы могут иметь несколько разную длину.

– *погрешностью определения глубин при ГИС* (за счет растяжения кабеля).

При интерпретации материалов ГИС используют следующие **основные способы привязки керна**:

1. По сопоставлению результатов профильных замеров на колонке полноразмерного керна с данными ГИС (ГК, ГГКП). Этот способ является самым надежным.

2. По сопоставлению макролитологического описания керна с литологией по ГИС. Способ используется редко. Недостатки заключаются в необходимости кодирования макроописания и связанной с этим неоднозначности.

3. По сопоставлению параметров, определенных на керне и рассчитанных по ГИС (например, пористость, плотность). Если обработка ГИС еще не проведена, при привязке по $K_п$ возможно использование характерных значений НК, ПС, ГГК, АК. Способ используется чаще всего.

Описанные выше способы могут использоваться комбинированно. Однако надежность привязки керна снижается при:

– низком выносе керна;

– отсутствии профильных замеров на полноразмерном керне;

– недостаточной плотности анализов керна на 1 погонный метр.

При привязке керна следует, по возможности, избегать нелинейных подвижек керна при 100%-ном выносе. Сначала увязывание керна необходимо проводить на границах долблений, затем – в пределах долблений.

Рассмотрим описываемые способы привязки керна более подробно.

Способ 1. Привязка керна на основе сопоставления диаграммы ГК, зарегистрированной в скважине, и профильного замера ГК на колонке полноразмерного керна

Для выполнения профильного спектрального каротажа в петрофизических лабораториях используется специальная установка. На колонке керна производятся измерения естественной радиоактивности. Образцы керна размещаются на лотках длиной 1 м, которые транспортируются в «шаговом» режиме через свинцовый домик, где размещается сцинтилляционный гамма-детектор. Визуализация полученных результатов и кривой ГК позволяет сравнивать и увязывать кривую по керну с кривой ГК по ГИС (рис. 6.18). Таким образом, при привязке керна в терригенных коллекторах сопоставление данных так называемого петрофизического каротажа и скважинного каротажа дает хорошие результаты.

При привязке керна в карбонатных отложениях иногда недостаточно пользоваться только лишь замерами ГК ввиду низкой естественной радиоактивности чистых карбонатов. Отсутствие дифференциации данных ГК делает привязку керна этим способом невозможной. В таких случаях надежную привязку керна можно достичь при использовании замера плотности на колонке керна (рис. 6.19).

Способ 2. Привязка керна на основе сопоставления макролитологического описания и литологии по ГИС

При этом способе привязки нужно:

– создать литологическую колонку по керну, используя макролитологическое описание по долблениям, макролитологическое описание непосредственно стандартных образцов керна с учетом микролитологического описания шлифов;

– создать литологическую колонку по ГИС;

– сопоставить эти колонки, определить неувязку и привязать керн (рис. 6.20).

Способ 3. Привязка керна по сопоставлению параметров, определенных на керне и по ГИС

При этом способе производится поиск смещения глубин по керну, при котором разница между керновыми данными и ГИС минимизируется. Возможно применение автоматизированных алгоритмов, в основе которых лежит следующий алгоритм, применяемый для каждого долбления:

– итеративный перебор возможных смещений в определенном интерпретатором диапазоне с достаточно малым шагом, например, от –5 до +5 м с шагом 0,1 м, с расчетом коэффициента корреляции между параметром по керну и ГИС;

– выбор оптимального смещения, при котором коэффициент корреляции между параметрами, определяемыми по ГИС и керну максимален.

Параметры, выбираемые для привязки керна, должны быть одной природы или физически зависимыми. Например, для привязки по пористости можно пользоваться результатами расчета $K_п$ по ГИС либо исходной кривой методов, по которым производится определение пористости (НГК, НКТ, АК, ГГК, ПС).

После привязки керна для дальнейшей работы с материалами ГИС необходимо выбрать **интерпретационную модель** пласта, учитывающую литотип и минеральный состав пород, которые слагают разрез.

Изучение минерального состава пород по керновым данным возможно с использованием следующей информации:

1. По данным макролитологического описания керна и петрографического описания шлифов (на качественном уровне).
2. По данным гранулометрического анализа и определения карбонатности (количественно).
3. По данным рентгеноструктурного анализа керна (количественно).

Эта информация крайне важна для выбора интерпретационной модели пласта, так как позволяет установить основные минералы, присутствующие в породе.

На рис. 6.21 приведен пример обобщения минерального состава пласта по данным рентгеноструктурного анализа керна. Для построения этой диаграммы были получены суммарные концентрации каждого минерала и рассчитана доля каждого из них. Аналогичным образом можно производить анализ и обобщение гранулометрического состава и карбонатности пород (рис. 6.22).

На основе данных исследования керна устанавливаются связи типа «керн–керн» и «керн – ГИС».

Петрофизические связи должны строиться раздельно для каждого объекта подсчета запасов. Возможно использование обобщенных связей для нескольких подсчетных объектов, но при этом необходимо специальное обоснование такой возможности.

Для установления связей типа «керн–керн» точная привязка керна не требуется. Достаточно проиндексировать данные керна по принадлежности к стратиграфическим пластам. Связи «керн–керн», которые устанавливаются и уточняются при подсчете запасов (набор может варьировать в зависимости от наличия информации): $P_{п} = f(K_{п})$, $P_{н} = f(K_{в})$, $\Delta T = f(K_{п})$, $\delta = f(K_{п})$, $K_{пр} = f(K_{п})$, $K_{в\,о} = f(K_{п})$, $K_{в\,о} = f(K_{пр})$.

При построении связей «керн–ГИС», т.е. при сравнении данных по керну и по ГИС, следует помнить, что данные керна необходимо приводить к условиям, имитирующим пластовые. Как правило, основной объем исследований на керновом материале выполняется в атмосферных условиях. Для приведения данных керна к условиям, имитирующим пластовые, следует:

– сопоставить петрофизические параметры, измеренные в пластовых и атмосферных условиях;

– получить зависимость, т.е. сопоставить, например, $K_{п\,пласт}$ и $K_{п\,атм}$;

– привести оставшиеся петрофизические параметры, измеренные в атмосферных условиях, к условиям, моделирующим пластовые по полученной зависимости.

Пример сопоставления пористости по керну в атмосферных и пластовых условиях для получения уравнения приведения к условиям, имитирующим пластовые, показан на рис. 6.23.

При анализе кернового материала в процессе подсчета запасов нефти и газа может выявиться такой факт, что петрофизические параметры для разных скважин данного месторождения были определены в разные годы, в различных лабораториях, на разном оборудовании и, возможно, с использованием различных методик и подходов. Поэтому очень важно, чтобы измерения, выполненные в различных лабораториях разными операторами не имели систематических различий. При обнаружении систематических расхождений в петрофизических

данных необходимо проанализировать причины расхождений, найти объяснение и отбраковать или откорректировать недостоверную информацию.

Пример обнаружения таких систематических различий приведен на рис. 6.24. При сопоставлении интервального времени в атмосферных и пластовых условиях были выявлены систематические различия в уравнениях связи между этими параметрами лаборатории *А* (розовые точки) и *Б* (синие точки). При сопоставлении данных $\Delta T_{\text{пласт}}$ с акустическими параметрами по ГИС установлено, что данные лаборатории *Б* значительно лучше соответствуют данным скважинных измерений, поэтому данные лаборатории *А* были забракованы.

Остановимся на некоторых методах деления пород на различные классы, позволяющих повысить достоверность интерпретации данных ГИС на основе связей типа «керн – керн».

При наличии в разрезе коллекторов различного типа, с помощью петрофизических данных производится уточнение индивидуальных связей «керн – керн» по типам коллекторов. На рис. 6.25 приведен пример установления индивидуальных связей $K_{\text{пр}} = f(K_{\text{п}})$ для образцов с различным типом пустотного пространства.

Уточнение индивидуальных петрофизических связей для различных типов пород бывает затруднительно при несоблюдении комплексности петрофизических исследований. В примере, приведенном на рис. 6.26, установление связей с учетом литотипов невозможно. Это связано с тем, что в достаточно неоднородном карбонатном разрезе шлифы и образцы были отобраны с разных глубин. Хотя каждому образцу при анализе и была присвоена литология ближайшего шлифа, установить связи с учетом литотипов не удалось.

Различные петрофизические связи могут устанавливаться и для пород с различным минеральным составом. В примере, приведенном на рис. 6.27, установлены разные соотношения $P_{\text{п}} = f(K_{\text{п}})$ при различном содержании кальцита. Стоит отметить, что использование цветовых градаций при представлении данных на кросс-плотах позволяет оценить влияние третьего параметра (в данном случае, содержание кальцита).

При построении гидродинамических моделей месторождений важно знать анизотропию свойств пластов. Карбонаты, как правило, сильно изменчивы по свойствам. Учет анизотропии свойств повышает качество создававаемых гидродинамических моделей. На рис. 6.28 приведен пример изучения анизотропии пород путем сопоставления вертикальной и горизонтальной проницаемости по данным исследований керна.

В ряде случаев достоверность петрофизических связей можно повысить при анализе вертикального распределения свойств в едином гидродинамически связанном объекте. В приведенном на рис. 6.29 примере за счет проведения дополнительной стратиграфической границы и разбиения объекта на две пачки повышена достоверность определения проницаемости. Кроме того, для верхней и нижней пачки установлены различные граничные значения пористости.

Одной из важнейших задач, стоящих перед анализом петрофизических данных, является обоснование граничных значений, используемых при обработке и интерпретации ГИС. В качестве примера можно рассмотреть обоснование $K_{\text{п гр}}$.

Для обоснования граничного значения пористости существуют следующие способы:

– статистическое обоснование;

– обоснование граничных значений $K_{\text{п}}$ на основе расчета динамической пористости.

Статистический способ обоснования граничных значений реализуется путем построения интегральных распределений (кумулят) пористости или какого-либо другого параметра для двух подвыборок – коллекторов и неколлекторов (рис. 6.30). Критерием для разделения подвыборок служит граничное значение проницаемости, которое, при отстутствии дополнительной информации, можно принимать равным 1 мД. Граничное значение пористости при статистическом способе обоснования получается в точке пересечения кумулят. В приведенном (см. рис. 6.30) примере принятое граничное значение пористости составляет 5 %. Распределения рекомендуется накапливать по количеству образцов раздельно для коллекторов и неколлекторов без нормализации подвыборок на 100 %. Граничное значение, получаемое по кумулятивным кривым, сильно зависит от объема выборок. Объем выборки коллекторов, как правило, меньше, чем объем неколлекторов. В случае неравенства выборок при нормализации количества образцов на 100 % можно исказить граничное значение $K_{п}$.

Альтернативой статистическому способу обоснования $K_{п\ гр}$ является использование сопоставления открытой и динамической пористости. Динамическая пористость рассчитывается по формуле [311]

$$K_{п\ дин} = K_{п\ откр}(1 - K_{во} - K_{но}),$$

$K_{п\ дин} = 0$ соответствует пределу коллектора.

Пример обоснования $K_{п\ гр}$ этим способом приведен на рис. 6.31. В данном примере $K_{п\ гр}$ составляет 3 %.

На основе динамической пористости можно обосновать и граничное значение проницаемости исходя из условия $K_{п\ дин} = 0$ соответствует пределу коллектора (рис. 6.32).

Связи «керн – ГИС»

Связи «керн – ГИС», устанавливаемые и уточняемые при подсчете запасов (набор может варьировать в зависимости от разреза и имеющихся данных): $\alpha_{ПС} = (K_{п\ керн})$; $\alpha_{ПС} = f(C_{гл\ керн})$; $\Delta I_{ГК}$ (двойной разностный параметр ГК) $= f(C_{гл\ керн})$; $\Delta T_{ГИС} = f(K_{п\ керн})$; $\alpha_{ПС} = f(K_{п\ керн})$; $\alpha_{ПС} = f(K_{ов\ керн})$.

Важным условием построения связей типа «керн–ГИС» является надежная привязка керна к ГИС.

Контроль качества данных ГИС по керну

Данные привязанного керна могут быть использованы для контроля качества данных ГИС. В приведенном на рис. 6.33 примере разрез представлен чистыми известняками. Как известно, значения водородосодержания при нейтронном каротаже калибруются по чистым известнякам. В данном примере исходные значения водородосодержания (W) не соответствовали пористости по керну. Путем сопоставления данных W и $K_{п\ керн}$ было установлено уравнение корректировки и проведена коррекция водородосодержания.

Контроль качества данных ГИС по керну возможен и для АК, ГГК. При этом следует не забывать, что данные измерения плотности и интервального времени на керне следует привести к пластовым условиям.

СПОСОБЫ КОНТРОЛЯ ДОСТОВЕРНОСТИ ИНТЕРПРЕТАЦИИ ДАННЫХ ГИС ПО КЕРНУ

Контроль достоверности интерпретации данных ГИС по керну может осуществляться следующими способами:

Таблица VI.2

Способы контроля достоверности результатов интерпретации по керновым данным

№ п/п	Параметр, определяемый по ГИС	Способ контроля на основе керновых данных
1	Пористость	$K_п$ по керну ($K_п$ методом жидкостенасыщения на стандартных образцах или кусочках породы)
2	Проницаемость	1. $K_{пр}$ на стандартных и больших образцах керна. 2. $K_{пр}$ на полноразмерном керне (профильные замеры)
3	Нефтеводонасыщенность	1. В зонах предельного насыщения водонасыщенность по ГИС должна быть близка к остаточной водонасыщенности по данным капилляриметрии или центрифугирования. 2. При бурении скважин и отборе керна на РНО, ИБР и герметизации образцов возможно сравнение $K_н$ по ГИС и $K_н$ по керну
4	Минеральный состав/глинистость	1. Данные определения минерального состава/глинистости рентгеноструктурным методом. 2. Данные по гранулометрии и карбонатности

– Сопоставление параметров по ГИС и керну на кросс-плоте. Керн должен быть привязан. Пример контроля достоверности определения $K_п$ по ГИС с помощью сопоставления с $K_п$ по керну на кросс-плоте приведен на рис. 6.34.

– Сопоставление распределений параметров по ГИС и керну. При этом точная привязка керна не обязательна. Пример контроля достоверности определения $K_п$ по ГИС с помощью сопоставления распределений приведен на рис. 6.35.

– Визуальное сопоставление параметров на планшете (рис. 6.36). Керн должен быть привязан.

При сопоставлении результатов попластовой интерпретации данных ГИС производится усреднение значений по керну в интервалах выделенных пропластков.

При анализе достоверности интерпретации следует учитывать представительность данных керна. Так, формы распределений параметров по керну и ГИС могут не совпадать из-за особенностей выноса керна и отбора образцов на анализ. В примере, приведенном на рис. 6.35, формы распределений не совпадают из-за пониженного выноса керна из интервалов хороших коллекторов. В табл. VI.2 приведены некоторые способы контроля достоверности результатов интерпретации по керновым данным.

Для увеличения достоверности определяемых параметров крайне важно производить комплексный контроль качества информации на всех этапах. Значение петрофизических данных при подсчете запасов трудно переоценить.

§ 3. МОНИТОРИНГ ПЕТРОФИЗИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ. ПРОГРАММА ИССЛЕДОВАНИЯ КЕРНОВОГО МАТЕРИАЛА

В настоящее время многими нефтяными компаниями осуществляется мониторинг петрофизических исследований особенно в регионах, где проводятся

геолого-разведочные работы. Термин «мониторинг» активно применяется как в экономике, так и в геологии, разработке.

Мониторинг (от лат. monitor – напоминающий, надзирающий) – это непрерывное наблюдение за объектом, анализ его деятельности; это составная часть управления. Мониторинг системы – это наблюдение, оценка, прогноз состояния системы в связи с развитием системы (или изменением в системе).

Основные цели мониторинга:

1) получить своевременную и достоверную информацию о состоянии системы;

2) выявить причины изменения в системе и оценить последствия этих изменений;

3) определить меры по исправлению негативных ситуаций до того, как будет нанесен ущерб.

Другими словами, цели мониторинга – это наблюдение, диагностика и раннее предупреждение.

Таким образом, мониторинг – это:

1) особый вид управления системой;

2) особый метод приращения знаний о противоречиях и внутренней логике развития системы;

3) фактор снижения риска при изменениях в системе.

В любой системе есть некоторые граничные значения (или граничные состояния), за пределами которых какое-либо событие наступает лавинообразно (необратимо), т.е. после этого события невозможно систему вернуть в прежнее состояние. Следовательно, результаты происходящих событий в системе предсказуемы и обратимы, если события происходят в пределах граничных состояний, т.е. смысл мониторинга – получить данные о пороговых значениях системы. Или, другими словами, мониторинг – это отслеживание процесса, выявление точки перелома событий в системе.

Чтобы эффективно выполнять функции управления в системе, необходимо организовать постоянный мониторинг как состояния системы, так и тенденций развития стратегической деятельности системы. Причем мониторинг имеет две составляющие, которые взаимосвязаны между собой: одна реализует интересы различных подразделений системы (инструмент управления), а другая – организует все уровни и субъекты управления системы.

Поэтому мониторинг требует привлечения различных специалистов к принятию управленческих решений как оперативных, так и стратегических.

В систему мониторинга входят следующие процедуры:

1) выделение объекта наблюдения;

2) обследование выделенного объекта наблюдения;

3) составление информационной модели для объекта наблюдения;

4) планирование измерений;

5) оценка состояния объекта наблюдения и идентификация его информационной модели;

6) прогнозирование изменения состояния объекта наблюдения;

7) представление информации в удобной для использования форме и доведение ее до потребителя.

Эффективность мониторинга в системе заключается в следующем:

– применение единого методологического подхода всех подразделений;

– выбор типовых индикаторов развития системы и определение пороговых значений;

– создание базы данных, которая должна показывать накопление и анализ поступающей информации, ее переработку и формирование пороговых значений управленческих решений;

– ориентация всех подразделений на решение общей задачи для системы.

Таким образом, эффективная организация мониторинга в системе требует реализации комплекса мероприятий: информационных; научно-методических; нормативно-правовых; организационных; финансово-экономических.

В любой системе мониторинг осуществляется на трех уровнях:

– глобальном (или федеральном, т.е. уровень государственных интересов);

– региональном (уровень нефтяной компании, нефтяного района);

– локальном (уровень петрофизической службы).

На любом уровне ставятся свои цели и решаются свои задачи, позволяющие решить общую проблему системы. Уровень системы определяют, исходя из основной задачи. Если это обеспечение эффективности разведочного бурения, то в качестве подсистем могут, например, выступить:

– геологическое обоснование бурения разведочных скважин, в процессе которого производится оптимальный отбор кернового материала;

– оперативный анализ основных коллекторских свойств пород, необходимый для уточнения интервалов перфорации перспективных горизонтов;

– комплекс геофизических исследований скважин;

– анализ и сопоставление всей имеющейся информации с целью решения основного вопроса об эффективности разведочного бурения данной площади.

Поскольку данная работа посвящена проблемам петрофизической службы, то рассмотрен будет только локальный уровень мониторинга.

Анализ состояния и функционирования петрофизических служб показывает, что обсуждать тему мониторинга петрофизических исследований в настоящее время крайне затруднительно. Термин «мониторинг» насыщен определенными теоретическими знаниями и практическими рекомендациями для многих прикладных экономических дисциплин (например, для экономики регионов: мониторинг социально-экономического развития региона). Однако в применении к геологии термин «мониторинг» только начинает употребляться, в основном с целью анализа состояния системы на региональном уровне, а в разработке, фактически не используя сам термин, пользуются инструментарием мониторинга, отслеживая процесс разработки на постоянно действующей модели месторождения.

Поэтому, используя наработки различных прикладных дисциплин рассмотрим, что входит в мониторинговые процедуры петрофизики на локальном уровне.

1. *Выделение конкретного объекта наблюдения* (площадь, скважина, возраст отложений, горизонт, свита, пласты).

2. *Обследование выделенного объекта наблюдения.*

В задачи обследования входит изучение состояния и полноты первичной геологической и геофизической информации (дела скважин, каротажный материал), условий вскрытия предполагаемых продуктивных горизонтов (параметры бурового раствора, давление на забое и на устье скважины, расчеты горного давления в связи с прогнозом АВПД и пр.); условия отбора кернового материала, точность «привязки» керна, сохранность начальной водонефтенасыщенности, условия транспортировки и доставки керна в соответствующие петрофизические службы и т.д.

3. *Составление информационной модели для объекта наблюдений.*

Для составления информационной модели петрофизических исследований

проводят сбор материалов: геологических, геофизических, петрофизических, технологических, а именно:

– данные стандартных и специальных литолого-петрографических и петрофизических исследований;
– результаты опытно-методических исследований;
– данные о геолого-стратиграфическом разрезе;
– результаты испытаний;
– материалы ГИС.

4. *Планирование измерений.*

В зависимости от качества и количества кернового материала, от технической оснащенности петрофизической лаборатории, а также от исследовательских проблем, сформулированных заказчиком, составляется конкретный рабочий план определительских и опытно-методических работ, порядок их проведения, сроки выполнения, календарное время для получения экспресс-информации об основных коллекторских свойствах пород, ответственные исполнители.

В программе должны быть конкретизированы:

– объемы определительских работ при проведении стандартных и специальных литолого-петрографических и петрофизических исследований;
– объем опытно-методических и научно-исследовательских работ (в зависимости от необходимости петрофизического обеспечения различных служб: геологической, геофизической, разработки или бурения);
– цена исследования единицы измерения и стоимость всех видов исследования.

Условием, обеспечивающим устойчивое развитие петрофизической службы, является наращивание объема проведения научно-исследовательских работ.

В качестве примера в табл. VI.3 приведена программа исследования кернового материала для месторождения Северо-Кавказской нефтегазоносной про-

Таблица VI.3

Программа исследования кернового материала на примере месторождения Северо-Кавказской нефтегазоносной провинции

Виды исследований	Объем работ (число образцов, шт.)	Пояснения
I. Литолого-петрографические исследования		
1. Приемка и систематизация керна	171 м	Отмывка керна, подготовка к исследованиям
2. Рентгеновская (или ультразвуковая) томография на полноразмерном керне	171 м	Качественная и количественная оценка структуры породы
3. Продольная распиловка керна (d = 100 мм)	171 м	Подготовка керна к измерению проницаемости, акустических свойств, фотографированию и литологическому описанию
4. Профильные измерения на полноразмерном керне:		
ГК-спектрометрия	171 м	Привязка интервалов долбления керна
плотностные свойства	171 м	
профиль проницаемости с шагом 5 см (10 см)	171 м	
акустические свойства	171 м	

Продолжение табл. VI.3

Виды исследований	Объем работ (число образцов, шт.)	Пояснения	
5. Фотографирование:			
в дневном свете (171 м/5 м = 35 снимков)	171 м	Качественная оценка нефтенасыщения разреза	
в ультрафиолетовом свете (171 м/5 м = 35 снимков)	171 м		
6. Макролитологическое описание керна, литофациальный анализ	171 м	Выделение литотипов	
7. Привязка результатов профильных измерений к диаграммам ГИС	171 м	Построение планшетов – сопоставление петрофизических профильных измерений и данных ГИС	
8. Приемка, отмывка проб шлама	619	(Количество проб было указано заказчиком)	
9. Литологическое описание шлама (полное)	619		
10. Выбуривание стандартных цилиндрических образцов	458	J_{1+2} – 128 обр., K_1 – 150 обр., K_2 – 180 обр. (разрез однородный) – согласно стандарту РД 39-0147-716-505–85	
11. Изготовление шлифа (с торца стандартного цилиндра) с покровным стеклом	342	Минимально 2 шл./1 п.м для терригенного и однородного карбонатного разрезов	
12. Петрографическое описание и фотографирование шлифов	342		
13. Анализ структуры пустотного пространства по пропитанным шлифам	342		
14. Гранулометрический состав ситовым методом	60	Фракционный состав породы (Для объектов J_{1+2} и K_1)	
15. Гранулометрический состав лазерно-дисперсионным методом	100	Фракционный состав породы (Для объектов J_{1+2} и K_1)	
16. Рентгенофлюоресцентный анализ	60	Элементный состав породы (Для объектов J_{1+2} и K_1)	В данном случае комплекс исследований по элементному, минеральному и фракционному составу в сочетании с ГК-спектрометрией, литофациальным анализом и анализом ФЕС заказан для петрофизического обеспечения СО-каротажа
17. Рентгеноструктурный анализ всего образца (без разделения на фракции)	80	Минеральный состав породы (Для объектов J_{1+2} и K_1)	
18. Рентгеноструктурный анализ глинистых минералов из образца (без разделения на фракции)	80	Минеральный состав глинистых пород из образца (Для объектов J_{1+2} и K_1)	
19. Растровая электронная микроскопия	90	Съемка и описание пустотного пространства и его структуры (Для объектов J_{1+2}, K_1 и K_2)	
20. Биостратиграфические исследования	40	Для объекта J_{1+2} с целью уточнения стратиграфической принадлежности (указано заказчиком)	
21. Палеонтологические исследования	40		
22. Спорово-пыльцевой анализ	40		
23. Карбонатность общая (газоволюметрическим методом)	458	Для объектов J_{1+2}, K_1 и K_2	В данном случае заказаны три способа определения карбонатности для уточнения содержания известняка, доломита и сидерита в породе
24. Химический анализ карбонатов	60	Для объектов K_1 и K_2	

Продолжение табл. VI.3

Виды исследований	Объем работ (число образцов, шт.)	Пояснения
25. Количественный термовесовой анализ карбонатности пород (дериватография)	60	Для объектов K_1 и K_2
26. Количественный термовесовой анализ водородосодержания пород (дериватография)	60	Для объектов J_{1+2}, и K_1 (Проводится в комплексе с исследованиями по ГК-спектрометрии и определению минерального, элементного и фракционного состава)
II. Стандартные петрофизические исследования		
27. Экстрагирование образцов	458	Измерения согласно ГОСТ СССР 264 500–85
28. Плотностные и фильтрационно-емкостные свойства:		
28.1. Плотность:		
минералогическая пикнометрическим методом	90	Для объектов J_{1+2}, K_1 и K_2 Согласно РД 39-0147-716-505–85 минимальная коллекция керна для исследований составляет 30 образцов
объемная	458	Измерения согласно ОСТ 39-181-85
28.2. Пористость:		
открытая (в атмосферных условиях)	458	Измерения согласно ОСТ 39-181-85
открытая (в пластовых условиях)	90	Для объектов J_{1+2}, K_1 и K_2
28.3. Проницаемость:		
абсолютная для газа (в атмосферных условиях)	458	Измерения согласно ОСТ 39-161–83
абсолютная для жидкости (в пластовых условиях)	90	Для объектов J_{1+2}, K_1 и K_2
эффективная	250	Оценка проницаемости с учетом остаточной водонасыщенности (Для объектов J_{1+2}, K_1 и K_2)
28.4. Нефтеводонасыщенность начальная (дистилляционно-экстракционным методом):	90	Предварительная подготовка – консервация образцов керна на скважине методом парафинирования (Для объектов J_{1+2}, K_1 и K_2)
остаточная водонасыщенность методом центрифугирования	458	Измерения согласно ОСТ 39-161–83. Для объектов J_{1+2}, K_1 и K_2
остаточная водонасыщенность и структура пустотного пространства методом капилляриметрии (в 7 точках)	45	Измерения согласно ОСТ 39-161–83 (Для объектов J_{1+2}, K_1 и K_2)
29. Электрические свойства:		
удельное электрическое сопротивление водонасыщенного образца	458	Для объектов J_{1+2}, K_1 и K_2
удельное электрическое сопротивление образца после центрифугирования	458	Для объектов J_{1+2}, K_1 и K_2
удельное электрическое сопротивление (в пластовых условиях)	90	Для объектов J_{1+2}, K_1 и K_2
30. Акустические свойства:		
скорость продольных волн	458	Для объектов J_{1+2}, K_1 и K_2
скорость продольных волн (в пластовых условиях)	90	Для объектов J_{1+2}, K_1 и K_2
скорость поперечных волн (в пластовых условиях)	90	Для объектов J_{1+2}, K_1 и K_2
31. Радиоактивные свойства:		
гамма-спектроскопия (включая Th, U, K)	60	Проводится в комплексе с дериватографией (Для объектов J_{1+2} и K_1)

Продолжение табл. VI.3

Виды исследований	Объем работ (число образцов, шт.)	Пояснения	
III. Специальные петрофизические исследования			
32. Емкость катионного обмена 33. Окислительно-восстановительный потенциал 34. Адсорбционно-диффузионный потенциал	60 60 60	Комплекс исследований (для объектов J_{1+2} и K_1)	Исследования свойств твердой поверхности проводятся в комплексе
35. Смачиваемость (методом Амотта) 36. Коэффициент гидрофобности методом адсорбции 37. Удельная поверхность методом адсорбции 38. ЯМР ($K_п$, $K_{п\ эф}$, $K_{п\ кав}$, распределение пор по размерам, $K_в$, $K_{ов}$, $K_{пр}$)	90 90 90 90	Комплекс исследований (для объектов J_{1+2}, K_1 и K_2)	
IV. Физико-механические свойства пород			
39. Деформационно-прочностные и упругие свойства (в пластовых условиях): – динамическим методом – статическим методом	 45 45	Для объектов J_{1+2}, K_1 и K_2	В данном случае заказаны 2 метода для сопоставления данных по керну (стандартно заказывают определение упругих коэффициентов по акустике)
40. Определение предела прочности породы на сжатие	45	Для объектов J_{1+2}, K_1 и K_2	В данном случае упругие и прочностные свойства заказаны для петрофизического обеспечения ГРП
41. Определение предела прочности породы на растяжение	45	Для объектов J_{1+2}, K_1 и K_2	
V. Исследования нефтеизвлечения и нефтеотдачи пород			
42. Определение относительных проницаемостей	45	Измерения согласно ОСТ 39-235-89 (Для объектов J_{1+2}, K_1 и K_2)	Стандартные исследования по нефтеотдаче
43. Определение коэффициентов вытеснения нефти водой	45	Помимо $K_{выт}$ проводится определение первоначальной нефтенасыщенности методом вытеснения. (Для объектов J_{1+2}, K_1 и K_2)	
44. Определение коэффициента восстановления проницаемости	45	Изучение воздействия кислоты на породу с целью повышения нефтеотдачи (Для объектов J_{1+2}, K_1 и K_2)	Специальные исследования по нефтеизвлечению
45. Определение влияния состава бурового раствора на проницаемость пород в пластовых условиях	45	Оценка влияния водной основы бурового раствора и раствора для глушения скважин на проницаемость пород (Для объектов J_{1+2}, K_1 и K_2)	

Продолжение табл. VI.3

Виды исследований	Объем работ (число образцов, шт.)	Пояснения
VI. Геохимические исследования керна		
46. Люминесцентно-битуминологический анализ керна	458	Позволяет установить нефтенасыщенность разреза (Для объектов J_{1+2}, K_1 и K_2)
47. Определение $C_{орг}$ в керне	180	Распределение органического вещества в исследуемых породах (Для объектов J_{1+2}, K_1 и K_2)
48. Пиролиз керна (Rock-EVAL)	45	Основная информация об органическом веществе: тип керогена, генерационный потенциал и т.д. (Для объектов J_{1+2}, K_1 и K_2)
49. Молекулярный анализ экстрактов из керна методом газожидкостной хроматографии	45	Результаты позволяют прогнозировать и уточнять участки нефтенакопления в разрезе скважины (Для объектов J_{1+2}, K_1 и K_2)
50. Анализ биомаркеров в экстрактах из керна	45	Определение индивидуального состава высококипящих полициклических углеводородов, коэффициентов зрелости органического вещества и палеогеографических условий его накопления в осадочных породах (Для объектов J_{1+2}, K_1 и K_2)
VII. Физико-химический анализ пластовых флюидов и газа		
51. Физико-химический анализ: газа (методом хромотографии) нефти/конденсата (глубинная проба, PVT-исследования) воды 52. Микрокомпонентный состав: газа, нефти/конденсата и воды 53. Физико-химический анализ фильтрата бурового раствора 54. Анализ молекулярного состава бензиновых фракций 55. Молекулярный анализ средних фракций методом газожидкостной хроматографии 56. Молекулярный анализ индивидуального состава полициклических углеводородов методом хромато-масс-спектрометрии		В данной книге не рассматриваются физико-химические свойства пластовых флюидов и газа, поэтому раздел VII «физико-химический анализ пластовых флюидов и газов» в «Программе исследований» указан, но по количеству проводимых определений подробно не расписан

Примечание. Изучались три объекта исследования: 2 терригенных – 51 м (нижнесреднеюрский J_{1+2})+60 м (нижнемеловой K_1) и 1 карбонатный – 60 м (верхнемеловой K_2); при бурении использовался буровой раствор на водной основе.

винции. В представленной программе согласно РД 39-0147-716-505-85 для проведения стандартного комплекса петрофизических исследований указано соответствующее количество образцов на 1 погонный метр геологического разреза (терригенного или карбонатного), а при проведении специальных и опытно-методических исследований минимальная коллекция керна в данном случае составляет 30 образцов. По 15 образцов на 1 геологический объект запланировано для определения переходных коэффициентов при построении взаимозависимостей типа «параметр, измеренный в атмосферных условиях, и параметр, измеренный в пластовых условиях», и для получения количественного подтверждения параметрам, определенным экспресс-методами (например, сопоставляются значения остаточной водонасыщенности, полученные экспресс-методом, цен-

трифугирования, и «времяёмким», но более точным, методом капилляриметрии; или проведение валовых определений карбонатности пород осуществляется газоволюметрическим методом, а уточнение/подтверждение получаемых результатов проводится, например, методом химического анализа).

Таким образом, в каждом конкретном случае при составлении программы исследования кернового материала необходимо учитывать требования по обеспечению проведения стандартного комплекса петрофизических исследований, а также потребности в проведении специальных и опытно-методических исследований в объеме, достаточном для анализа измеренных параметров.

5. *Оценка состояния объекта наблюдения и идентификация его информационной модели.*

После проведения петрофизических исследований на выбранном объекте проводится сопоставление полученных данных с существующей информационной моделью, построенной на основании данных о геолого-стратиграфическом разрезе, материалах интерпретации ГИС, результатов испытаний.

6. *Прогнозирование изменения состояния объекта наблюдения.*

Петрофизические исследования горных пород объекта наблюдения позволяют прогнозировать возможные изменения состояния системы в процессе, например, интенсификации пласта при обработке горячим паром или кислотой, проведении гидроразрыва пласта и т.д.

7. *Представление информации в удобной для использования форме и доведения ее до потребителя.*

Доведение полученной информации до потребителя производится по форме, удобной для потребителя, и заранее обусловливается в договорных документах.

Целями мониторинга петрофизических исследований на локальном уровне являются:

– предоставление своевременной и достоверной петрофизической информации всем заинтересованным подразделениям;

– оперативный анализ получаемых петрофизических данных, сопоставление их с данными ГИС, т.е. диагностирование ситуации для предотвращения отсутствия или недостаточности информации для разных направлений нефтегазовой промышленности;

– обоснование проведения специальных лабораторных исследований (или получение дополнительных знаний) для решения возникающих проблем.

Пороговыми значениями для системы «петрофизическая служба», т.е. значениями, определяющими способность функционирования системы, являются:

– несвоевременное предоставление информации;

– отсутствие оперативного анализа получаемой информации;

– некомпетентность кадров, недостаточно высокая ответственность исполнителей;

– отсутствие систематического материально-технического снабжения;

– отсутствие экстремальных ситуаций (несчастных случаев, нарушений техники безопасности и т.д.).

Востребованность петрофизических исследований обеспечивается не только реальными потребностями той или иной геолого-геофизической или технической службы в петрофизической информации, но и безусловным доверием к этой информации, как к качественно выполненной работе.

В свою очередь, качество выполненных определительских работ зависит от единого и общепризнанного методического подхода, обеспечиваемого использованием методических стандартов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Абдулвагабов А.И.* О режимах движения жидкостей и газов в пористой среде//Изв. вузов. Сер. Нефть и газ. – 1961. – № 2.

2. *Абдуллин Р.А., Питкевич В.Т., Сонич В.П., Касов А.С.* Исследование влияния глинистых минералов на изменение водопроницаемости пород-коллекторов Самотлорского месторождения//Геология и разработка нефтяных месторождений Западной Сибири. – Тюмень: Тр. Гипротюменьнефтегаз. – 1973. – Вып. 35.

3. *Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П.* Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. – М.: Химия, 1975. – 384 с.

4. *Авчян Г.М.* Физические свойства осадочных пород при высоких давлениях и температурах. – М.: Недра, 1972.

5. *Адамов Т.А.* Двучленная формула сопротивления пористых сред//Вопросы добычи, транспорта и переработки природных газов: Труды ВНИИГАЗа. – М.: Гостоптехиздат, 1951.

6. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. – М.: Мир, 1979. – 568 с.

7. *Александров Б.Л.* Электропроводность глин и глинистых пород//Повышение эффективности изучения скважин геофизическими методами. – Уфа. – 1980. – Вып. 10. – С. 57–69.

8. *Алексеев О.Л., Бойко Ю.П., Овчаренко Ф.Д., Шилов В.Н., Чубирка Л.А.* Электроосмос и некоторые свойства граничных слоев связанной воды// Коллоидный журнал. – 1988. – Т. L. – № 2. – С. 211–216.

9. *Амикс Д.Ж., Басс Д., Уайтинг Р.* Физика нефтяного пласта. – М.: Гостоптехиздат, 1962.

10. *Амирханов Х.И., Гайдаров Г.М., Курбанов М.К.* Закономерность изменения фильтрационных свойств природных систем в зависимости от глубины//ДАН СССР. – 1986. – Т. 287. – № 1. – С. 194–198.

11. *Ананьев В.П., Потапов А.Д.* Основы геологии, минералогии и петрографии: Учеб. для вузов. – М.: 2005. – 398 с.

12. *Ананян А.А.* О значении короткодействующих сил при кристаллизации воды в тонкодисперсных горных породах//Связанная вода в дисперсных системах. – М.: МГУ. – 1972. – Вып. 2. – С. 175–179.

13. *Анисимов М.А., Танкаев Р.У., Богданович Н.Н., Вольницкая Е.П., Дмитриевский С.А.* Плавление льда в пористой среде//Изв. вузов. Сер. Нефть и газ. – 1984. – № 10. – С. 83–88.

14. *Антонов Д.А.* Экспериментальное определение коэффициента сжимаемости песчаника// Тр. УфНИИ. – Уфа: Гостоптехиздат. – 1957. – Вып. 2.

15. *Антонов Д.А., Березин В.М.* Новый метод определения содержания остаточной воды в образцах горных пород//Тр. УфНИИ. – Уфа: Гостоптехиздат. – 1957. – Вып. 2.

16. *Антонченко В.Я.* Микроскопическая теория воды в порах мембран. – Киев: Наукова думка, 1983. – 160 с.

17. *Аппаратура* и методика для проведения ультразвукового лазерного сканирования образцов горных пород//Геоакустические методы поисков и разведки месторождений полезных ископаемых. – М.: 1987. – С. 10–15.

18. *Аринушкина Е.В.* Руководство по химическому анализу почв. – М.: МГУ, 1970.

19. *Афанасьев В.С., Александров Б.Л., Итенберг С.С.* Исследование влияния некоторых факторов на скорость распространения продольной акустической волны в осадочных породах//Изв. вузов. Нефть и газ. – 1977. – № 1. – С. 13–17.

20. *Ахметов А.А., Поздняков А.А.* Лабораторное и математическое моделирование гидроразрыва пласта. – М.: Изв. ВУЗов. Сер. Нефть и газ. – 1999. – № 2. – С. 43–49.

21. *Аширов К.Б., Борисов Б.Ф., Травкин В.М., Альтов А.В.* Экстрагирование нефте- и битумосодержащих образцов керна центрифугированием//Нефтегазовая геология и геофизика. – М.: ВНИИОЭНГ. – 1975. – № 5. – С. 25–28.

22. *Аширов К.Б., Дахнов В.Н., Вендельштейн Б.Ю. и др.* Факторы, искажающие результаты определения пористости, проницаемости, нефте- и водонасыщенности при промыслово-геофизических исследованиях//Усовершенствование методов изучения месторождений с целью увеличения нефтегазоотдачи пластов. – М.: Недра. – 1982. – 108 с.

23. *Бабалян Г.А.* Вопросы механизма нефтеотдачи. – Баку: Азнефтеиздат, 1956. – 254 с.

24. *Бабалян Г.А., Кравченко И.И., Мархасин И.Л.* Физико-химические основы применения поверхностно-активных веществ при разработке нефтяных месторождений. – М.: Гостоптехиздат, 1963.

25. *Бабалян Г.А., Рзабеков З.Ф., Баженова Э.Ф., Мовсесян С.Г.* К вопросу затухания фильтрации нефтей//Вопросы технологии добычи нефти/Тр. АзНИИ. – М.: Гостоптехиздат. – 1956. – Вып. 3.

26. *Багов М.С., Цой В.И.* Экспериментальное определение коэффициента сжимаемости известняков//Бурение скважин и добыча нефти/Тр. ГрозНИИ. – М.: Гостоптехиздат. – 1962. – Вып. XIII.

27. *Багов М.С., Цой. В.И.* К определению динамической полезной емкости и содержания остаточной воды в образцах горных пород методом вытеснения жидкости газом//Разработка нефтяных месторождений/Тр. ГрозНИИ. – М.: Гостоптехиздат. – 1965. – Вып. XIX.

28. *Баренблатт Г.И., Крылов А.П.* Об упруго-пластическом режиме фильтрации//Изв. АН СССР, ОТН. – 1955. – № 2.

29. *Бахтиаров А.В.* Рентгеноспектральный флюоресцентный анализ в геологии и геохимии. – Л.: Недра, 1985. – 144 с.

30. *Березин В.М.* Адсорбция асфальтенов продуктивными породами нефтяных месторождений//Нефтепромысловое дело. – 1979. – Вып. 5.

31. *Берлин А.В., Миронычев В.Г., Васильев В.Г., Зубов Н.В. и др.* Учет неньютоновских свойств нефти при гидродинамическом моделировании//Разработка и эксплуатация нефтяных месторождений. – 2004. – № 12. – С. 46–49.

32. *Берлин С.Г., Звягин Б.Б.* Исследование обменной способности глин//Методическое руководство по петрографо-минералогическому изучению глин/Тр. ВСЕГЕИ. – 1957. – С. 307–325.

33. *Блинов С.А., Андреев В.Е.* Молекулярно-поверхностные явления в поровом пространстве и их влияние на коллекторские свойства нефтяных пластов//Геология нефтяных и газовых месторождений, их поиски и разведка. – Пермь, 1988. – С. 48–53.

34. *Блох А.М.* Структура воды и геологические процессы. – М.: Недра, 1976. – 592 с.

35. *Блох А.М., Симоненко В.Ф.* Измененность растворяющих свойств воды в поле поверхностных сил минеральных систем//Поверхностные силы в тонких пленках и устойчивость коллоидов. – М.: Наука, 1974.

36. *Блохин М.А., Швейцер И.Г.* Рентгеноспектральный справочник. – М.: Наука, 1982. – С. 376.

37. *Богданович Н.Н.* О методике определения остаточных водо- и нефтенасыщенностей сложных глинистых коллекторов//Известия Северо-Кавказского научного центра, ВШ. Сер. Естественные науки. – Ростов-на-Дону. – 1987. – № 4. – С. 96–100.

38. *Богданович Н.Н.* О связи показателя цементации с петрофизическими свойствами различных литотипов пород//ЭИ. Сер. Нефтегазовая геология и геофизика. – М.: ВНИИОЭНГ. – 1991. – Вып. 11. – С. 15–20.

39. *Богданович Н.Н.* Определение показателя смачиваемости углеводородосодержащих глинистых пород//Нефтяное хозяйство. – 1985. – № 7. – С. 29–32.

40. *Богданович Н.Н.* Определение эффективной пористости методом адсорбции (на примере сложных глинистых коллекторов нижнемайкопских отложений Восточного Предкавказья)//Породы-коллекторы и миграция нефти: Сб. трудов ИГиРГИ. – М., 1988.

41. *Богомолова А.Ф.* Капиллярометрический метод определения остаточной водонасыщенности неоднородных пластов//Петрофизика коллекторов нефти и газа/Труды МИНХ и ГП. – М.: Недра, 1975. – Вып. 115.

42. *Бокий Г.Д.* Кристаллохимические соображения о поведении воды в мерзлых глинистых грунтах//Вестник Московского Университета. Сер. Геология. – М.: МГУ. – 1961. – № 10. – С. 15–21.

43. *Бокий Г.Д.* Кристаллохимия. – М.: МГУ, 1960. – 358 с.

44. *Бокштейн Б.С.* Атомы блуждают по кристаллу. – М.: Наука, 1994. – 207 с.

45. *Бондаренко Б.В., Хайбуллин А.Ш.* Понятие системы в общей теории петрофизики//Проблемы структурного анализа в геофизике. – Минск: БелНИГРИ, 1978. – С. 15–23.

46. *Бондаренко Н.Ф.* Физика движения подземных вод. – Л.: Гидрометеоиздат, 1973. – 215 с.

47. *Бондаренко Н.Ф., Железный Б.В.* Исследование термодинамических и реологических свойств тонких смачивающих пленок//Связанная вода в дисперсных системах. – М.: МГУ. – 1980. – № 5. – С. 34–45.

48. *Бондаренко С.В., Тарасевич Р.И., Жукова А.И.* Распределение неорганических и органических обменных катионов в структуре слоистых силикатов//Адсорбция и адсорбенты. – Киев: Наукова думка. – 1978. – С. 80–87.

49. *Борисенко З.Г., Сосон М.Н.* Методика уточнения подсчетных параметров при переоценке запасов нефти. – М.: Недра, 1967.

50. *Ботнева Т.А.* Изменение изотопного состава углерода нефти при миграции//Труды ВНИГНИ. – 1975. – Вып. 178. – С. 271–275.

51. *Братунец А.Г., Еникеева Г.Р., Овчаренко Ф.Д. и др.* Протонная релаксация в водных дисперсиях каолинита//ДАН СССР. – 1977. – Т. 236. – № 3. – С. 649–652.

52. *Брилинг И.А.* Ионообменные свойства отечественных бентонитов//Связанная вода в дисперсных системах. – М.: МГУ. – 1972. – Вып. 2. – С. 32–42.

53. *Брилинг И.А.* Фильтрация в глинистых породах//Обзор. Сер. Гидрогеология и инженерная геология. – М.: ВИЭМС. – 1984. – 58 с.

54. *Бриндли Дж.* Ионный обмен в минералах глин//Процессы керамического производства. – М.: Иностранная литература, 1960.

55. *Бродский А.Л.* Определение удельной поверхности сцементированных горных пород по расчетным данным//Геология нефти и газа. – 1988. – № 4. – С. 59–61.

56. *Буков О.В., Питкевич В.Т.* Литолого-петрофизические исследования керна для обоснования эффективной нефтенасыщенности и уточнения фильтрационных характеристик пласта БС4-5 Приразломного месторождения//Пути реализации нефтегазового потенциала ХМАО, 4-я научно-практическая конференция; Под. ред. В.И. Карасева и др. – Ханты-Мансийск, 2001. – С. 283–292.

57. *Бурлаков И.А., Гудок Н.С.* Влияние температуры и общего давления на газопроницаемость горных пород//Газовое дело. – М.: ЦНИИТЭнефтегаз. – 1965. – № 4.

58. *Буряковский Л.А., Архарова И.М., Агамалиев Р.А.* Взаимосвязи между коллекторскими и поверхностно-активными свойствами пород продуктивной толщи Азербайджана//Изв. вузов. Сер. Нефть и газ. – 1987. – № 2. – С. 15–20.

59. *Вендельштейн Б.Ю.* Исследование разрезов нефтяных и газовых скважин методом собственных потенциалов. – М.: Недра, 1966. – 206 с.

60. *Вендельштейн Б.Ю.* К вопросу о природе диффузионно-адсорбционных потенциалов горных пород//Изв. вузов. Сер. Нефть и газ. – 1958. – № 1.

61. *Вендельштейн Б.Ю.* О связи между параметром пористости, коэффициентом поверхностной проводимости, диффузионно-адсорбционной активностью и адсорбционными свойствами терригенных пород. – Труды МИНХ и ГП., – М.: Гостоптехиздат. – 1960. – Вып. 31. – С. 16–30.

62. *Вендельштейн Б.Ю.* Об учете глинистости при определении пористости по данным метода сопротивлений//Прикладная геофизика. – 1962. – Вып. 32. – С. 132–141.

63. *Вендельштейн Б.Ю., Горбенко А.С.* Удельное сопротивление глинистых песчаников//Губкинские чтения (к 100-летию со дня рождения). – М.: Недра, 1972. – С. 376–385.

64. *Вендельштейн Б.Ю., Кудрявцев В.С.* Связь удельного сопротивления с диффузионно-адсорбционной активностью известняков верхнего мела Крыма//Геофизические методы исследования скважин/Труды МИНХ и ГП. – М.: Недра. – 1966. – Вып. 56. – С. 51.

65. *Вендельштейн Б.Ю., Манчева Н.В., Петерсилье В.И.* Комплексная интерпретация диаграмм потенциалов собственной поляризации и естественной радиоактивности// Петрофизика и промысловая геофизика/Труды МИНХ и ГП. – М.: Недра, 1969. – Вып. 89. – С. 72–78.

66. *Вендельштейн Б.Ю., Поспелов В.В.* Использование моделей горной породы при изучении нефтегазоносных коллекторов геофизическими методами//Математические методы в геологии. – Саратов: Изд-во Саратовского университета. – 1979. – Вып. 2. – С. 106–130.

67. *Вендельштейн Б.Ю., Резванов Р.А.* Геофизические методы определения параметров нефтегазовых коллекторов (при подсчете запасов и проектировании разработки месторождений). – М.: Недра, 1978. – 318 с.

68. *Вендельштейн Б.Ю., Углов М.Д.* Критерии выделения коллектора по диаграммам потенциалов собственной поляризации в терригенном разрезе//Петрофизика коллекторов нефти и газа/Труды МИНХ и ГП. – М.: Недра. – 1975. – Вып. 115. – С. 199–208.

69. *Вендельштейн Б.Ю., Фельдман И.И.* Состояние и перспективы развития геофизических исследований скважин//Итоги науки и техники. Физика Земли. – 1975. – Том 2. – С. 45–110.

70. *Вендельштейн Б.Ю., Царева Н.В.* О критериях выделения коллектора по данным промысловой геофизики//Изв. вузов. Сер. Нефть и газ. – 1969. –№ 6. – С. 5–8.

71. *Вендельштейн Б.Ю., Элланский М.М.* Влияние адсорбционных свойств породы на зависимость относительного сопротивления от коэффициента пористости//Прикладная геофизика. – 1964. – Вып. 40. – С. 181–193.

72. *Викулова М.Ф.* Значение разных методов минералогического анализа для исследования состава глин//Физические методы исследования осадочных пород. – М.: Изд-во АН СССР, 1962.

73. *Виноградов В.Г.* Влияние минерального состава цемента полимиктовых песчаников и алевролитов на удельное сопротивление//Особенности геологического строения и нефтегазоносности продуктивных горизонтов Западно-Сибирской низменности/Труды Тюменского института. – 1974. – Вып. 26. – С. 185–189.

74. *Виноградов В.Г., Дахнов А.В., Пацевич С.Л.* Практикум по петрофизике. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Недра. – 1990. – 227 с.

75. *Войтенко В.С.* Прикладная геомеханика в бурении. – М.: Недра, 1990. – 210 с.

76. *Волкова З.В.*//Минеральное сырье. – 1934. – № 7. – С. 34.

77. *Вопросы* промысловой геофизики: Сб. статей (перевод с английского). – М.: Гостоптехиздат, 1957.

78. *Гаврилова Л.М., Ушатинский И.Н.* Определение состава поглощённого комплекса глин//Методика и результаты изучения минералогии глин продуктивных отложений Западно-Сибирской низменности в связи с их нефтегазоносностью/Труды ЗапСибНИГНИ. – Тюмень. – 1970. – Вып. 35.

79. *Гайдаров Г.М.* Перспективы промышленных месторождений флюидов на больших глубинах//Нефтяное хозяйство. – 1987. – № 8. – С. 33–36.

80. *Галимов Э.М.* Изотопы углерода в нефтегазовой геологии. – М.: Недра, 1973.

81. *Гальцев В.Е., Аметов И.М., Дзюбенко Е.М. и др.* Влияние надмолекулярных структур на фильтрацию нефти в пористой среде//Коллоидный журнал. – 1995. – Т. 57. – № 5. – С. 660–665.

82. *Гедройц К.К.* Комплексный анализ почв. – Л.: 1935.

83. *Гельферих Ф.* Иониты. – М.: Издательство «ИЛ», 1962. – 400 с.

84. *Гендельман Ю.В., Горин А.З., Мирочник К.Д., Штемлер А.И.* Алгоритм определения глинистости пород по данным метода ПС/Сер. Нефтегазовая геология и геофизика. – М.: ВНИИОЭНГ. – 1980. – № 4. – С. 29–31.

85. *Геологический* словарь, Т. 1 – М.: Недра, 1978.

86. *Гиббс Дж. В.* Термодинамические работы. – М.: Госхимиздат, 1950.

87. *Гиматудинов Ш.К.* Нефтеотдача коллекторов. – М.: Недра, 1970. – 121 с.

88. *Гиматудинов Ш.К.* О природе поверхности минералов нефтесодержащих пород//Изв. вузов. Сер. Нефть и газ. – 1963. – № 7. – С. 7–42.

89. *Гиматудинов Ш.К.* Физика нефтяного пласта. – М.: Гостоптехиздат, 1963.

90. *Гиматудинов Ш.К., Ширковский А.И.* Физика нефтяного и газового пласта. Учебник для ВУЗов. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Недра, 1982. – 311 с.

91. *Глушко С.П., Селяков В.И.* Электропроводность и проницаемость пористой насыщенной глинистой среды//Известия АН СССР. Сер. Физика Земли. – 1989. – № 12. – С. 88–94.

92. *Голецкая В.И., Волкова Н.Н., Шаравьёва Г.Н.* Влияние минерализации насыщающего раствора на электрические параметры пород месторождений Среднего Приобья//Нефтяное хозяйство. – 2001. – № 9.

93. *Головацкая И.В., Козяр В.Ф., Ручкин А.В.* Влияние глинистости на показания акустического каротажа в сцементированных песчано-глинистых породах//Геология нефти и газа. – 1985. – № 12. – С. 30–34.

94. *Гомзиков В.К., Емельянов Н.Н., Кочетов М.Н., Бреев В.А.* Методика определения нижнего предела проницаемости промышленно-продуктивных коллекторов по геолого-промысловым данным//Труды ВНИИ. – М.: Недра. – 1968. – Вып. LIV.

95. *Горбачук И.Г., Душенко В.П., Сергиенко В.П., Коцюба Р.М.* Влияние температуры на состояние граничного и двойного электрических слоев//Коллоидный журнал. – 1988. – Т. 50. – № 4. – С. 641–647.

96. *Горбенко А.С.* К методике определения емкости катионного обмена продуктивных глинистых терригенных коллекторов. – ВНИИОЭНГ, «Нефтегазовая геология и геофизика», 1973 – № 5.

97. *Горбенко А.С.* Методика измерения удельного электрического сопротивления глин и глинистых песчаников//Петрофизика коллекторов нефти и газа/Труды МИНХ и ГП. – М.: Недра. – 1975. – Вып. 115.

98. *Горбунов А.Г., Пугачева С.Г., Рябинина З.К.* Анализ кривых фазовых проницаемостей: научтехн. сб. по добыче нефти//Труды ВНИИНЕФТЬ. – 1971. – № 40.

99. *Горбунов Н.И.* Высокодисперсные минералы и методы их изучения. – М.: Изд. АН СССР, 1963. – 302 с.

100. *Гохштейн А.Я.* Поверхностное натяжение твердых тел и адсорбция. – М.: Наука, 1976. – 400 с.

101. *Грамберг И.С., Спиро Н.С.* Палеогидрохимия севера Средней Сибири в позднем палеозое и мезозое//Труды НИИГА. – М.: Недра, 1965. – Т. 142.

102. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – М.: Мир, 1970. – 407 с.

103. *Григоров О.Н.* Электрокинетические явления. – Л.: Издательство ЛГУ, 1979. – 197 с.

104. *Григорьев С.Н.* О методике оценки относительной смачиваемости коллекторов продуктивных отложений//Изв. вузов. Сер. Нефть и газ. – 1980. – № 11. – С. 33–38.

105. *Грим Р.Е.* Минералогия глин. – М.: Изд-во ИЛ, 1959.

106. *Гриссбах Р.* Теория и практика ионного обмена. – М.: Изд-во ИЛ, 1957. – 499 с.

107. *Грунис Е.Б., Зорин Е.З., Хайретдинов Р.Ш., Хайретдинов Р.Р. и др.* Формирование залежей нефти в семилукско-бурегских отложениях//Геология нефти и газа. – 1989. – № 1. – С. 43–48.

108. *Гудок Н.С., Бурлаков И.А., Кондратьева С.В.* Исследование фильтрации нефти при высоких пластовых температурах//Научно-технический сборник «Нефтепромысловое дело». – 1970. – № 4.

109. *Гудок Н.С.* Изучение физических свойств пористых сред. – М.: Недра, 1970. – 205 с.

110. *Гудок Н.С.* К вопросу о миграции и аккумуляции нефти//Известия СКНЦ ВШ. – 1980. – № 2.

111. *Гудок Н.С.* О влиянии минерализации воды на относительное сопротивление глинистых пород//Экспресс-информ. Сер. Нефтегазовая геология и геофизика. – М.: ВНИИОЭНГ. – 1983. – Вып. 1. – С. 9–11.

112. *Гудок Н.С.* Фильтрационные свойства малопроницаемых горных пород//Геология нефти и газа. – 1960. – № 11. – С. 18–21.

113. *Гудок Н.С.* Экспериментальные исследования адсорбции асфальтенов и смол в связи с миграцией нефти//Геологический журнал. – 1980. – Вып. 2. – № 40.

114. *Гудок Н.С., Блинова Т.И.* Влияние глинистости на поверхностную активность пород юрских и пермотриасовых отложений Восточного Ставрополья//Сер. Нефтегазовая геология и геофизика. – М.: ВНИИОЭНГ. – 1982. – Вып. 1. – С. 30–33.

115. *Гудок Н.С., Бурлаков И.Э., Сухоруков А.И., Андреев А.И.* Влияние температуры и давления на вязкость пластовых жидкостей//Экспресс-информ. Сер. Нефтепромысловое дело. – М.: ВНИИОЭНГ. – 1967. – №, 10.

116. *Гудок Н.С., Данилова Г.Ф.* Поверхностно-молекулярные особенности нефтей мезокайнозойских отложений Восточного Ставрополья//Экспресс-информ. Сер. Нефтепромысловое дело. – М.: ВНИИОЭНГ. – 1980. – № 3. – С. 21–24.

117. *Гудок Н.С., Богданович Н.Н.* Экспериментальные методы физики пласта. – М.: Компания Спутник+, 2007. – 595 с.

118. *Гудок Н.С., Кусаков М.М.* Экспериментальное исследование влияния внешнего давления на проницаемость нефтесодержащих пород//ДАН СССР. – 1958. – Т. 119. – № 2.

119. *Гуриков Ю.В.* Структура воды в диффузной части двойного слоя//Поверхностные силы в тонких пленках: VI конференция по поверхностным силам. – М.: Наука. – 1979. – С. 76–80.

120. *Даев Д.С.* Высокочастотные электромагнитные методы исследования скважин. – М.: Недра, 1974.

121. *Дахнов В.Н.* Геофизические методы определения коллекторских свойств и нефтегазоносности горных пород. – М.: Недра. – 1975. – 345 с.

122. *Дахнов В.Н.* Интерпретация результатов геофизических исследований разрезов скважин. 2-е изд. – М.: Недра, 1982.

123. *Дахнов В.Н.* Определение петрофизических характеристик по образцам. – М.: Недра, 1977. – 482 с.

124. *Де Бур Я.* Динамический характер адсорбции. М.: «ИЛ», 1962. – 292 с.

125. *Дебрандт Р.* Теория и интерпретация результатов геофизических методов исследования скважин: пер. с французского. – М.: Недра, 1972. – 288 с.

126. *Дегтярева В.Н., Кудрявцев В.С., Мамяшев В.Г.* Влияние нефтегазонасыщения на амплитуду собственных потенциалов в скважине//Труды ЗапСибНИГНИ. – Тюмень. – 1975. – Вып. 106. – С. 107–110.

127. *Дементьев Л.Ф., Акбашев Ф.С., Леонтьев Е.И.* О физической сущности комплексного параметра $P_к$//Проблемы нефти и газа Тюмени: Научно-технический сборник. – Тюмень. – 1974. – Вып. 22.

128. *Демяненко Н.А., Пысенков В.Г., Гавриленко А.И. и др.* Эффективность технологий воздействия на нефтяной пласт//Нефтяное хозяйство. – 2004. – № 11. – С. 38–40.

129. *Денуайе Ж., Жоликер К.* Гидратация и термодинамические свойства ионов//Современные проблемы электрохимии. – М.: Мир, 1971. – С. 11–97.

130. *Дерягин Б.В.* Динамика тонких слоев жидкости//Поверхностные силы в тонких пленках: Материалы VI конференции по поверхностным силам. – М.: Наука, 1979. – С. 103–109.

131. *Дерягин Б.В.* К вопросу об определении понятия и величины расклинивающего давления и его роли в статике и кинетике тонких слоев жидкостей//Коллоидный журнал. – 1955. – Т. XVII. – № 3. – С. 207–214.

132. *Дерягин Б.В.* Некоторые применения идей Гиббса в статистической термодинамике//Современная теория капиллярности к 100-летию теории капиллярности Гиббса/Под ред. А.И. Русанова и проф. Ф.Ч. Гудрича. – Л.: Химия, 1980. – С. 87–100.

133. *Дерягин Б.В.* Современная теория капиллярности. – Л.: Химия, 1980. – С. 87.

134. *Дерягин Б.В.* Теория капиллярной конденсации и других капиллярных явлений//Журнал физической химии. – 1940. – Т. 14. – № 2. – С. 137–147.

135. *Дерягин Б.В.* Учение о свойствах тонких слоев воды в приложении к объяснению свойств глинистых пород//Труды совещания по инженерно-геологическим свойствам горных пород и методы их изучения. – М.: АН СССР. – 1956. – Том 1. – С. 45–58.

136. *Дерягин Б.В., Зорин З.М.* Исследование поверхностной конденсации и адсорбции паров//Журнал физической химии. – 1955. – Т. 29. – № 10. – С. 1755–1770.

137. *Дерягин Б.В., Зорин З.М., Соболев В.Д., Чураев Н.В.* Свойства тонких слоев воды вблизи твердых поверхностей//Связанная вода в дисперсных системах. – 1980. – Вып. 5. – С. 4–13.

138. *Дерягин Б.В., Кусаков М.М.* Определение зависимости расклинивающего давления от толщины гидратных пленок воды на минеральных частицах//Современные методы исследования физико-химических свойств почв. – М.: Гостоптехиздат. – 1948. – Т. IV. – Вып. 3.

139. *Дерягин Б.В., Кусаков М.М.* Экспериментальное исследование сольватации поверхностей в применении к построению математической теории устойчивости лиофильных коллекторов//Известия АН СССР. – Сер. Химическая. – 1937. – № 5. – С. 1119.

140. *Дерягин Б.В., Старов В.М., Чураев Н.В.* Адсорбционная составляющая расклинивающего давления при высоких энергиях адсорбции//Коллоидный журнал. – 1976. – Т. 38. – № 3. – С. 449–453.

141. *Дерягин Б.В., Чураев Н.В.* Адсорбция и расклинивающее давление тонких прослоек бинарных растворов//Коллоидный журнал. – 1975. – Т. 37. – С. 1075.

142. *Дерягин Б.В., Чураев Н.В.* Изотерма расклинивающего давления пленок воды на поверхность кварца//ДАН СССР. – 1972. – Т. 207. – № 3. – С. 572–575.

143. *Дерягин Б.В., Чураев Н.В.* К вопросу об определении понятия расклинивающего давления и его роли в равновесии и течении тонких пленок//Коллоидный журнал. – 1976. – Т. 38. – № 3. – С. 438–448.

144. *Дерягин Б.В., Чураев Н.В.* Новые свойства жидкостей. – М.: Наука, 1971. – 176 с.

145. *Дерягин Б.В., Чураев Н.В.* Полимолекулярная адсорбция и капиллярная конденсация в узких щелевидных порах//Коллоидный журнал. – 1976. – Т. 38. – № 6. – С. 1082–1099.

146. *Дерягин Б.В., Чураев Н.В.* Свойства и кинетика влаги в пористых телах//Вода в дисперсных системах. – М.: Химия, 1989. – 268 с.

147. *Дерягин Б.В., Чураев Н.В.* Смачивающие пленки. – М.: Наука, 1984. – 160 с.

148. *Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Зорин З.М.* Структура и свойства граничных слоев воды//Известия АН СССР. Сер. Химическая. – 1982. – № 8. – С. 1698–1710.

149. *Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М.* Поверхностные силы. – М.: Наука, 1985. – 396 с.

150. *Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Овчаренко Ф.Д. и др.* Вода в дисперсных системах. – М.: Химия, 1989. – 288 с.

151. *Джонс П. Дж.* Механика нефтяного пласта. – М.: Гостоптехиздат, 1947.

152. *Дзебань И.П.* Акустический метод выделения коллекторов с вторичной пористостью. – М.: Наука, 1981. – 160 с.

153. *Добрынин В.М.* Влияние давления на коллекторские свойства песчаников//Геология нефти и газа. – 1963. – № 1.

154. *Добрынин В.М.* Деформации и изменения физических свойств коллекторов нефти и газа. – М.: Недра, 1970. – 239 с.

155. *Добрынин В.М.* Проблемы подсчета запасов нефти по залежам со сложными коллекторами//Методы подсчета запасов нефти и газа. – М.: Наука, 1986. – 112 с.

156. *Добрынин В.М.* Физические свойства нефтегазовых коллекторов в глубоких скважинах. – М.: Недра, 1965.

157. *Добрынин В.М., Вендельштейн Б.Ю., Кожевников Д.А.* Петрофизика: Учеб. для вузов. – М.: Недра, 1991.

158. *Добрынин В.М., Вендельштейн Б.Ю., Кожевников Д.А.* Петрофизика (физика горных пород): Учеб. для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп/Под ред. д-ра. физ-мат. наук Д.А. Кожевникова. – М.: ФГУП Изд-во «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2004. – 368 с.

159. *Добрынин В.М., Куликов Б.Н., Соколова Т.Ф.* Промышленная оценка коллекторов баженовской свиты Салымского месторождения по комплексу геолого-геофизических и промысловых данных: Сб. науч. трудов. – Тюмень. – 1986. – Вып. 198. – С. 99–111.

160. *Добрынин В.М., Мартынов В.Г.* Коллектор нефти в нефтематеринских глинистых толщах//Геология нефти и газа. – 1979. – № 7. – С. 36–43.

161. *Добрынин В.М., Серебряков В.А.* Методы прогнозирования аномально-высоких пластовых давлений. – М.: Недра, 1978. – 232 с.

162. *Добрынин В.М., Серебряков В.А.* Оценка коэффициента водопроницаемости глинистых покрышек в естественном залегании по комплексу геолого-геофизических наблюдений//Геология нефти и газа. – 1974. – № 7. – С. 69–71.

163. *Добрынин В.М., Авчян Г.М., Марморштейн Л.М.* Влияние термодинамических условий на физические свойства горных пород//Петрофизика коллекторов нефти и газа/Труды МИНХ и ГП. – М.: Недра. – 1975. – Вып. 115. – С. 74–82.

164. *Добрынин С.В., Стенин В.П.* Повышение информативности геолого-геофизического обеспечения для мониторинга ГРП, выделения коллекторов и сейсмоакустического моделирования при использовании современной аппаратуры многоволнового поляризационного каротажа//Научно-технический вестник «Каротажник». – Тверь. – 2005. – № 8. – С. 30–34.

165. *Добрянский А.Ф.* Химия нефти. – Л.: Гостоптехиздат, 1951. – 228 с.

166. *Догаев В.И.* Определение эффективной пористости битуминозных сложнопостроенных коллекторов по данным геофизических исследований скважин//Разведка и разработка нефтяных и газовых месторождений. – Львов. – 1989. – № 26. – С. 19–24.

167. *Дриц В.А., Копорулин В.И.* К постседиментационной трансформации монтмориллонита в гидрослюду//Литология и полезные ископаемые. – М.: Недра. – 1973. – № 5. – С. 145–149.

168. *Дриц В.А., Сахаров Б.А.* Рентгеноструктурный анализ смешаннослойных минералов. – М.: Наука, 1976. – 256 с.

169. *Дубинин М.М.* Капиллярные явления и информация о пористой структуре адсорбентов// Современная теория капиллярности: к 100-летию теории капиллярности Гиббса/Под ред. А.И. Русанова (СССР) и проф. Ф.Ч. Гудрича (США). – М.: Химия, 1980. – С. 101–125.

170. *Дубинин М.М.* Современное состояние теории объемного заполнения микропористых адсорбентов при адсорбции газов и паров на углеродных адсорбентах//Журнал физической химии. – 1965. – Т. 39. – Вып. 6. – С. 1305–1317.

171. *Дудин Ю.Д., Швецов И.А.* Определение смачиваемости пористой среды по данным противоточной капиллярной пропитки//Труды Куйбышев НИИНП. – Куйбышев. – 1968. – Вып. 38.

172. *Думанский А.В.* Гидрофильность коллоидов и связанная вода//Известия АН СССР. Сер. Химическая. – 1937. – № 5. – С. 1965–1208.

173. *Думанский А.В.* Лиофильность дисперсных систем. – Киев: АН УССР, 1960. – 212 с.

174. *Духин С.С., Ярощук А.Э.* Проблема граничного слоя и двойной электрический слой//Коллоидный журнал. – 1982. – Т. 44. – № 5. – С. 884–895.

175. *Дьяконов Д.И., Леонтьев Е.И., Кузнецов Г.С.* Общий курс геофизических исследований скважин. – М.: Недра, 1977. – 431 с.

176. *Егоров М.Е., Забелин В.А., Сорокин С.И. и др.* Адсорбционно-структурные свойства осадочных пород Саратовского Поволжья//Физико-химические исследования и структура природных сорбентов/Труды Саратовского госпединститута. – Саратов. – 1971. – С. 20–29.

177. *Екимов П.П.* Методика определения динамической пористости. Новости нефтяной техники//Нефтепромысловое дело. – 1958. – № 2.

178. *Емельянов Н.Н.* О корреляционной зависимости между пористостью и проницаемостью по данным исследования кернов//Труды ВНИИ. – М.: Недра. – 1967. – Вып. XLVIII.

179. *Еникеев Б.Н.* Использование априорных геологических сведений при интерпретации данных каротажа//Математические методы идентификации моделей в геологии. – М.: Недра. – 1983. – С. 61–67.

180. *Еникеев Б.Н.* Петрофизика и интерпретация каротажа как составная часть интегрированной интерпретации: некоторые проблемы и перспективы//Геофизика. – 1998. – № 1. – С. 64–73.

181. *Еникеев Б.Н.* Петрофизические модели полимиктовых горных пород//Математические методы описания горных пород и расчета их эффективных свойств: материалы симпозиума, февраль 1985. – М.: Наука. – 1986. – С. 65–80.

182. *Еникеев Б.Н., Еникеева С.Н.* Состояние, пути и проблемы применения математических моделей в современной петрофизике//Математические методы в задачах петрофизики и корреляции. – М.: Наука, 1983. – С. 66–76.

183. *Еникеев Б.Н., Кашик А.С., Чукина Л.В. и др.* Оценка коллекторских свойств пласта путем настройки и решения систем петрофизических уравнений на ЭВМ//Нефтегазовая геология и геофизика. – М.: ВНИИОЭНГ. – 1985. – Вып. 7. – 72 с.

184. *Еременко Б.В., Баран А.А.* Определение удельной поверхности дисперсной фазы лиофобных золей и суспензий методом адсорбции метиленового голубого//Журнал физической химии. – 1969. – Т. 35. – № 8. – С. 814–816.

185. *Ершова Г.Ф., Зорин З.М., Новикова А.В., Чураев Н.В.* Исследование полимолекулярных пленок воды на поверхности кварца: Материалы VI конференции по поверхностным силам. – М., 1979. – С. 168–173.

186. *Ефимов В.А., Кузнецов Г.С., Леонтьев Е.И.* О петрофизических зависимостях с учетом набухания глинистого цемента и аномальной плотности связанной воды//Изв. вузов. Сер. Нефть и газ. – 1981. – № 11. – С. 7–10.

187. *Желтов Ю.П.* Деформации горных пород. – М.: Недра, 1966. – 198 с.

188. *Жигач К.Ф., Ребиндер П.А.*//Журнал физической химии. – 1939. – Т. 13. – С. 94.

189. *Жукова А.И., Бондаренко С.В., Шаркина Э.В. и др.* Адсорбционные и рентгенографические исследования органозамещенных слоистых силикатов//Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. – Киев: Наукова думка. – 1974. – Вып. 9. – С. 20–21.

190. *Заляев Н.З.* Изучение разрезов сложного литологического состава по данным геофизических исследований в скважинах//Обзор ВИЭМС. Сер. Региональная разведочная и промысловая геофизика, 1981. – С. 51.

191. *Замахаев В.С.* Физические основы для планирования импульсно-волнового воздействия на нефтегазовые пласты//Нефтеотдача (приложение к журналу «Нефть и капитал»). – 2003. – № 5.

192. *Зарипов О.Г., Матигоров А.А., Гарифуллин Д.Х.* Минералогия глинистого цемента терригенных коллекторов и некоторые вопросы увеличения нефтеотдачи продуктивных пластов (широтное Приобье)//Материалы 2-й научно-практической конференции (под ред. В.И. Шпильмана, В.А. Волкова). – Ханты-Мансийск, 1999. – 376 с.

193. *Зацепина Г.М.* Свойства и структура воды. – М.: Изд-во Московского университета, 1974. – 167 с.

194. *Зверев Г.Н.* К созданию общей теории геофизических исследований скважин//Повышение эффективности изучения скважин геофизическими методами. – Уфа: 1980. – Вып. 10. – С. 3–13.

195. *Зверев Г.Н.* Об унификации прямых петрофизических моделей//Математические методы в задачах петрофизики и корреляции. – М.: Наука, 1983. – С. 76–81.

196. *Зимон А.Д.* Адгезия жидкости и смачивание. – М.: Химия, 1974, – 416 с.

197. *Зинченко В.С.* Петрофизические основы гидрогеологической и инженерно-геологической интерпретации геофизических данных. Учебн. пособие для студентов вузов. – М., Тверь: Изд. АИС, 2005. – 392 с.

198. *Злочевская Р.И.* Связанная вода в глинистых грунтах. – М.: Изд-во Московского университета, 1969. – 175 с.

199. *Злочевская Р.И., Дивисилова В.И.* О взаимодействии глин с растворами электролитов в процессе их набухания//Связанная вода в дисперсных системах. – М.: Изд-во Московского университета. – 1972. – Вып. 2. – С. 43–65.

200. *Злочевская Р.И., Злочевский С.И., Куприна Г.И.* Исследования термической дегидратации катионозамещенных образцов монтмориллонитовой глины//Связанная вода в дисперсных системах. – М.: Изд-во Московского университета. – 1972. – Вып. 2. – С. 195–211.

201. *Злочевская Р.И., Ильинская Г.Г., Куприна Г.И. и др.* Особенности строения, состава и физико-химических свойств моноионных образцов каолинитовой и монтмориллонитовой глин// Связанная вода в дисперсных системах. – М.: Изд-во Московского университета. – 1972. – Вып. 2. – С. 195–212.

202. *Злочевская Р.И., Королев В.А.* Электроповерхностные явления в глинистых породах. – М.: Изд-во Московского университета, 1988. – 177 с.

203. *Злочевская Р.И., Королев В.А., Кривошеева З.А., Квливидзе В.И. и др.* Состояние воды в глинистых породах//Вестник Московского университета. Сер. Геология. – 1986. – № 6. – С. 39–53.

204. *Злочевская Р.И., Королев В.А., Кривошеева З.А., Сергеев Е.М.* О природе изменения свойств связанной воды в глинах под действием повышающихся температуры и давлений//Вестник Московского университета. Сер. Геология. – 1977. – № 3. – С. 80–97.

205. *Злочевская Р.И., Куприна Г.И.* Об энергетических особенностях воды в глинах различной влажности//Вопросы инженерной геологии и грунтоведения. – М.: Изд-во Московского университета. – 1973. – Вып. 3. – С. 40–55.

206. *Зосимов Ф.Н.* Определение удельного сопротивления водоносного пласта для расчетов параметра насыщения//Труды индустриального института. Тюмень. – 1974. – Вып. 26.

207. *Зосимов Ф.Н., Хомяков Ю.П., Бухтияров В.В.* О подготовке образцов керна к петрофизическим исследованиям//Геология нефти и газа. – 1986. – № 8. – С. 52–54.

208. *Иванов В.А., Храмова В.Г., Дияров Д.О.* Структура порового пространства коллекторов нефти и газа//Труды КазНИГРИ. – М.: Недра. – 1974. – Вып. 9.

209. *Иванов В.В., Манк В.В., Литвиненко Л.П., Овчаренко Ф.Д.* Взаимодействие воды с поверхностью слоистых силикатов в электрокинетическом приближении//Коллоидный журнал. – 1976. – Т. XXXVIII. – № 5. – С. 979–980.

210. *Изучение* коллекторов нефти и газа, залегающих на больших глубинах. – М.: Недра, 1977. – 237 с.

211. *Ильин В.М., Сонич В.П., Корчемкин В.Н.* О необходимости введения термодинамических поправок в результаты определения водонасыщенности коллекторов прямым методом//Экспресс-информ. Сер. Нефтегазовая геология и геофизика. – М.: ВНИИОЭНГ, 1980. – № 1. – С. 6–8.

212. *Интерпретация* результатов геофизических исследований нефтяных и газовых скважин: Справочник/Под ред. В.М. Добрынина. – М.: Недра, 1988. – 476 с.

213. *Информация* компании TerraTek, Inc.CT Training Manual.

214. *Исирикян А.А.* Адсорбционно-калориметрическое исследование капиллярной конденсации//Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. – М.: АН СССР, 1958. – С. 85–94.

215. *Итенберг С.С.* Интерпретация результатов каротажа скважин. – М.: Недра, 1978.

216. *Итенберг С.С., Шароварин В.Д., Бедчер С.А.* Оценка эффективной мощности песчано-алевритовых пластов по комплексу промыслово-геофизических исследований (на примере нижнемеловых отложений Прикумского нефтегазоносного района)//Сер. Нефтегазовая геология и геофизика. – М.: ВНИИОЭНГ. – 1976. – № 2. – С. 24.

217. *Итенберг С.С., Шароварин В.Д., Бедчер С.А.* Петрофизические обоснования нижних пределов пористости и проницаемости песчано-глинистых коллекторов по результатам геолого-геофизических исследований//Петрофизика коллекторов нефти и газа/Труды МИНХ и ГП. – 1975. – Вып. 115.

218. *Йордан Йорданов.* Новый экспресс-метод оценки смачиваемости пористых материалов//Журнал «Нафтена», Въеглища геология. – 1986. – № 2–3.

219. *Карнаухов А.П.* Капиллярно-конденсированный гистерезис в системах из правильно упакованных шаров//Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. – М.: АН СССР, 1958. – С. 71–84.

220. *Карнаухов А.П.* Моделирование структур пористых тел//Адсорбция и пористость: Труды IV Всесоюзной конференции по теоретическим вопросам адсорбции. – М.: Наука. – 354 с.

221. *Карпушин В.З.* Оценка оптимальных объемов отбора керна в терригенных продуктивных разрезах большой мощности//Оптимизация разведки и подсчета запасов месторождений нефти и газа/Труды ВНИГНИ. – 1979. – Вып. 213. – С. 113–125.

222. *Квливидзе В.И.* Исследование адсорбции паров воды на поверхности силикагеля методом ЯМР//Кинетика и катализ. – 1962. – Т. 3. – Вып. 1.

223. *Квливидзе В.И., Ананян А.А., Краснушкин А.В., Курзаев А.В.* Влияние межфазной границы на плавление льда в гетерогенных системах//Связанная вода в дисперсных системах. – М.: МГУ. – 1974. – № 3. – С. 120–126.

224. *Квливидзе В.И., Краснушкин А.В., Морозов Л.Л.* Исследование системы каолинит-вода методом протонного магнитного резонанса//Связанная вода в дисперсных системах. – М.: МГУ. – 1972. – Вып. 2. – С. 97–105.

225. *Квливидзе В.И., Курзаев А.В.* Свойства тонких слоев воды по данным метода ЯМР//Поверхностные силы в тонких пленках: VI конференция по поверхностным силам. – М.: Наука, 1979. – С. 211–215.

226. *Квливидзе В.И.* Ядерный магнитный резонанс протонов при 93° К в воде, адсорбированной на силикагеле//ДАН СССР. – 1964. – Т. 57. – С. 158–161.

227. *Кереселидзе В.П.* Вопросы применения метода окислительно-восстановительного потенциала Eh для выявления нефтегазонасыщенности горных пород//Экспресс-информ. Сер. Нефтегазовая геология и геофизика. – М.: ВНИИОЭНГ. – 1978. – 52 с.

228. *Киселев А.В.* Новые адсорбционные методы определения поверхности адсорбентов//Успехи химии. – 1945. – Т. XIV. – Вып. 5. – С. 367–394.

229. *Киселев А.В.* Новые проблемы исследования адсорбции//Коллоидный журнал. – 1962. – Т. 34. – № 2. – С. 185–194.

230. *Киселев А.В.* Энергия взаимодействия адсорбат-адсорбент//Журнал физической химии. – 1961. – Т. XXXV. – № 2. – С. 233–257.

231. *Кисловский Л.Д.* Роль воды в лабильности поверхностных структур//Активная поверхность твердых тел. – М.: Изд-во Тартуского университета. – 1976. – С. 267–279.

232. *Клубова Т.Т.* Роль глинистых минералов в преобразовании органического вещества и формировании порового пространства коллекторов. – М.: Наука, 1965.

233. *Клубова Т.Т.* Глинистые коллекторы нефти и газа. – М.: Недра, 1988. – 157 с.

234. *Клячко А.Л.* Теплота адсорбции на поверхности с дискретной неоднородностью//Кинетика и катализ. – 1978. – Т. 19. – Вып. 5. – С. 1218–1223.

235. *Книгина Г.И., Геласимов Г.И.* Микрокалориметрический способ определения удельной поверхности//Заводская лаборатория. – 1973. – № 10. – С. 1212.

236. *Коатес Д.Р., Хиао Л.Ч., Праммер М.Д.* Каротаж ЯМР. Принципы и применение. – Хьюстон, Халибартон, 1999. – 336 с.

237. *Кобранова В.Н.* Петрофизика. – М.: Недра, 1986.

238. *Кобранова В.Н.* Физические свойства горных пород. – М.: Гостоптехиздат, 1962. – 490 с.

239. *Кобранова В.Н., Лепарская Н.Д.* Определение физических свойств горных пород. – М.: Гостоптехиздат, 1957.

240. *Ковалев А.Г., Козлов Г.А.* Изучение параметров коллекторов адсорбционным методом//Исследование новых методов повышения нефтеотдачи пластов (сб. ВНИИ). – М.: 1982. – Вып. 80. – С. 93–98.

241. *Ковалев А.Г., Козлов Г.А.* Определение удельной поверхности горных пород//Нефтяное хозяйство. – 1978. – № 4. – С. 48–50.

242. *Кожевников К.Я.* Быстрый и точный метод определения емкости поглощения в карбонатных породах// Почвоведение. – 1960. – № 2.

243. *Козин В.Г., Дияров И.Н., Башкирцева Н.Ю. и др.* Исследование коллоидно-химических свойств и анализ результатов опытно-промышленных испытаний композиционного гидрофобизатора «ТАТНО-2002»//Нефтяное хозяйство. – 2004. – № 11. – С. 73–75.

244. *Колоскова М.И.* Сравнительные данные определения пористости пород-коллекторов нефти и газа различными методами//Труды ВНИИ. – М.: Гостоптехиздат, 1964. – Вып. 20.

245. *Комаров В.А.* Электроразведка методом вызванной поляризации. – Л.: Недра, 1980.

246. *Комаров С.Г.* Определение пористости пород по удельному сопротивлению//Прикладная геофизика. – М.: Гостоптехиздат, 1956. – Вып. 14.

247. *Комаров С.Г., Миколаевский Э.Ю., Алиев Р.Г.* Некоторые вопросы методики оценки глинистости пластов//Прикладная геофизика. – М.: Наука. – 1970. – Вып. 58. – С. 208–217.

248. *Комаров С.Г., Миколаевский Э.Ю., Сохранов Н.Н.* Оценка нефтегазоносности пластов по данным каротажа//Прикладная геофизика. – 1964. – Вып. 54. – С. 172–184.

249. *Комплексная* интерпретация геофизических параметров функциональными преобразованиями с помощью ЭВМ (методические рекомендации). – Минск, БелНИГРИ, 1981. – 149 с.

250. *Коровина Т.А., Кропотова Е.П.* Форма представления литологической информации при интерпретации ГИС и пластовом моделировании//Пути реализации нефтегазового потенциала: 3-я научно-практическая конференция. – Ханты-Мансийск, ХМАО: 2000. – С. 346–351.

251. *Королев В.А.* Связанная вода в горных породах: новые факты и проблемы науки о Земле//Соросовский образовательный журнал. – 1996. – № 9. – С. 79–85.

252. *Королев В.А., Злочевская Р.И., Дивисилова В.И.* Влияние температуры на набухание глинистых грунтов//Изменение геологической среды под влиянием деятельности человека. – М.: Недра, 1982. – С. 51–55.

253. *Котяхов Ф.И.* Методика определения коллекторских свойств горных пород по результатам анализа керна и гидродинамических данных. – М.: Недра, 1975. – 45 с.

254. *Котяхов Ф.И.* О режимах фильтрации в пористой среде//Труды Академии нефтяной промышленности. – Гостоптехиздат, 1954. – Вып. 1.

255. *Котяхов Ф.И.* Физика нефтяных и газовых коллекторов. – М.: Недра, 1977. – 288 с.

256. *Коцеруба Л.А.* О применении центрифуги для определения содержания связанной воды и измерения капиллярных давлений//Методы исследования пород-коллекторов/Труды ВНИГНИ. – М. – 1970. – Вып. 90. – С. 193–203.

257. *Кошляк В.А.* Оценка текущей нефтенасыщенности пластов по изменению их электрических свойств//Нефтяное хозяйство. – 1985. – № 12. – С. 29–32.

258. *Кошляк В.А., Арбузова В.А.* Выделение пластов, заводненных пресной водой, и оценка удельного сопротивления насыщающих их жидкостей//Повышение эффективности изучения скважин геофизическими методами. – Уфа. – 1980. – Вып. 10. – С. 42–47.

259. *Красильников К.Г., Скоблинская Н.Н.* Сорбция воды и набухание монтмориллонита//Связанная вода в дисперсных системах. – М.: МГУ. – 1972. – Вып. 2. – С. 66–85.

260. *Краснушкин А.В., Келивидзе В.И., Язынина И.В.* К вопросу о растворяющей способности связанной воды//Связанная вода в дисперсных системах. – М.: МГУ. – 1980. – Вып. 5. – С. 99–104.

261. *Крестов Г.А.* Термодинамика ионных процессов в растворах. – М.: Химия, 1973, – 303 с.

262. *Кропотов О.Н., Астоян С.Г., Орлов Л.И., Топорков В.Г.* Определение коэффициента пористости терригенных коллекторов Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции по данным акустического каротажа и ПС//Геология нефти и газа. – 1980. – № 1. – С. 59–61.

263. *Кропотов О.Н., Юматов А.Ю., Астоян С.Г.* К методике учета влияния глинистости на данные акустического каротажа при определении пористости//Геология нефти и газа. – 1983. – № 4. – С. 9–13.

264. *Кропотова Е.П., Коровина Т.А., Федорцов И.В.* Строение, литология и коллекторские свойства пород ачимовских отложений на Капитлорской площади//Нефтяное хозяйство. – 2001. – № 3. – С. 18–21.

265. *Кузнецов Г.Н.* Механические свойства горных пород. – Углетехиздат, 1947.

266. *Кульчицкий Л.И.* К определению понятия «глинистый минерал//Известия АН СССР. Сер. геологическая. – 1969. – № 3. – С. 88–98.

267. *Кульчицкий Л.И.* Природа гидратации глинистых минералов и гидрофильность глинистых пород//Связанная вода в дисперсных системах. – М.: МГУ. – 1972. – Вып. 2. – С. 114–140.

268. *Кульчицкий Л.И.* Роль воды в формировании свойств глинистых пород. – М.: Недра, 1975. – 212 с.

269. *Кульчицкий Л.И., Габибов Ф.Г., Ткаченко Ю.Г.* Определение проницаемости глин// Разведка и охрана недр. – М.: Недра. – 1986. – № 10. – С. 54–58.

270. *Кульчицкий Л.И., Орлов Д.С., Альзубайди А.Х.* Поверхностная диссоциация глинистых минералов в водной среде//Вестник Московского университета. – 1968. – № 1. – С. 103–104.

271. *Кульчицкий Л.И., Усьяров О.Г.* Физико-химические основы формирования свойств глинистых пород. – М.: Недра, 1981. – 178 с.

272. *Кундин С.А., Куранов Н.Ф.* К вопросу о методике расчетов фазовых проницаемостей по данным опытов по нестационарному вытеснению нефти водой//Разработка нефтяных залежей и гидродинамика пласта/Труды ВНИИ. – М.: Гостоптехиздат. – 1960. – Вып. 28.

273. *Кусаков М.М., Лубман Н.М., Кошевник А.Ю.* Исследование зависимости поверхностного натяжения нефтей на границе с водной фазой от давления и температуры//Вопросы геологии и разработки нефтяных и газовых месторождений/Труды МНИ. – М.: – 1955. – Вып. 14.

274. *Кусаков М.М., Мекеницкая Л.И.* Исследование состояния связанной воды нефтяных коллекторов//Исследования в области поверхностных сил. – М.: Издательство АН СССР, 1961. – С. 17–27.

275. *Кусаков М.М., Ребиндер П.А., Зинченко К.Е.* Поверхностные явления в процессах фильтрации нефти//ДАН СССР. – 1940. – Т. 28. – № 5.

276. *Кусаков М.М., Таиров Н.Д.* Смачивание кварца углеводородными жидкостями и водой при высоких давлениях и температурах//ДАН АзССР. –1959. – Т. XV. – № 11. – С. 1019–1021.

277. *Латышова М.Г.* Практическое руководство по интерпретации диаграмм геофизических методов исследования скважин. – 2-е изд., перераб. – М.: Недра, 1981.

278. *Латышова М.Г., Вендельштейн Б.Ю, Тузов В.П.* Обработка и интерпретация материалов геофизических исследований скважин. – М.: Недра, 1975. – 272 с.

279. *Лебовка Н.И., акад. АН УССР Овчаренко Ф.Д., Манк В.В.* Об ориентационном упорядочении молекул воды вблизи границы раздела фаз//ДАН УССР. – 1979. – Б.И. – № 11. – С. 924–927.

280. *Леворсен А.* Геология нефти и газа. – М.: Мир, 1970.

281. *Леонтьев Е.И., Сахибгареев Р.С.* О возможности определения проницаемости нефтегазонасыщенных полимиктовых пород по методу сопротивления//Труды Тюменского индустриального института. – Тюмень. – 1974. – Вып. 26.

282. *Леонтьев Е.И.* Моделирование в петрофизике. – М.: Наука, 1978. – 124 с.

283. *Леонтьев Е.И., Дорогиницкая Л.М., Кузнецова Г.С., Малыхин А.Я.* Изучение коллекторов нефти и газа месторождений Западной Сибири геофизическими методами. – М.: Недра, 1974. – 239 с.

284. *Леонтьев Е.И., Малыхин А.Я.* Об электропроводности модели нефтегазонасыщенного коллектора с дисперсным распределением глинистого материала//Труды Тюменского индустриального института. – Тюмень, 1974. – Вып. 26.

285. *Леонтьев Е.И., Малыхин А.Я., Ревнивых В.А. и др.* Аномальная электропроводность связанной воды и ее влияние на геофизические параметры//Труды Тюменского индустриального института. – Тюмень. –1974. – Вып. 26.

286. *Леонтьев Е.И., Мамяшев В.Г.* Влияние геометрии порового пространства на удельное электрическое сопротивление трехкомпонентной горной породы//Труды Тюменского индустриального института. – Тюмень. – 1974. – Вып. 26. – С. 148–158.

287. *Леонтьев Е.И., Нефедова Н.И.* Новый методический подход к определению коэффициента пористости и нефтегазонасыщенности коллекторов лабораторными способами//Геология нефти газа. – 1982. – № 11. – С. 30–34.

288. *Леонтьев Е.И., Нефедова Н.И., Сахибгареев Р.С., Малыхин А.Я.* Влияние минерального состава и структуры горных пород на физические свойства терригенных коллекторов//Труды МИНХ и ГП. – М.: Недра. – 1975. – Вып. 115. – С. 113.

289. *Лыков А.В.* Тепло- и массообмен в процессах сушки. – М.– Л.: Госэнергоиздательство, 1956. – 464 с.

290. *Макеев В.Г., Свихнушин А.Н.* Обоснование петрофизических моделей для интерпретации ГИС//Нефтяная и газовая промышленность. – Киев. – 1987. – № 4. – С. 27–28.

291. *Мак-Карделл В., Винзауэр В., Вильямс М.* Природа естественных потенциалов горных пород. Вопросы промысловой геофизики: Сб. статей. – М.: Гостоптехиздат, 1957.

292. *Малышев А.Г., Малышев Г.А., Сонич В.П. и др.* Анализ влияния технологических факторов и механических свойств горных пород на эффективность гидроразрыва. «Нефть Сургута». (Сб. статей, посвященных добыче 1 млрд. т нефти на месторождениях ОАО «Сургутнефтегаз»)//Нефтяное хозяйство. – 1997. – С. 224–238.

293. *Малышева Л.Н., Мархасин И.Л., Бабалян Г.А.* О некоторых физико-химических свойствах глин нижнего карбона Арлано-Дюртюлинской зоны//Геология нефти и газа. – 1963. – № 6.

294. *Малышаков А.В., Ефимов В.А., Кузьмин Ю.А.* Повышение достоверности определения фильтрационно-емкостных свойств микрослоистых коллекторов Шаимского района по данным геофизических исследований скважин//Пути реализации нефтегазового потенциала ХМАО. 3-я научно-практическая конференция (под ред. В.А. Волкова). – Ханты-Мансийск, 2000. – С. 334–341.

295. *Малышаков А.В., Ефимов В.А., Кузьмин Ю.А., Борщев В.В.* Петрофизическая модель фильтрационно-емкостных свойств продуктивных отложений Тюменской свиты Шаимского района (на примере Ловинского месторождения)//Пути реализации нефтегазового потенциала ХМАО: 3-я научно-практическая конференция (под ред. В.А. Волкова). – Ханты-Мансийск, 2000. – С. 323–333.

296. *Мамяшев В.Г., Кудрявцев В.С., Задорина Л.М.* Влияние межфазного взаимодействия на определение емкостных свойств пород//Особенности освоения месторождений Тюменского Заполярья. – ЗапСибНИГНИ, 1985. – С. 3–10.

297. *Мамяшев В.Г., Хайруллин Б.Ю., Федорцов В.В.* Пути повышения геологической информации керновых данных при производстве геолого-разведочных работ на нефть и газ//Пути реализации нефтегазового потенциала ХМАО (под ред. В.И. Шпильмана, В.А. Волкова). – Ханты-Мансийск, 1998. – С. 105–114.

298. *Манк В.В.* Радиоспектроскопические исследования гидрофильности дисперсных минералов//В кн.: Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. – Киев: Наукова думка. – 1979. – Вып. 11. – С. 91–102.

299. *Манк В.В., Овчаренко Ф.Д.* О состоянии воды на поверхности кремнезема по данным ЯМР//Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. – Киев: Наукова думка. – 1974. – Вып. 6. – С. 3–8.

300. *Марков А.Н., Бурлаков И.А., Борисенко Е.М., Богданович Н.Н.* Геологическая модель продуктивной толщи нижнего майкопа Восточного Предкавказья//Геология нефтеносных районов и прогноз поиска месторождений: Сб. научных трудов ИГ и РГИ. – М., 1988.

301. *Марморштейн Л.М.* Методические рекомендации по увеличению проницаемости прискважинной зоны методом щелевой разгрузки. – Л.: Недра, 1984. – 300 с.

302. *Мартынов Ю.И.* Управление деформированием подрабатываемого массива горных пород глубокими щелями. – М.: Недра, 1985. – 221 с.

303. *Мархасин И.Л.* Физико-химическая механика нефтяного пласта. – М.: Недра, 1977. – 214 с.

304. *Маскет М.* Течение однородных жидкостей в пористой среде. – М.: Гостоптехиздат, 1949.

305. *Матвеева Л.А.* Роль физико-химических свойств и скорости движения воды в процессах выветривания//Кора выветривания. – М.: Наука. – 1976. – Вып. 15. – С. 176–185.

306. *Мдивнишвили О.М.* Активные центры глинистых минералов (монтмориллонита и каолинита): Автореферат докторской диссертации. – Киев: Наукова думка. – 1972. – 32 с.

307. *Мезон Б.* Окисление и восстановление в геохимии. – М.: ИЛ. – 1950. – С. 133–147.

308. *Методика* и результаты изучения минералогии глин продуктивных отложений Западно-Сибирской низменности в связи с их нефтегазоносностью//Труды ЗапСибНИГНИ. – Тюмень, 1970. – Вып. 35.

309. *Методические* рекомендации по исследованию пород-коллекторов нефти и газа физическими и петрографическими методами//Под ред. В.В. Семеновича. – М.: ВНИГНИ, 1978.

310. *Методические* рекомендации по определению подсчетных параметров залежей нефти и газа по материалам геофизических исследований скважин с привлечением результатов анализов керна, опробований и испытаний продуктивных пластов/Под редакцией Б.Ю. Вендельштейна, В.Ф. Козяра, Г.Г. Яценко. – Калинин: НПО «Союзпромгеофизика», 1990.

311. *Методические* рекомендации по подсчету геологических запасов нефти и газа объемным методом/Под редакцией В.И. Петерсилье, В.И. Пороскуна, Г.Г. Яценко. – Москва – Тверь: Тверьгеофизика, 2003.

312. *Методические* указания по ведению работ на стадиях поисков и разведки месторождений нефти и газа. – М.: Министерство геологии СССР, 1982. – 74 с.

313. *Методические* указания по оптимизации условий отбора керна и количества учитываемых образцов. – М.: ВНИИ, 1983. – 24 с.

314. *Методическое* пособие по инженерно-геологическому изучению горных пород/Под ред. Е.М. Сергеева, С.Н. Максимова, Г.М. Березкиной. – М.: Изд-во Московского университета, 1968. – Т. 2. – С. 3–17.

315. *Методы* битуминологических исследований/Под ред. В.А. Успенского. – Л.: Недра, 1975. – 319 с.

316. *Методы* изучения осадочных пород. – М.: Госгеолтехиздат, 1957. – Т. 1.

317. *Милешина А.Г., Калинко М.К., Сафонова Г.И.* Изменение нефтей при фильтрации через породы. – М.: Недра, 1983. – 175 с.

318. *Минералогическая* энциклопедия/Под ред. К. Фрея: Пер. с англ. – Л.: Недра, 1985. – 512 с.

319. *Минский Е.М.* О турбулентной фильтрации газа в пористых средах. В кн.: Вопросы добычи, транспорта и переработки природных газов//Труды ВНИИГАЗа. – М.: Гостоптехиздат, 1951.

320. *Митрофанов В.П., Злобин А.А.* О достоверности обоснования граничных значений фильтрационно-емкостных свойств нефтенасыщенных пород//Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. – 2003. – № 9. – С. 48–49.

321. *Митрофанов В.П., Тульбович Б.И., Кочкин О.В., Хижняк Г.П.* Особенности петрофизических свойств гидрофобных пород//Геология нефти и газа. – 1992. – № 7.

322. *Мончак Л.С., Падва Г.А.* О планировании рациональных объемов отбора керна в поисковых и разведочных скважинах//Изв. вузов. Сер. Нефть и газ. – 1986. – № 12. – С. 3–5.

323. *Мочалова Е.М.* К методике определения состава поглощенного комплекса катионов и емкости катионного обмена аргиллитов и глинистых алевритов//Вопросы нефтепромысловой геологии/Труды ВНИИ. – М., 1962. – Вып. XXXIV.

324. *Неймарк А.В.* К термодинамике адсорбционного гистерезиса//Коллоидный журнал. – 1987. – Т. LIX. – № 2. – С. 284–292.

325. *Некрасов В.И., Глебов А.В., Ширгазин Р.Г., Вахрушев В.В.* Гидроразрыв пласта: внедрение и результаты, проблемы и решения. – Лангепас–Тюмень, 2001. – 239 с.

326. *Некрасов Д.Н., Кусаков М.М.* Капиллярный подъем жидкости в пористых средах и капиллярный гистерезис//ДАН СССР. – 1960. – Т. 138. – № 6. – С. 1379–1380.

327. *Нестеренко Н.Ю.* Обоснование граничных и кондиционных значений параметров пород-коллекторов//Геология нефти и газа. – 1996. – № 2. – С. 23–29.

328. *Нестеренко Н.Ю.* Смачиваемость пород-коллекторов пластовыми флюидами//Геология нефти и газа. – 1995. – № 5. – С. 26–35

329. *Нестеров И.И., Петросян Л.Г., Сонич В.П., Хабаров В.В.* Исследование нефтегазоносных разрезов баженовской свиты//Разведочная геофизика: Обзор/ВНИИ экономики минерального сырья и геолого-разведочных работ ВИЭМС. – М., 1988. – 57 с.

330. *Нефть* в трещинных коллекторах/Тхостов Б.А., Везирова А.Д, Вендельштейн Б.Ю., Добрынин В.М. – М.: Недра, 1970.

331. *Николаевский В.Н.* О подобии в среднем микроструктур поровых пространств//Изв. АН СССР, ОТН. Механика и машиностроение. – 1960. – № 4.

332. *Новиков В.С.* Устойчивость глинистых пород при бурении скважин. – М.: Недра, 2000. – 270 с.

333. *Овчаренко Ф.Д.* Исследование в области физико-химической механики дисперсий глинистых минералов. – Киев: Наукова думка, 1965. – 175 с.

334. *Овчаренко Ф.Д.* Исследования механизма взаимодействия воды с поверхностью твердых тел//Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. – Киев: Наукова думка. – 1979. – Вып. 11. – С. 5–15.

335. *Овчаренко Ф.Д., Ничипоренко С.П., Круглицкий Н.Н., Третинник В.Ю.* Исследования в области физико-химической механики дисперсий глинистых минералов. – Киев: Наукова думка, 1975. – 178 с.

336. *Овчаренко Ф.Д., Тарасевич Ю.И.* Новое в исследованиях адсорбции на глинистых минералах: Сб. статей АН УзбССР «Исследование адсорбционных процессов и адсорбентов». – Ташкент, 1979. – С. 173–179.

337. *Овчаренко Ф.Д., Тарасевич Ю.И., Руденко В.М.* Адсорбция и пористость//4-я Всесоюзная конференция по теоретическим вопросам адсорбции. – М.: Наука, 1976. – С. 74–75.

338. *Овчаренко Ф.Д., Фукс Г.И., Перцов Н.В.* Использование достижений коллоидной химии в геологии//Вестник АН СССР. – 1980. – № 1. – С. 97–98.

339. *Овчаренко Ф.Д.* Гидрофильность глин и глинистых минералов. – Киев: АН УССР, 1961. – 292 с.

340. *Олодовский П.П.* Об оценке изменения структуры адсорбированной воды в дисперсных системах в процессе их гидратации методом ИК-спектроскопии//Инженерно-физический журнал. – 1981. – Т. 40. – № 3. – С. 447–454.

341. *Олодовский П.П.* Плотность адсорбированной воды в дисперсных системах//Инженерно-физический журнал. – 1981. – Т. 40. – № 4. – С. 711–716.

342. *Олодовский П.П., Малкова Л.А.* О деформациях твердой фазы дисперсных систем под влиянием адсорбированной воды и органических соединений//Инженерно-физический журнал. – 1981. – Т. XXXX. – № 2. – С. 304–312.

343. *Определение* петрофизических характеристик по образцам/Под ред. Дахнова В.Н. – М.: Недра, 1977. – 482 с.

344. *Определение* свойств горных пород импульсным методом ядерного магнитного резонанса (методические указания)/Под ред. В.Д. Неретина. – М.: ВНИИЯГГ, ОНТИ, 1978. – 78 с.

345. *Орлов Е.И., Карпов Е.Н., Топорков В.Г.* Петрофизические исследования коллекторов нефти и газа. – М.: Недра, 1987. – 216 с.

346. *Орлов Л.И.* К методике определения остаточной водонасыщенности центрифугированием//Петрофизика коллекторов нефти и газа/Труды МИНХ и ГП. – М.: Недра, 1975. – Вып. 115.

347. *Орлов Л.И., Карпов Е.Н.* Определение остаточной воды в законсервированных образцах керна//Геология нефти и газа. – 1979. – № 6. – С. 43–47.

348. *Осипов В.И.* Кристаллохимические закономерности гидрофильности глинистых минералов//Вестник Московского университета. Сер. Геология. – М.: МГУ. – 1976. – № 5. – С. 107–110.

349. *Осипов В.И.* Природа прочностных и деформационных свойств глинистых пород. – М.: МГУ, 1979. – 235 с.

350. *Осипов В.И.* Природа структурных связей в глинистых породах//Вопросы инженерной геологии и грунтоведения. – М.: МГУ, 1978. – С. 22–36.

351. *Осипов В.И., Соколов В.Н., Румянцева Н.А.* Микроструктура глинистых пород. – М.: Недра, 1989. – 211 с.

352. *Панасевич А.А., Неминская Н.А., Тарасевич Ю.И.* Применение метода набухания для исследования процессов гидратации-дегидратации дисперсных силикатов//Коллоидный журнал, 1987. – Т. 49. – № 6. – С. 1104–1110.

353. *Патонин А.В.* 2004. ОФАП. Авт. свид. № 3695.

354. *Патонин А.В.* 2004. ОФАП. Авт. свид. № 3696.

355. *Пащенко А.А., Воронков М.Г., Михайленко Л.А., Круглицкая В.Я. и др.* Гидрофобизация. – Киев: Наукова думка, 1973. – 239 с.

356. *Петерсилье В.И., Белов Ю.Я., Веселов Н.Ф., Горбунова С.Г.* К вопросу оценки параметров переходной зоны с использованием кривых капиллярных давлений//Труды ВНИГНИ. – 1982. – Вып. 242. – С. 63–71.

357. *Петерсилье В.И., Рабиц Э.Г., Белов Ю.Я.* Методы и аппаратура для изучения ФЕС пород-коллекторов на образцах большого размера//ТрудыВИЭМС, 1980.

358. *Петкевич Г.И., Усенко Ю.Н., Притулко Г.И.* Применение акустического каротажа при решении геологических задач для разрезов песчано-глинистых пород. – Киев: Наукова думка, 1982. – 171 с.

359. *Петров В.П.* Основы учения о древних корах выветривания. – М.: Недра, 1982. – 343 с.

360. *Петровская А.Н., Володченкова А.И., Макарочкина К.М.* Минеральная природа и обменная емкость глинистого вещества в отложениях сургутской свиты Широтного Приобья/Труды ВНИИ. – М.: Недра. – 1970. – Вып. 56.

361. *Петрофизика.* Справочник в трех книгах. Книга вторая. Техника и методика исследований/Под ред. А.И. Молчанова, Н.Д. Дортман. – М.: Недра, 1992. – 256 с.

362. *Петрофизика.* Справочник в трех книгах. Книга первая: Горные породы и полезные ископаемые/Под ред. д-ра геол.-минер. наук Н.Д. Дортман. – М.: Недра, 1992. – 391 с.

363. *Пешель Г., Белоушек П.* Влияние электролитов на структуру воды вблизи поверхности плавленого кварца//Поверхностные силы в тонких пленках: VI конференция по поверхностным силам. – М.: Наука, 1979. – С. 51–61.

364. *Пирсон С.Д.* Учение о нефтяном пласте. – М.: Гостоптехиздат, 1961. – С. 55.

365. *Поверхностные* пленки воды в дисперсных структурах/Под ред. Е.Д. Щукина. – М.: МГУ, 1988. – 279 с.

366. *Поклонов С.А., Глушенко В.Ж., Трофимова Л.П. и др.* Эффективность электрического разряда для условий нефтяных скважин//Нефтяное хозяйство. – 1992. – № 3. – С. 20–23.

367. *Покровская Г.Н., Калабин Ю.З.* Динамическая пористость и возможность ее использования в подсчетах запасов нефти//Геология нефти и газа. – 1962. – № 4.

368. *Покровская Г.Н., Корчемкин В.Н.* Определение остаточной воды прямым и косвенным методами по кернам скважины 32-бис Советского месторождения//Геология нефти и газа. – 1974. – № 5. – С. 54–57.

369. *Поляков В.Е., Тарасевич Ю.И., Полякова И.Г.* Теплоты адсорбции воды на каолините: – В сб. 7-й Всесоюзной конференции по калориметрии. – М. – 1977. – Вып. 2. – С. 267–272.

370. *Поляков Е.А.* Методика изучения физических свойств коллекторов нефти и газа. – М.: Недра, 1981. – 182 с.

371. *Полякова И.Г., Поляков В.Е., Тарасевич Ю.И.* Изучение состояния воды на поверхности гидрофобизированного каолинита методом микрокалориметрии//ДАН СССР. – 1980. – Т. 253. – № 2. – С. 403–407.

372. *Попов Н.В.* Вопросы связанной воды в геологии//Связанная вода в дисперсных системах. – М.: Издательство МГУ. – 1970. – Вып. 1.

373. *Порядок* отбора, привязки, хранения, движения и комплексного исследования керна и грунтов нефтегазовых скважин: РД 39-0147-716-505–85, изданный Министерством нефтяной промышленности СССР, введенный в действие с 01.01.1986 г.

374. *Поспелов В.В.* Исследование влияния структуры и минерального состава полимиктовых коллекторов нефти и газа на их важнейшие электрические свойства (на примере месторождений Узень и Жетыбай): Дис. канд. геол.-минер. наук. – М.: МИНХ и ГП им. И.М. Губкина, 1975.

375. *Практическая* растровая электронная микроскопия/Под ред. Дж. Гоусдстейна и Х. Яковица. – М.: Мир, 1978. – 656 с.

376. *Проняков В.А., Кузнецов В.В., Правдина Л.И.* Методика определения открытой пористости малоемких пород по керну//Геология нефти и газа. – 1978. – № 7. – С. 25–27.

377. *Пущаровский Д.Ю.* Рентгенография минералов. – М.: ЗАО «Геоинформмарк», 2000. – 296 с.

378. *Райтбурд Ц.М., Кульчицкий Л.И., Слонимская М.В., Солынь А.Л.* О природе энергетической неоднородности адсорбированной воды глин//Криогенные процессы в почвах и горных породах. – М.: Наука, 1965. – С. 55–64.

379. *Райтбурд Ц.М., Слонимская М.В.* Кристаллохимия поверхности глинистых минералов и микроструктура глин//Физические и химические процессы и фации. – М.: Наука, 1968. – С. 42–50.

380. *Райтбурд Ц.М., Слонимская М.В.* Современные представления о системе глинистые минералы – катион – связанная вода//Связанная вода в дисперсных системах. – М. – 1970. – Вып. 1. – С. 78–101.

381. *Растровая* электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: В 2-х книгах. Т. 1. – М.: Мир, 1984. – 303 с.

382. *Ребиндер П.А.* Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. – М.: АН СССР, 1979.

383. *Ребиндер П.А.* Структурно-механические свойства глинистых пород и современные представления физико-химии коллоидов//Труды совещания по инженерно-геологическим свойствам горных пород и методы их изучения. Т. 1. – М.: АН СССР, 1956. – С. 32–44.

384. *Ревизский Ю.В., Шайхлисланова А.С., Давиденко Н.В., Максутов Р.А.* О фазовых переходах в остаточной нефти и связанной воде//Нефтяное хозяйство. – 2000. – № 7. – С. 47–50.

385. *Репин Н.Н.* Оценка толщины и прочности граничных слоев нефти и предельных углеводородов на твердых поверхностях различного химического состава//Физико-химическая гидродинамика: Межведомств. сбор. Башк. ун-та. – Уфа, 1987. – С. 94–99.

386. *Ржевский В.В., Новик Г.Я.* Основы физики горных пород. – М.: Недра, 1978. – 390 с.

387. *Роде А.А.* Почвенная влага. – М.: АН СССР, 1952. – 456 с.

388. *Рудаков Г.В.* Вопросы физико-химии нефтей и коллекторов//Труды Гипротюменьнефтегаз. – Тюмень, 1971. – Вып. 25. – С. 3–141.

389. *Руководство* по гидродинамическим методам контроля текущей нефтенасыщенности про-

дуктивных пластов, разрабатываемых при режиме вытеснения нефти водой. – М.: Министерство нефтяной промышленности, ВНИИнефть, 1969.

390. *Румянцева Н.Н.* Определение емкости обмена образцов горных пород//Петрофизика коллекторов нефти и газа//Труды МИНХ и ГП. – М.: Недра, 1975. – Вып. 115. – С. 45–56.

391. *Руппенейт К.В.* Механические свойства горных пород. – Углетехиздат, 1956.

392. *Русанов А.И.* 100 лет теории капиллярности Гиббса//Современная теория капиллярности. – Л.: Химия, 1980.

393. *Русанов А.И.* О влиянии размера пор на адсорбцию//ДАН СССР. 1974. – Т. 218. – № 4. – С. 882–885.

394. *Ручкин А.В., Орлов Л.И., Топорков В.Г., Фоменко В.Г.* Изучение коллекторов по керну, отобранному при бурении на растворах с нефтяной основой//Геология нефти и газа. – 1981. – № 11. – С. 28–35.

395. *Савельев Б.А.* Значение адсорбированной воды в формировании структурного сцепления в мерзлых породах//Связанная вода в дисперсных системах. – М.: МГУ. – 1980. – Вып. 5. – С. 25–33.

396. *Сайкин С.Ф.* О водонефтяном контакте. Итоговая конференция КГУ за 1961 г., секция математических наук, 1962.

397. *Сайкин С.Ф.* Определение положения ВНК при помощи карты изобар//Нефтяное хозяйство. – 1957. – № 4.

398. *Самойлов О.Я.* Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. – М.: АН СССР, 1957. – 182 с.

399. *Саркисян С.Г., Котельников Д.Д.* Глинистые минералы и проблемы нефтегазовой геологии. – Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: Недра, 1980. – 292 с.

400. *Сельский Р.В., Киселев И.С.* Усовершенствование методики определения смачиваемости образцов горных пород//Разведка и разработка нефтяных и газовых месторождений. – М.: Недра. – 1989. – № 26. – С. 103–108.

401. *Семёнова Н.А., Чен-Син Э.* Математические методы в задачах петрофизики и корреляции. – М.: Наука, 1983. – С. 53.

402. *Сизоненко О.Н., Любимов А.Д., Денисюк О.Н. и др.* Исследование зависимости фильтрационных характеристик коллекторов от воздействия электрического разряда в водонефтяной эмульсии//Нефтяное хозяйство. – 2002. – № 1. – С. 43–45.

403. *Скибицкая Н.А., Морозович Я.Р.* Метод аспирационной термомассометрии для изучения водонасыщенности горных пород//Петрофизика коллекторов нефти и газа/Труды МИНХ и ГП им. И.М. Губкина. – 1975. – Вып. 115. – С. 31–39.

404. *Склянкин А.А., Киреев К.В.* О механизме взаимодействия воды с поверхностью каолинита//Связанная вода в дисперсных системах. – М.: МГУ. – 1972. – Вып. 2. – С. 86–96.

405. *Славкин В.С., Страхов П.Н., Френкель С.М.* Новый методический прием учета емкости пород-коллекторов порового типа при оценке запасов нефти и газа//Геология нефти и газа. – 1996. – № 2. – С. 17–22.

406. *Слонимская М.В., Райтбурд Ц.М.* О структуре адсорбированной воды каолинита и монтмориллонита//ДАН СССР. – 1965. – Т. 162. – № 1. – С. 176–178.

407. *Соколов В.Н.* Микромир глинистых пород//Соросовский образовательный журнал. – М., 1996. – № 3. – С. 56-64.

408. *Сонич В.П., Ильин В.М., Мамяшев В.Г., Питкевич В.Г.* Некоторые особенности водопроницаемости глинистых коллекторов//Вопросы методики исследования и интерпретации промыслово-геофизических материалов в разрезах скважин Тюменской области/Труды ЗапСибНИГНИ. – Тюмень, 1974. – Вып. 77.

409. *Сонич В.П., Медведев Н.Я., Мишарин В.А., Черемисин Н.А., Шеметилло В.Г.* Состояние и перспективы применения методов повышения нефтеотдачи пластов и интенсификации добычи нефти на месторождениях ОАО «Сургутнефтегаз»//Нефть Сургута//Нефтяное хозяйство. – 1997. – № 5. – С. 22–23.

410. *Сонич В.П., Черемисин Н.А., Батурин Ю.Е.* Влияние снижения пластового давления на фильтрационно-емкостные свойства пород. – М.: Нефтяное хозяйство. – 1997. – № 9. – С. 52–57.

411. *Сонич В.П., Малышев А.Г., Малышев Г.А.* Механические свойства пород продуктивных отложений центральных районов Западной Сибири//Тезисы 1-го Международного симпозиума

«Наука и технология углеводородных дисперсных систем». – М.: ГАНГ им. И.М. Губкина, 1997. – С. 36.

412. *Справочник* по физическим свойствам минералов и горных пород при высоких термодинамических параметрах/Под ред. М.П. Воларовича. – М.: Недра, 1978. – 237 с.

413. *Справочное* руководство по петрографии осадочных пород. – Т. 1/Под ред. В.Б. Татарского. – Л., 1958.

414. *Стеленный Я.Т., Яценко Г.Г.* Способ учета глинистости при определении пористости коллекторов по данным акустического и нейтронного каротажа//ВНИИОЭНГ. Сер. Нефтегазовая геология и геофизика. – 1980. – № 5.

415. *Страхов Н.М.* Типы литогенеза и их эволюция в истории Земли. – М.: Госгеолтехиздат, 1963. – 535 с.

416. *Страхов П.Н., Щербаков В.В.* Новый способ учета пористости карбонатных пород при подсчете запасов нефти и газа//Геология, геофизика и разработка нефтяных месторождений. – 1994. – № 12. – С. 15–17.

417. *Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В.* Физико-химические основы смачивания и растекания. – М.: Химия, 1976. – 232 с.

418. *Сургучев М.Л., Желтов Ю.В., Симкин Э.М.* Физико-химические микропроцессы в нефтегазоносных пластах. – М.: Недра, 1984. – 212 с.

419. *Танкаева Л.К., Нейман В.С., Берман Л.Б.* Методика изучения подвижности воды в глинистых песчаниках//Связанная вода в дисперсных системах. – М.: МГУ. – 1977. – Вып. 4. – С. 90.

420. *Танкаева Л.К.* Исследование метода определения остаточной водонасыщенности газонефтесодержащих пород по кривым изотермической сушки образцов керна//Геология и разведка газовых и газоконденсатных месторождений: реф. сб. – М.: ВНИИЭГАЗПРОМ, 1969. – Вып. 4. – С. 34–43.

421. *Танкаева Л.К.* Исследование поверхностной активности глинистых газонефтесодержащих пород//Петрофизика коллекторов нефти и газа/Труды МИНХ и ГП им. И.М. Губкина. – М.: Недра. – 1975. – Вып. 115. – С. 50–56.

422. *Танкаева Л.К.* Исследование связанной воды в глинистых песчаниках//Связанная вода в дисперсных системах. – М.: МГУ. – 1974. – Вып. 3. – С. 20–32.

423. *Танкаева Л.К.* О механизме адсорбции воды на глинистых песчаниках//Связанная вода в дисперсных системах. – М.: МГУ. – 1980. – Вып. 5. – С. 150–161.

424. *Танкаева Л.К., Сечина Л.С., Приваленко Н.В.* К методике гранулометрического анализа сцементированных осадочных пород с одновременным определением емкости катионного обмена// Геология нефти и газа. – 1983. – № 11. – С. 46–52.

425. *Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д.* Применимость уравнения БЭТ к изотермам сорбции паров воды на монтмориллоните//Украин. хим. журн. – Киев: Наукова думка, 1967. – Т. XXXIII. – Вып. 5. – С. 458–467.

426. *Тарасевич Ю.И., Поляков В.Е., Полякова И.Г., акад. АН УССР Овчаренко Ф.Д.* Теплоты адсорбции воды на Li-каолините//ДАН СССР. – 1977. – Т. 232. – № 2. – С. 395–397.

427. *Тарасевич Ю.И.* О формах связи воды в дисперсных силикатах//Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. – Киев: Наукова думка. – 1979. – Вып. 11. – С. 48–55.

428. *Тарасевич Ю.И.* Природные адсорбенты в процессах очистки воды. – Киев: Наукова думка, 1981. – 208 с.

429. *Тарасевич Ю.И.* Химия и технология воды. – Киев. – 1980. – Вып. 2. – С. 99.

430. *Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д.* Адсорбция на глинистых минералах. – Киев: Наукова думка, 1975. – 350 с.

431. *Тарасевич Ю.И., Поляков В.Е., Климова Г.М., Панасевич А.А.* Исследование сорбции метиленового голубого на слоистых сликатах// Укр. хим. журн. – 1970. – Т. 45. – № 5. – С. 420–424.

432. *Тарасевич Ю.И., Руденко В.М.* Влияние обменных катионов на адсорбцию воды каолинитом//Украин. хим. журн.. – 1972. – Т. XXXVIII. – Вып. 9. – С. 893–897.

433. *Тарасевич Ю.И., Руденко В.М.* Применение уравнения БЭТ и Лэнгмюра к изотерме адсорбции паров воды на вермикулите//Укр. хим. журн. – 1971. – Т. XXXVII. – № 8. – С. 777–784.

434. *Товбин М.В., Товбина З.М.* Двумерное коллоидное состояние и его значение в активности твердых тел//Коллоидный журнал.– 1979. – Т. 41. – № 2. – С. 386–389.

435. *Ториков Д.М.* К вопросу о затухании фильтрации полярных нефтей//ДАН СССР. – 1952. – Т. 34. – № 6.

436. *Травкин В.М., Югина О.Л.* Микрокалориметрические исследования смачиваемости нефтенасыщенных пород//Разработка нефтяных месторождений в различных геолого-геофизических условиях/Труды Гипровостокнефти. – Куйбышев. –1984. – С. 112–118.

437. *Требин Г.Ф.* Фильтрация жидкостей и газов в пористых средах. – М.:Гостоптехиздат, 1959.

438. *Требин Ф.А.* Нефтепроницаемость песчаных коллекторов. – М.: Гостоптехиздат, 1945.

439. *Туезова Н.А., Брюзгина Н.И., Дорогиницкая Л.М.* Акустические и коллекторские свойства продуктивных отложений Западной Сибири//Петрофизика коллекторов нефти и газа/Труды МИНХ и ГП им. И.М. Губкина. – М.: Недра. – 1975. – Вып. 115.

440. *Тульбович Б.И.* Коллекторские свойства и химия поверхности продуктивных пород. – Пермь, изд-во «Пермь», 1975. – 194 с.

441. *Тульбович Б.И.* Методы изучения пород-коллекторов нефти и газа. – М.: Недра, 1979. – 199 с.

442. *Тхостов Б.А., Везирова А.Д., Вендельштейн Б.Ю., Добрынин В.М.* Нефть в трещинных коллекторах. – М.: Недра, 1970. – 221 с.

443. *Усманов И.Ш.* Оперативное исследование керна – новое направление оптимизации геолого-разведочных работ//Нефтяное хозяйство. – 2004. – № 6. – С. 60–62.

444. *Усманов И.Ш.* Новые технологии исследования полноразмерного керна//Нефтяное хозяйство. – 2002. – № 8. – С. 52–55.

445. *Успенский В.А.* Введение в геохимию нефти. – М.: Наука, 1970.

446. *Ушатинский И.Н.* Литология и перспективы нефтеносности юрско-неокомских битуминозных отложений Западной Сибири//Геология нефти и газа. – 1981. – № 2. – С. 11–22.

447. *Ушатинский И.Н., Цепелев Н.С.* Об определении времени и длительности формирования нефтяных залежей по глинистым минералам//ДАН СССР. – 1969. – Т. 186. – № 2.

448. *Ушатинский И.Н., Цепелев Н.С., Гаврилова Л.М.* О минералогии и физико-химических особенностях глинистых покрышек и цемента коллекторов нефтяных месторождений Западной Сибири//Геология нефти и газа. – 1969. – № 10.

449. *Фаррар Т., Беккер Э.* Импульсная и Фурье-спектроскопия ЯМР. – М.: Мир, 1973. – 164 с.

450. *Федорцов В.К., Ягафаров А.К., Кудрявцев И.А. и др.* Технологическая возможность исследования реологических свойств пластовых нефтенасыщенных систем в низкопроницаемом гранулярном коллекторе//Нефтяное хозяйство. – 2004. – № 12. – С. 58–60.

451. *Федякин Н.Н.* О температурном расширении воды в микрокапиллярах//ДАН СССР. – 1961. – Т. 138. – № 2. – С. 1389–1391.

452. *Федякин Н.Н.* Об изменении структуры воды при конденсации в капиллярах//Коллоидный журнал. – 1962. – Т. XXIV. – № 4. – С. 497–501.

453. *Физико-химические* процессы в глинистых породах/Под ред. Ю.Б. Осипова. – М.: Изд-во МГУ. – 1980. – 146 с.

454. *Фокин. А.Н., Сапожников А.Е.* Комплексный петрофизический анализ при моделировании нефтенасыщенности в коллекторах нефти и газа//Нефтяное хозяйство. – 2004. – № 12. – С. 50–52.

455. *Хавкин А.Я.* Моделирование диспергирования нефти при вытеснении ее в поровом пространстве//Материалы Первого Международного симпозиума «Наука и технология углеводородных дисперсных систем». – М.: ГАНГ им. И.М. Губкина, 1997. – С. 25.

456. *Хавкин А.Я.* О роли дисперсности системы нефть – вода – порода в процессах вытеснения нефти из пористых сред. – М.: РГУ им. И.М. Губкина, Нефть и Газ. – 1998. – Вып. 19. – 63 с.

457. *Хавкин А.Я.* Физические аспекты многофазной фильтрации в пористой среде//Нефтяная промышленность: Обз. инф. Сер. Геология, геофика и разработка нефтяных месторождений. – 1991. – 60 с.

458. *Хайрединов Н.Ш., Губайдуллин А.А., Юдинцев Е.А., Блинов С.А.* Некоторые результаты оценки влияния способов экстракции нефтенасыщенных карбонатных пород на их коллекторские свойства//Труды ТАТНИПИНЕФТЬ. – Казань. – 1987. – № 6. – С. 103–109.

459. *Хайрединов Н.Ш., Кукушкина Е.А., Кордияк Ю.Е.* Влияние химического состава пород на свойства поверхности порового пространства коллекторов нефти//Геология и геохимия горючих ископаемых. – Киев: Наукова думка. – 1986. – № 67. – С. 42–45.

460. *Хайрединов Н.Ш., Кукушкина Е.А., Рахманкулов Д.А., акад. АН БАССР Паушкин Я.М.* Но-

вые представления о химическом составе поверхности порового пространства нефтяных коллекторов//ДАН СССР. – 1985. – Т. 282. – № 5. – С. 1183–1185.

461. *Ханин А.А.* Петрофизика нефтяных и газовых пластов. – М.: Недра, 1976. – 295 с.

462. *Ханин А.А.* Породы-коллекторы нефти и газа и их изучение. – М.: Недра, 1969. – 366 с.

463. *Хейфец Л.И., Неймарк А.В.* Многофазные процессы в пористых средах. – М.: Химия, Изд-во ИЛ, 1982. – 320 с.

464. *Хилл Х.И., Милберн И.Д.* Влияние глинистости и минерализации пластовых вод на диффузионно-адсорбционные потенциалы пород-коллекторов//Вопросы промысловой геофизики. – М.: Гостоптехиздат. – 1957. – С. 123–137.

465. *Хоминец З.Д.* Об учете аномального электрического сопротивления остаточной воды при оценке коэффициентов нефтегазонасыщения терригенных коллекторов//Разведка и разработка нефтяных и газовых месторождений. – Львов. – 1989. – № 26. – С. 37–41.

466. *Хоминец З.Д.* Оценка коэффициентов пористости терригенных коллекторов с дисперсным типом глинистости по данным акустического метода//ВНИИОЭНГ. Сер. Нефтегазовая геология и геофизика. – 1981. – № 9.

467. *Храмова В.Г.* Теоретическое обоснование связи между пористостью и проницаемостью//Геология, гидрогеология и разработка нефтяных месторождений Западного Казахстана//Труды ин-та геологии и геофизики. – М.: Недра. – 1971. – Вып. 2.

468. *Цеттлемойер А. и Нарайн К.* Теплоты смачивания и поверхность раздела пар – твердое тело//Межфазная граница газ – твердое тело. – М.: Мир, 1970. – С. 129–149.

469. *Цимельзон А.И.* Некоторые вопросы построения эмпирических моделей петрофизических зависимостей в автоматизированных системах интерпретации промыслово-геофизических материалов//Изв. вузов. Сер. Нефть и газ. – 1978. – № 11. – С. 7–12.

470. *Цимельзон А.И.* Построение моделей взаимосвязей между геолого-геофизическими параметрами в статистически неблагоприятных условиях//Математические методы идентификации моделей в геологии. – М.: Наука, 1983. – С. 26–31.

471. *Чекалюк Э.Б., Кутовая Д.В.* Новая методика определения проницаемости кернов//Нефтяная и газовая промышленность. – 1962. – № 1.

472. *Чеховских М.М., Питьева К.Е.* Исследование закономерностей изменения химического состава растворов, полученных путем отпрессовывания мономинеральных глин при различных давлениях//Связанная вода в дисперсных системах. – М.: МГУ. –1972. – Вып. 2. – С. 180–194.

473. *Чураев Н.В.* Физико-химия процессов массопереноса в пористых средах. – М.: 1990. – 272 с.

474. *Чухров Р.В.* Коллоиды в земной коре. – М.: АН СССР, 1955. – 670 с.

475. *Шапиро Д.А.* Некоторые вопросы теории диффузионно-адсорбционных (мембранных) потенциалов в буровых скважинах//Прикладная геофизика. – М.: Гостоптехиздат, 1958. – Вып. 19.

476. *Шапиро Д.А.* Физико-химические явления в горных породах и их использование в нефтепромысловой геофизике. – М.: Недра, 1977. – 191 с.

477. *Шлыков В.Г.* Рентгеновские исследования грунтов. – М.: Изд-во МГУ, 1991.

478. *Шнурман Г.А., Бирюкова О.В., Иванов В.Н.* Выделение коллекторов в триасовых отложениях Восточного Предкавказья//ВНИИОЭНГ. Сер. Нефтегазовая геология и геофизика. – 1982. – Вып. 10. – С. 29–31.

479. *Шнурман Г.А., Терентьев В.Ю., Афанасьев В.С.* Методика определения пористости, нефтенасыщенности и компонентного состава терригенных гранулярных коллекторов с высоким содержанием алевритового материала//ВНИИОЭНГ. Сер. Нефтегазовая геология и геофизика. – 1980. – Вып. 11. – С. 40–45.

480. *Шторм Р.* Теория вероятностей. Математическая статистика. Статистический контроль качества. – М.: Мир, 1970.

481. *Шульце Х.И.* Нестабильные тонкие пленки жидкости на гидрофобизированных кварцевых поверхностях//Поверхностные силы в тонких пленках: Материалы VI конференции по поверхностным силам. – М.: Наука, 1979. – С. 165.

482. *Щелкачев В.Н.* Анализ подобия параметров гидравлики//Нефтяное хозяйство. – 1948. – № 1.

483. *Щелкачев В.Н.* Упругий режим пластовых водонапорных систем. – М.: Гостоптехиздат, 1948.

484. *Эйриш М.В., Бацко Р.С., Двореченская А.А. и др.* Адсорбционный анализ глинистых мине-

ралов с применением органических красителей//Изв. АН КазССР. Сер. Геологическая. – 1975. – № 4. – С. 82–88.

485. *Экспериментальные* методы в адсорбции и молекулярной хромотографии/Под ред. А.В. Киселева, В.П. Древинг. – М.: Изд-во МГУ, 1973.

486. *Элланский М.М.* Изучение взаимосвязей свойств пористых сред в задачах нефтепромысловой геологии и геофизики//Математические методы описания горных пород и расчета их эффективных свойств: Материалы симпозиума, февраль 1985. – М.: Наука, 1986. – С. 58–65.

487. *Элланский М.М.* Методика комплексной обработки промыслово-геофизических материалов и керна при изучении продуктивных коллекторов с помощью математических методов и ЭВМ//ВНИИОЭНГ. Сер. Нефтегазовая геология и геофизика. – 1972. – № 6. – С. 37.

488. *Элланский М.М.* Оценка подсчетных параметров залежей нефти и газа с помощью ЭВМ//ВНИИОЭНГ. Обзорная информация. Сер. Нефтегазовая геология и геофизика. – 1985. – Вып. 4. – 60 с.

489. *Элланский М.М.* Петрофизические основы комплексной интерпретации данных геофизических исследований скважин. – М.: Изд-во «ГЕРС», 2001. – 229 с.

490. *Элланский М.М.* Петрофизические связи и комплексная интерпретация данных промысловой геофизики. – М.: Недра, 1978. – 215 с.

491. *Элланский М.М., Еникеев Б.Н.* Использование многомерных связей в нефтегазовой геологии. – М.: Недра, 1991. – 205 с.

492. *Элланский М.М., Еникеев Б.Н.* Компьютерное моделирование и современные компьютерные технологии в нефтегазовой геологии: Учеб. пособие. – М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 1999.

493. *Элланский М.М., Рынская Г.О., Дмитриева Т.А.* Влияние минерализации пластовой воды на остаточную водонасыщенность глинистых терригенных пород//Деп. ВИНИТИ. 26.05.1987, № 3788-В87.

494. *Элланский М.М., Холин А.И., Зверев Г.Н., Петров А.П.* Математические методы в газонефтяной геологии и геофизике. – М.: Недра, 1972. – 208 с.

495. *Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л.* Спектроскопия ядерного магнитного резонанса. Т. 1. – М.: Мир, 1968. – 630 с.

496. *Эндрю Э.* Ядерный магнитный резонанс. – М.: ИЛ, 1957. – 299 с.

497. *Эррос Д.А.* Определение относительных проницаемостей и функций распределения при вытеснении нефти водой//ДАН СССР. – 1956. – Т. 110. – № 5.

498. *Яворский Б.М., Пинский А.А.* Основы физики. Т. 2. – М.: Наука, 1974.

499. *Ягафаров А.К., Кузнецов Н.П., Ручкин А.А., Нагарев О.А. и др.* Теоретические и практические аспекты методологии вскрытия продуктивных пластов и интенсификации притоко//Нефтяное хозяйство. – 2004. – № 12. – С. 32–35.

500. *Ярошук А.Э., Духин С.С.* О влиянии частично нерастворяющего объема на структуру равновесного двойного электрического слоя//Коллоидный журнал. – 1983. – Т. XLV. – № 3. – С. 527–534.

501. *Adamson A.W.* Physical chemistry of surfaces, fourth edition//John Wiley and Sons. Inc. New York City. – 1982. – P. 332–68.

502. *Amott E.* Observatoins relating to the wettability of porous rock//Trans. AJME. – 1959. – V. 216. – P. 156–162.

503. *Anastasion N., Fincham D., Singer K.*//JCS. Faraday Trans II. – 1983. – V. 79. – № 11. – P. 1639–1651.

504. *Anderson D.M., Low P.F.* Density of water adsorbed on Wyoming Bentonite//Nature. – 1957. – V. 180. – № 11. – P. 1194.

505. *Anderson W.G.* Wettability Literature Survey. Part 4. Effects of wettability on capillary pressure. JPT, October. – 1987. – V. 39. – № 10. – P. 1283–1300.

506. *Anderson W.G.* Wettability literature survey. Part 1. Rock-oil-brine interactions and effects of core handling on wettability//YPT, October, 1986. – P. 1125–1144.

507. *Anferova S., Anferov V.,Rata D.G., Blumich B. at al.,*//Mobile NUR device for measurements of porosity and pore size distributions of drilled core samples. Concepts in Magnetic Resonance Part B: Magnetic Resonance Engineering. – 2004. – V. 23 B. – № 1. – P. 26–32.

508. *Arnold J., Clauser Ch., Pechnig R. Anferova S. Anferov V. [illegible]*

mearbility from mobile NMR Core-Scanning//Petrophysics. – V. 47. – № 4 (august, 2006). – P. 306–314.

509. *Aufricht W.R., Koepf E.H.* The interpretation of capillary pressure dats from carbonate reservoir//Trans. of AJMME. – 1957. – V. 210. – P. 402.

510. *Bloembergen N., Purcell E., Pound.* Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption//Phys/Rev. – 1948. – 73. – N 7. – P. 679–712.

511. *Bobek J.E., Mattax C.C. and Denekas M. O.* Reservoir rock wettability – its significance and evaluation//Trans. AJME. – 1958. – V. 213. – P. 155–60.

512. *Boneau D.F. and Clampitt R.L.* A surfactant System for the oil wet sandstone of the North Burbank unit//JPT (may, 1977). – P. 501–06.

513. *Brown C.E. and Neustadter H.* The Wettability of oil/water/silica systems with reference to oil recovery//J.Cdn.Petr/Techn. (July – Sept, 1980). – V. 19. – № 3. – P. 100–110.

514. *Brown Harry W.* Capillary pressure investigations//Trans of AMME. – 1951. – V. 192. – P. 67.

515. *Brunauer S., Emmett P. H., Teller E.* Adsorption of gases in multimolecular layers//J. Amer. Chem. Soc. – 1938. – V. 60 – P. 309–119.

516. *Buckley S., Leverett M.C.* Mechanism of fluid displacement in sands//Trans. AJME. – 1942. – V. 146. – P. 107–116.

517. *Buckley J.S., Takamura K., Morrow N.R.//* Influence of electrical surface charges on the wetting properties of crud oil//SPE. Reservoir Engineering, August, 1989. – V. 4. – № 3. – P. 332–340.

518. *Calhoun C., Lewis M. and Newman B.C.* Experiments on the capillary properties of porous solids//Trans. of AJMME. – 1949. – V. 186. – P. 189.

519. *Carpenter C.B., Spencer G.B.* Compressibility measurments of consolidated oil sands//Oil Weekly. – 1940. – V. 100. – № 3. – P. 22.

520. *Chilinger G.V. and Jen T.F.* Some notes on wettability and relative permeabilities of carbonate reservoir rocks//Energy Sourses. – 1983. – V. 7. – № 1. – P. 67–75.

521. *Christon N.J., Whitehouse J.S., Nicholson D. Parsonage N.G.*//Mol. Phys. – 1985. – V. 55. – № 2. – P. 397–410.

522. *Clemenz D.M.* Interaction of petroleum heavy ends with montmorillonite//Clay and Clay minerals. – 1976. – V. 24. – P. 312–319.

523. *Coley F.H., Mardsen S.S. and Calhoun J.S.* A study of the effect of wettability on the behavoir of fluids in synthetic porous media//Producers Monthly (June, 1956). – V. 20. – № 8. – P. 29–45.

524. *Corey A.T.* The interrelation between gas and oil relative permeabilities//Prod. Monthly. – 1954. – V. 19. – November. – P. 38–41.

525. *Cornford C.C., Morrow J.A., Turrington A., Miles J.A. and Brooks J.* Some geological controls on oil composition in the U. K. North See in J. Brooks, ed., Petroleum geochemistry and exploration of Europe: London, Black well Scientific Publications. – 1983. – P. 175–194.

526. *Craig F.F.* The reservoir engineering aspects of wettability on reservoir rocks and its evaluation//Prod. Monthly (April 1968). – V. 32. – № 4. – P. 2–7.

527. *Cram P.J.* Wettability studies with non-hydrocarbon Constituents of crude oil//Petroleum recovery Research Inst., research report RR-17 (Dec. 1972).

528. *Cuice L.E., Longeron D. and Pacsirszky J.* On the necessity of repleting reservoir conditions in laboratory displacement studies//Paper SPE.7785 presented of the 1979 SPE Middea East oil Technical Conference, Bairain, March, 25–29.

529. *Cuiec L.E. et al.*: Determination of the wettability of a sample of reservoir rock// Rev.Inst.Franc.du petrole (Sept-Oct.1978). – V. 33. – № 5. – P. 705–28.

530. *Cuiec L.E. et al.*: Recommendations for the determination of the wettability of a specimen of reservoir rock//Rev. Inst.Franc.du Petrole (Nov-Dec, 1978). – V. 33. – № 6. – P. 907–914.

531. *Cuiec L.E.* Rock/crude oil interactions and wettability: an attempt to understand their interreaction//Paper SPE 13211 presanted at the 1984 SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Houston, sept. – P. 16–19.

532. *Davis I.T., Rideal E.K.* Interfacial phenomena//Academic Press., New – York, 1963.

533. *Dekany L., Szolto, Nady L.G.* Selective adsorption of Liquid mixtures on organophilic clay minerals// Progr. In colloid and Polym. Sci. – 1978. – V. 65. – P. 125–132.

534. *Derjaguin B.V., Churaev N.V.* Structure of the boundary layers of liquids and its influence on the mass transfer in fine porous//Progr.Surface Sci. – 1981. – V. 114. – № 1. – P. 69–130.

535. *Domany E., Schick M., Walker J.S.* Classification of continuous order-disorder transitions in adsorbed monolayers//Phys. Rev. – 1971. – № 5. – P. 2209–2217.

536. *Donaldson E.C. and Thomas R.D.* Microscopic observations of oil displacement in water-wet and oil-wet Systems//Paper SPE 3555 presented at the 1971 SPE Annual Meeting – New Orleans, Oct. 3–6.

537. *Donaldson E.C.* Oil-water-rock wettability measurement//Proc. American Chemical Soc. Div. of Petroleum Chemistry (March 29 – April 3, 1981). – V. 26. – № 1. – P. 110–22.

538. *Donaldson E.C., Thomas R.D. and Lorenz P.B.* Wettability determination and its effect on recovery efficiency//SPEJ (March 1969). – P. 13–20.

539. *Dotson B.I., Slobod R.A., McCreery P.N. and Spurlock J.W.* Porosity-measurement comparisons by five laboratories// Trans. of AJME. – 1951. – V. 192. – P. 341.

540. *Drost-Hansen W.* Structure of water near solid interface//Jnd. Eng.Chem. – 1969. – V. 61. – № 11.

541. *Dullien F.A.L.* Porous media: Fluid transport and pore structure//Academic Press, New-York-City, 1979.

542. *Duyvis E.M. and Smits L.J. M.*A Test for the wettability of carbonate rocks//SPEJ. (March 1970). – P. 3–4.

543. *Eberl D.D.* Clay minerals formation and transformation in rocks and soils//Philosophical Transactions of the Royal Society of London. 1984. – V. A3U. – P. 241–257.

544. *Ehrlich R. and Wygal R.J.* Interrelation of crude oil and rock properties with the recovery of oil by Caustic water flooding. SPEJ (Aug. 1977). – P. 263–70.

545. *Eick J.D., Good R.J. and Newmann A.W.* Thermodynamics of contact angles: II. Rough solid Surface//J. of Colloid Interface Sci (Nov. 1975). – V. 53. – № 2. – P. 235–248.

546. *Fatt J. and Klikoff W.*A Effect of fractional wettability on multiphase flow through porous media//Trans. AJNE (1959). – V. 216. – P. 426–432.

547. *Fitzmorris R.E., Kelsey F.J. and Pande K.K.* Effect of crossflow on sweep efficiency in water/oil displacement in here rogeneous reservoirs//1992, SPE 24901 in SPE Annual-Technical conference and Exhibition Proceedings: Society of Petroleum Engineers, vol, sigma. – P. 447–460.

548. *Galloway J.R.* The determination of connate water saturation by the use of the centrifuge// Prod. Monthly. – 1951. – V. 16. – № 2.

549. *Gant P.L. and Anderson W.G.* Core cleaning for restoration of native wettability//Paper SPE. 14875 (Oct.1985), Available at SPE, Richardson, TX.

550. *Geffen T.M. et al.*: Experimenthal investigation of factors affecting laboratory relative permeability measurements//Trans. AJME (1951). – V. 192. – P. 99–110.

551. *Glaeser R., Mering I.* Isotermes d'hydratation des montmorillonites bi-ioniques (Na, Ca)// Clay and Clay Mineral. – 1954. – V. 2. – № 12. – P. 188–193.

552. *Good R. J.* Contact angles and the surface-free energy of solids//Surface and Colloid Science. Plenum-press, New-York-City (1979). – V. 11. – V. 1–29.

553. *Good R.J. and Mikhail R.S.*//Powder Technology. – 1981. – V. 29. – P. 53–62.

554. *Graham Iohn W.* Reverse wetting logging//Trans AJMNE. – 1958. – V. 213. – P. 304.

555. *Gran J.A. and Herron M.M.* Absolute elemental concentrations estimated from geochemical well logging using neutron-induced gamma-ray sperctrometry and geological model//Amer. Assoc. Petroleum Geologists Annual meeting, June 7–10. – 1987. – Los-Angeles.

556. *Gregor H.P.* Gibbs-Donnan equilibria in ion exchange resin systems//J.Amer.Chem.Sci. – 1951. – V. 73. – № 2. – P. 642–650.

557. *Griggs D.* Deformation of rock under high confining pressure//J. Geology. – 1936. – V. 44. – P. 541.

558. *Grist D.M., Langley G.O. and Neustadter E.L.* The dependence of water permeability on corcleaning methods in the case of same sandstone samples//J. Cdn. Petr. Techn. (April–June 1975). – V. 14. – № 2. – P. 48–52.

559. *Harkins W.D. and Jura G.*J. of Amer. Chem. Soc. 1944. – V. 66. – P. 1366.

560. *Herron M.M. and Grau J.A.* Clay and framwork mineralogy, cation exchange, matrix density, and porosity from geochemical well logging in kern county, California//Amer. Assoc. Petroleum Geologists Annual meeting, June 7–10. – 1987. – Los-Angeles.

561. *Herron Michael M.* Estimating the intrinsic permeability of clastic sediments from Geochemical date//SPWLA Twenty-Eighth Annual Logging Symposium, June 29 – July 2, 1987.

562. *Hill J.H., Millburn J.D.* Effect of clay and water salinity on electrochemichal behaviour of reservoir rocks//J. Petr. Technology, March, 1956.

563. *Hoffman R.H.* Technique for the determination of capillary pressure curves using a constantly accelerated centrifuge//Trans of AJMME. – 1963. – № 228.

564. *Honarpour M., Koederitz L.F., Harvey A.H.* Empirical equations for estimating two phase relative permeability in consolidated rock//JPT. –1982. – V. 34. – № 12. – P. 2905–2908.

565. *House W.A.* Adsorption on rondom configuration of adsorptive heterogeneties//J. of Coll. and Interface Sci. – 1978. – V. 67. – № 1. – October 15. – P. 166–180.

566. *HSU, Wen-Fu Li, Xiaoyu, Flumerfelt R.W.* Wettability of porous media by NMR Relaxation methods//Texas A and M.U. (Copyright 1992, Society of Petroleum Engineers, inc. 67th Annual Technical conference and Exibition of the Society of Petroleum Engineers, Washington, DC, October 4–7, 1992).

567. http://inova.exponenta.ru/index.html

568. *Jennings H.J.* Jr. Surface properties of natural and synthetic porous media//Prod. Monthly, (March, 1957). – V. 21. – № 5. – P. 20–24.

569. *Jennings H.J.* Waterflood behaviour of higt viscosity crude in preserved soft and unconsolidated cores//JPT (Jan. 1966). – P. 116–120.

570. *Johanson R.T. and Dunning H.N.* Relative wetting tendencies of crude oil by the capillarimetric method//J. Prod. Monthly, (Sept.1959). – V. 23. – № 11. – P. 20–22.

571. *Johnson C.E.* Status of caustic and emulsion methods//JPT (Jan. 1976). – P. 85–92.

572. *Johnson E.F., Bossler D.P., Baumann V.O.* Calculation of relative permeability from displacement experiments//Trans. of AJMME. – 1959. – V. 216. – P. 370.

573. *Johnson R.E. and Dettree R.H.* Wettability and contact engles//J. of Surface and Colloid Science, E. Matijevic (ed) Wieley Intersceience, New-York-City, (1969). – P. 2. – P. 85–153.

574. *Keelan D.K.* A critical review of core analysis techniques//J. Cdn. Petr. Technol. (April – June 1972). – V. 11. – № 2. – P. 42–55.

575. *Kennedy H.T., Burja E.O. and Boykin R.S.* An investigation of the effects of wettability on the recovery of oil by water flooding//J. Phys. Chem. (sent. 1955). – V. 59. – P. 867–69.

576. *Kenyon W.E., Day P.L., Straley C. and Willemsien I.E.* A three part study of NMR longitudinal relaxation properties of water – saturated sand-stones: Formation Evaluation. – 1988. – Vol 3. – № 3. – P. 622–636.

577. *Kimbler O.K., Reed R.L., Silberberg J.H.* Physical characteristics of natural films formed at crude oil-water interfaces//Society of Petr. Eng. J. – June 1966. – V. 6. – № 2.

578. *Klinkenberg L. J.* The permeability of porous media to liquids and gases//Appl. Drilling and production practies. – 1941. – P. 200.

579. *Knuth Eldon U.* Coexisting mobile and localized adsorption//J. Chem.Phys. – 1978. – V. 69. – № 11. – P. 5073–5076.

580. *Kyte J.R., Newmann V.O. and Mattax O.C.* Effects of reservoir Environment on water-oil displacements//JPT, (Jun. 1961). – P. 579–582.

581. *Larsen R. G., Scriven L. E. and Davis H. T.* Percolation theory of two phase flow in porous media//Chem. Eng. Sci. – 1981. – V. 36. – № 1. – P. 57–84.

582. *Leja J.* Surface Chemistry of froth flotation//Plenum Press, New York City (1982).

583. *Lendgreen Holger.* Experiments on adsorption and molecular silving and inferences on primary migration in Upper Jurassic Clay Stone source rocks North Sea//AAPG Bull. – 1987. – 111. – V. 71. – № 3. – P. 308–321.

584. *Leung P.K. and Steiger R.P.* Dielectric constant measurements: New Rapid Method to characterise Shale at the Wellsite//New-Orleans, Louisiana, Drilling Conference, February. – 1992. – P. 218–21.

585. *Levy R., Trancis C.W.* Demixing of sodium and calcium ions in montmorillonite chrystallites// J. Clay and Clay Miner. – 1975. – V. 23. – № 6. – P. 475–476.

586. *Lewerett M.C.* Capillary behavoir in porous solids//Trans of AJMME. – 1941. – V. 142. – P. 152.

587. *Loomis A.G. and Crowell D.C.* Relative permeability studies:gas-oil and water oil Systems// UBSM Bulletin 599, San Francisco. Petroleum Research Laboratory. U.S. Governament Printing office, Washington, DC (1962).

588. *Lorenz P.B.*/I. Phys. Chem. – 1953. – V. 57. – P. 430.

589. *Lorenz P.B., Donaldson E.C. and Thomas R.D.* Use of centrifugal measurements of wettability to predict oil recovery//Report 7873, USBM, Bartlasville Energy Technology Center (1974).

590. *Mann R.Z. and Fatt J.* Effect of pore fluids on the elastic properties of sandstones//Geophysics. – 1960. – V. XXV. – № 2.

591. *Marsden S.S. and Nikias P.A.* The wettability of the Bradford sand//I. Prod. Monthly (May 1962). – V. 26. – № 5. – P. 2–5.

592. *Martin R.T.* Clay and Clay Minerals// Pra. 6th, Natl. Conf., Pergamon Press, London, 1959.

593. *Masalmch S.K., Jing X.D., van Vank W., Christiansen S., van der Weerd H. and van Dorp J.* Inpact of SCAL (Special Core analysis)on carbonate reservoirs: How capillary forces can affect field perfomance predictions//Petrophysics. (September–October, 2004). – V. 45. – № 5. – P. 403–413.

594. *Mavko G., Mukerji T., Dvorkin F.* The Rock physics handbook: tools for seismic analysis in porous media//Cambridge University Press., 2003.

595. *McCaffery F.G. and Bennion D.W.* The effect of wettability on two-phase relative permeabilities//J. of Cdn. Petr. Techn. (Oct-Dec. 1974). – V. 13. – № 4. – P. 42–53.

596. *McChee J.W., Crocker M.E. and Donaldson E. C.* Relative wetting properties of crude oils in Berea Sandstone//Report BETC/R1-78/9/Bartlesville Energy Technology Center. U.S. DOE (Jan. 1979).

597. *McKeller M. and Wardlaw N.C.* A method of viewing «water» and «oil» distribution in native-state and restored-state reservoir core//AAPG Bulletin. – 1988. – V. 72/6, June. – P. 765–771.

598. *Melrose J. S.* Wettability as related to capillary action in porous media//SPEJ (Sept. 1965). – P. 259–71; Trans AJME. – V. 234.

599. *Messer E.S.* Interstitial water determination by an avoporation method.//Trans. Of AJME. – 1951. – V. 192. – P. 269.

600. *Mitchell D.J., Ninham B.W., Pailthorpe B.A.*//J. Colloid and Interface Sci. – 1978. – V. 64. – P. 194.

601. *Mohanty K.K. and Salter S.J.* Multiphase flow in porous media: III. Oil mobilization, transverse dispersion and wettability//Paper SPE. 12127 presented at the 1983 SPE Annual Technical Conference and Exibition, San Francisco, Oct. 5–8.

602. *Morgan J.T. and Cordon D.T.* Influence of pore geometry on water-oil relative permeabilities// JPT (Oct.1970). – P. 1199–1208.

603. *Morrow N.R.* Capillary pressure corralations for uniformly wetted porous media//Journ. Cdn.Petr. Techn. (Oct-Dec., 1976). – V. 15. – № 4. – P. 49–69.

604. *Morrow N. R.* Physics and Thermodinamics of capillary action on porous Media//Journ. Jnd.Eng.Chem. (June, 1970). – V. 62. – № 6. – P. 32–56.

605. *Morrow N.R., Cram P.J. and McCaffery F.G.* Displacement studies in dolomite with wettability control by octanoic acid//SPE (Aug.1973). – P. 221–32; Trans AJME. – V. 255.

606. *Morrow N.R., Lim H.T. and Ward J.S.* Effect of crude oil-induced wettability changes on oil recovery//SPE FE (Feb. 1986). – P. 89–103.

607. *Mungan N. and Moore E.J.* Certain wettability effects on electrical resistivity in porous media//J. Cdn. Petr. Technol. (Jan. – March. 1968). – V. 7. – № 1. – P. 20–25.

608. *Mungan N.* Enhanced oil recovery using water as a driving fluid: part 2 – Interfaciel phenomena and oil recovery: Capillarity//World Oil (May 1981). – V. 192. – № 5. – P. 149–83.

609. *Mungan N.* Interfaciel effects in immiscible liquid-liquid displacement in porous media// SPEJ (Sept. 1966). – P. 247–53; Trans AJME. – V. 237.

610. *Mungan N.* Relative permeability measurements using reservoir fluids//SPEJ (Oct. 1972). – P. 398–402.

611. *Neumann H.J. J., Paczyncka-Lahme B., and Severin D.* Composition and properties of petroleum//Halsted Press. New – York City (1981). – 1–46. – P. 109–113.

612. *Newcombe J., McGhee J. and Rzasa M. J.* Wettabilite versus displacement in waterflooding in unconsolidated Sand Colums//Trans AJME, (1955). – V. 204. – P. 227–32.

613. *Nutting P.G.* Some physical properties of reservoir rocks bearing on the accumulation and discharge of oil//Problems of Petroleum Geology. W.E. Wrather and F.H. Lahee(eds.), AAPG, Tulsa (1934). – P. 825–832.

614. *Okandan E., Marsden S.S. and Ramey H.I. Jr.* Capillary pressure and Contact Angle measurements at elevated Temperatures//Paper presented at the 1974 Natl. AJChE. Meeting. Tulsa, OK, March.

615. *Olphen H.* Thermodynamics of interlayer adsorption of water in clays. 1 – sodium vermiculite//Jour. of Coll. Sci. – 1965. – V. 20. – № 8. – P. 822–837.

616. *Orr C., and J.M. Dalla Valle.* Pore size distribution in Orr C., and J.M. Dalla Valle, cds. «Fine particle measurement», New-York-City, Macmillan. – 1959. – P. 257–306.

617. *Owens W.W. and Archer D.L.* The effect of rock wettability on oil-water relative permeability relationships//JPT (July 1971). – P. 838–78; Trans. AJME. – V. 251.

618. *Payatakes A.C., Dias M.M.* Immiscible microdisplacement and ganglion dinamics in porous media// Reviews in Chemical Engineering. – 1984. – V. 2. – № 2. – P. 85–174.

619. *Peschel G., Belouschek P.Z.*//Phys. Chem. (BRD). – 1977. – V. 108. – P. 145.

620. *Pham Thi Hang, Brindley G.W.* Methylene blue adsorption by clay minerals. Determination of surface areas and cation exchange capacities//Clay and Clay Minerals, 1970. – V. 18. – № 4. – P. 203–212.

621. *Philip J.R.* Limitations on scaling by contact angle//Soil Sci. Sol. Am. J. (May – June 1971). – V. 35. – P. 507–509.

622. *Piculell L., Halle B.H.*//Jour. CS. Faraday, Trans I. – 1986. – V. 82. – № 2. – P. 387–429.

623. *Poupon A., Clavier C., Dumanoir J., Graymard R., Misk A.* Log analysis of sand-shale sequences – a systematic approach//J. of Petr. Techn. July. – 1970. – № 7. – P. 867–881.

624. *Purcell W.R.* Capillary pressure – their measurments using mercury and the calculation of permeability therefrom//Trans. AJMME. – 1949. – V. 186. – P. 39.

625. *Rapoport L.A. and Leas W.J.* Properties of linear waterfloods//Trans. AIME (1953). – V. 198. – P. 139–148.

626. *Rathmell J.J., Braun P.H. and Perkins T.K.* Reservoir waterflood residual oil saturation from laboratory tests//JPT (Febr. 1973). – P. 175–85; Trans AIME. – V. 255.

627. *Raza S.H., Treiber L.E. and Archer D.L.* Wettability on reservoir rocks and its evaluation// Prod. Monthly (April 1968). – V. 32. – № 4. – P. 2–7.

628. *Rose W. and Bruce W.A.* Evaluation of capillary character in petroleum reservoir rock// Trans. of AJMME. – 1949. – V. 186. – P. 127.

629. *Salathiel R.A.* Oil recovery by surface film drainage in mixed-wettability rocks//JPT (Oct. 1973). – P. 1216–24.

630. *Schneider F.N. and Owens W.W.* Relative permeability studies of gas-water flow following solvent injection in carbonate rocks//SREJ (Febr. 1976). – P. 23–30; Trans AIME. – V. 261.

631. *Schneider F.N. and Owens W.W.* Sandstone and carbonate two and three-phase relative permeability characteristics//SPEL (March 1970). – P. 75–84; Trans AIME. – V. 249.

632. *Schwartz Lawrence M. and Kimminau Stephen.* Analysis of electrical conduction in the grain consolidation model//Geophysics. – V. 52 (October 1987). – P. 1402–1411.

633. *Sermon P.A.* J. Chemic. Soc. Faraday Trans. – 1980. – 1, 76. – P. 885.

634. *Sharma M.M. and Wurderlich R.W.* The alter-action of rock properties due to interactions with drilling fluid components//Paper SPE. 14032 presents at the 1985, SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Las-Vegas. Sept. 22–25.

635. *Sigmund P.M. and McCaffery F.G.* An improved unsteady-state procedure for determinity the relative permeability characteristics of heterogeneous porous media//SPEJ (Febr. 1979). – P. 15–28.

636. *Sigmund P.M., Dranchuk P.M., Morrow N.R., Purvis R.A.* Retrograde condensation in porous media//Trans of AIMME. – 1973. – V. 11. – P. 93.

637. *Slobod R.L., Chambers A., Prehn W.L.* Use of centrifuge for determining connate water, residual oil and capillary curves of smoll core samples//Trans. Of AIME. – 1951. – V. 192. – P. 127.

638. *Smits L.J.* SP log interpretation in Shaly sunds//Soc. Petrol. Eng. J. (June 1968). – № 6. – P. 125–151.

639. *Stillinger F.H.* Proton transfer reactions and kinetics in water//Jour. Teorethical Chemistry: Advaces and perspectives 1978/Ed. By H. Eyring, D. Henderson, New-York: Acad Press. – 1978. – V. 3. – P. 177–234.

640. *Stokes R.H., Robinson R.A.* Standard solutions for humidity control an 25 °C//Ind. and Eng. Chemistry. – 1949, July. – V. 41. – № 7. – P. 2013.

641. *Stumm W. and Morgan J. J.* Aqustic Chemistry//J. Willy and sons. New-York-City, 1970.

642. *Swanson B. F.* Razionalizing the influence of crude wetting on reservoir fluid flow with electrical resistivity behavoir//JPT (Aug. 1980). – P. 1459–64.

643. *Thomeer G.* Introduction of a pore geometrical factor defined by the capillary pressure curve//Petr. Techn., 1960. – V. 12. – № 3. – P. 73–77.

644. *Topkins R.* Redox identification technology – a direct location technique//Oil and Gas. – 1993. – V. 91. – № 30. – P. 95–98.

645. *Torsacter O.* An experimental study of water inbibition in North Sea chalk//Paper SPE 12688 presented at the 1984 SPE/DOE Enhanced oil/recovery Symposium, Tulsa, April 15–18.

646. *Treiber L.E., Archer D.L. and Owens W.W.* A laboratory evaluation of the wettability of fifty oil producing reservoirs//SPEJ (Dec. 1972). – P. 531–40, Trans. AIME. – V. 253.

647. *Van Golf – Ract T.D.* Fundamentals of fractured reservoir engineering//Elsevier Science Publishing Co. – New-York City, 1982.

648. *Wang F.H.L.* Effect of wettability altaration on water-oil relative permeability, dispersion and flowable saturation in porous media//Paper SPE 15019 presented at the 1986 SPE permian Basin oil and gas recovery conference, Midland, TX, March 13–14.

649. *Waxman M.U. and Smits L.J.* Electrical conductivities in oil-bearing shaly sands//Soc of Petrol. Eng. J., June. – 1968. – № 2. – P. 107–122.

650. *Welge H.J.* A simplified method for computing oil recoveries by gas or water drive//Trans. of AIME. – 1952. – V. 195. – P. 91.

651. *Wendel D.J., Anderson W.G. and Meyers J.D.* Restored-state core analysis for the Hutton reservoir//Paper SPE 14298 presented at the 1985 SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Las-Vegas, Sept. 22–25.

652. *Worthington Paul F.* Maximizing the effectiveness of integrated reservoir studies: practical approaches to improving the process and results//SPE, Gaffney, Cline and Assocs. – Journ. of Petrol. Technology, January, 2004.

653. *Wyllie at al.* J.Petrol. Technology. – 1954. – № 2.

654. *Zimmerman J., Brittin W.* Nuclear magnetic resonance studies in multiple phase systems: lifetime of a water molecule in a adsorbing phase on silica gel//J. Phys.Chem. – 1957. – 61. – N 10. – P. 1328–1333.

655. *Zisman W.A.* Jongs modulls and Poissons ratio with reference to geophysical applications// Proc. Nat. Acad. Sci. – 1933. – V. 19. – P. 666.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ ... 3

ВВЕДЕНИЕ. Системный подход к изучению физических свойств горных пород ... 7

Раздел I. ЛАБОРАТОРНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЛЛЕКТОРСКИХ СВОЙСТВ ГОРНЫХ ПОРОД ... 13

Глава 1. Отбор, хранение и подготовка горной породы к исследованиям ... 13
§ 1. Оптимальный объем отбора кернового материала. Способы герметизации керна ... 13
§ 2. Макро- и микролитологическое описание горных пород ... 18
§ 3. Способы очистки кернового материала. Экстракция ... 23

Глава 2. Способы определения карбонатности и гранулометрического состава ... 25
§ 1. Объемный метод определения карбонатности пород ... 25
§ 2. Метод раздельного определения содержания кальцита и доломита в карбонатных породах ... 28
§ 3. Гранулометрический анализ ... 30
§ 4. Глинистость ... 35

Глава 3. Методы определения плотностных и емкостных свойств горных пород ... 42
§ 1. Объемная и минералогическая плотности горных пород ... 42
§ 2. Пористость: общая, открытая, эффективная и динамическая ... 45
§ 3. Способы определения емкости пустотного пространства пористо-кавернозных пород ... 51
§ 4. Способы оценки емкостных свойств листовато-микроплитчатых глинистых пород ... 57

Глава 4. Определение фильтрационных свойств горных пород ... 67
§ 1. Метод определения абсолютной проницаемости на образцах пород ... 67
§ 2. Влияние термодинамических факторов на газопроницаемость и механические свойства горных пород ... 75

Глава 5. Методы определения нефтеводонасыщенности пород-коллекторов ... 85
§ 1. Прямой метод определения начальной водонасыщенности ... 86
§ 2. Косвенные методы определения остаточной водонасыщенности пород-коллкторов в лабораторных условиях ... 91

Глава 6. Методы обоснования граничных характеристик пород-коллекторов ... 107
§ 1. Корреляционно-функциональные связи между основными физическими параметрами горных пород ... 107
§ 2. Методы обоснования граничных характеристик пород-коллекторов ... 113

Раздел II. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЛИНИСТЫХ ГОРНЫХ ПОРОД ... 122

Глава 1. Состав и структура основных взаимодействующих объектов: глинистых минералов, воды и нефти ... 122
§ 1. Методы обоснования петрофизической модели терригенного коллектора ... 122
§ 2. Состав и структура глинистых минералов ... 129
§ 3. Структура и особенности физических свойств чистой воды ... 144
§ 4. Влияние растворенных электролитов и неэлектролитов на структуру воды ... 150
§ 5. Краткие сведения о составе и структуре нефти ... 156

Глава 2. Энергетическая и физико-химическая неоднородность поверхности глинистых минералов ... 159
§ 1. Физическая сущность процесса адсорбции ... 160
§ 2. Обменная емкость глинистых пород ... 166
§ 3. Методы определения емкости катионного обмена ... 175
§ 4. Метод определения состава обменного комплекса глинисто-карбонатных пород ... 184
§ 5. Ионная адсорбция ... 188
§ 6. Модель структуры двойного ионного слоя ... 192
§ 7. Поверхностная проводимость ... 197
§ 8. Природа активных центров адсорбции молекул воды на поверхности глинистых минералов ... 204

§ 9. Модели механизма взаимодействия молекул воды с поверхностью глинистых минералов ... 210

Раздел III. ФОРМЫ СВЯЗИ ВОДЫ С ПОВЕРХНОСТЬЮ ГЛИНИСТЫХ ГОРНЫХ ПОРОД ... 220

Глава 1. Связанная вода ... 220
§ 1. Представления о моделях и физической сущности связанной воды ... 220
§ 2. Изучение структуры связанной воды методом адсорбции (на примере глинистых коллекторов листоватого типа) ... 230
§ 3. Некоторые физические свойства связанной воды ... 235
§ 4. Изучение энергетических особенностей связанной воды методом дериватографии ... 242

Глава 2. Поверхностные свойства пористых сред ... 244
§ 1. Поверхностные явления ... 244
§ 2. Методика изучения поверхностного натяжения на границе нефть–вода и интерпретации полученных данных ... 247
§ 3. Смачиваемость ... 256
§ 4. Методы изучения смачиваемости поверхности горных пород ... 263
§ 5. Удельная поверхность. Классические методы определения удельной поверхности горных пород ... 279
§ 6. Метод определения удельной гидрофильной поверхности горных пород ... 286
§ 7. Оценка остаточной водонасыщенности, связанной и свободной нефтенасыщенности сложных глинистых коллекторов методом адсорбции ... 290

Глава 3. Капиллярность ... 298
§ 1. Капиллярные свойства пористых сред ... 298
§ 2. Влияние смачиваемости поверхности горной породы на капиллярные давления ... 303
§ 3. Методика оценки распределения начальной водонасыщенности по мощности нефтяного пласта измерением капиллярных давлений на образцах пород-коллекторов ... 313
§ 4. Капиллярная конденсация ... 323
§ 5. Граничные слои. Тонкие пленки ... 330
§ 6. Расклинивающее давление ... 337
§ 7. Методы изучения структуры пустотного пространства горной породы ... 345

Раздел IV. МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ ПРОНИЦАЕМОСТЕЙ ПОРОД-КОЛЛЕКТОРОВ ... 355

Глава 1. Свойства однофазного течения ... 355
§ 1. О сущности понятия «относительная проницаемость» ... 355
§ 2. Фильтрационные свойства пород для нефти ... 356
§ 3. Опыт изучения проницаемости пород для вод различного типа ... 359

Глава 2. Влияние различных факторов на характер двухфазного течения жидкостей ... 363
§ 1. Факторы, влияющие на измерение относительных проницаемостей пород для воды и нефти ... 363
§ 2. Влияние смачиваемости на относительные проницаемости пород для воды и нефти ... 366
§ 3. Способы воспроизведения пластовой смачиваемости поверхности горной породы ... 373
§ 4. Способы очистки и подготовки кернового материала к исследованиям относительных проницаемостей ... 377
§ 5. Методы изучения относительных проницаемостей ... 381
§ 6. Влияние смачиваемости на нефтеотдачу пород-коллекторов ... 385
§ 7. Роль дисперсности системы порода – вода – нефть в процессе вытеснения нефти ... 395
§ 8. О методах технологического воздействия на пласт ... 398

Раздел V. ФИЗИЧЕСКАЯ СУЩНОСТЬ ГЕОФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ И МЕТОДЫ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НА ОБРАЗЦАХ ГОРНЫХ ПОРОД ... 402

Глава 1. Определение электрических свойств на образцах горных пород ... 402
§ 1. Метод измерения удельного электрического сопротивления на образцах пород ... 402
§ 2. Способы учета различных факторов, влияющих на УЭС горных пород ... 406
§ 3. Зависимость УЭС от структуры литотипов и минерального состава пород ... 409
§ 4. Исследования влияния минерализации насыщающего раствора на УЭС глинистых пород ... 414
§ 5. Влияние смачиваемости поверхности на УЭС горных пород ... 422

Глава 2. Изучение потенциалов поляризации на образцах горных пород ... 429
§ 1. Поляризация горных пород ... 429
§ 2. Диэлектрическая проницаемость горных пород ... 432
§ 3. Диффузионно-адсорбционный потенциал ...
§ 4. Окислительно-

§ 5. Фильтрационный потенциал ... 461
§ 6. Потенциал вызванной поляризации ... 463
§ 7. Ядерный магнитный резонанс ... 465
§ 8. Рентгеновские методы исследования горных пород ... 482

Глава 3. Упругие свойства горных пород ... 497
§ 1. Классификация механических свойств горных пород ... 497
§ 2. Упругие свойства горных пород. Методы определения скорости распространения упругих волн на образцах горных пород ... 500
§ 3. Петрофизическое обеспечение гидравлического разрыва пласта ... 512

Раздел VI. ОРГАНИЗАЦИЯ И ФУНКЦИОНИРОВАНИЕ ПЕТРОФИЗИЧЕСКОЙ СЛУЖБЫ ... 523

Глава 1. Техническое оснащение петрофизических подразделений ... 523
§ 1. Хранение кернового материала. Профильные измерения на полноразмерном керне ... 524
§ 2. Стандартные и специальные исследования на образцах керна ... 530
§ 3. Исследование нефтеотдачи и нефтеизвлечения в пласте и в прискважинной зоне на образцах горных пород ... 533

Глава 2. Комплексность лабораторных исследований керна при петрофизическом обеспечении потребностей нефтегазовой отрасли ... 542
§ 1. Обеспечение комплексности изучения физических свойств нефтеводосодержащих пород 542
§ 2. Петрофизическое обеспечение интерпретации материалов ГИС и подсчета запасов нефти и газа ... 545
§ 3. Мониторинг петрофизических исследований. Программа исследования кернового материала ... 554

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ ... 563

УЧЕБНОЕ ИЗДАНИЕ

Гудок Надежда Сергеевна
Богданович Наталья Николаевна
Мартынов Виктор Георгиевич

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕФТЕВОДОСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД

Заведующий редакцией *С.А. Скотникова*
Редактор издательства *Н.А. Вороновский*
Художник-график *С.В. Орлов*
Технический редактор *Л.Н. Фомина*
Корректоры *Г.В. Лехова, Е.М. Федорова, Л.Н. Фомина*
Компьютерная верстка *И.В. Севалкина, Л.П. Ушанкина*

Изд. лиц. № 071678 от 03.06.98. Подписано в печать с репродуцированного оригинал-макета 30.10.07. Формат 70×100 $^{1}/_{16}$. Гарнитура «Петербург». Печать офсетная. Усл. печ. л. 49,66 с вкл. Уч.-изд. л. 58,0 с вкл. Тираж 2000 экз. Заказ 2049/1166/1

ООО «Недра-Бизнесцентр»
125047, Москва, пл. Тверская застава, 3

E-mail: business@nedrainform.ru, biblioteka@nedrainform.ru
www.nedrainform.ru

ППП «Типография «Наука» Академиздатцентр РАН
121099, Москва, Шубинский пер., 6