УДК 550.832:552.578.2.061.4:537 (571.1)

# ВЛИЯНИЕ НАЛИЧИЯ ПРОВОДНИКОВ И ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ ПИРИТА НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАСТА Ю<sub>1</sub> (ЗАПАДНАЯ СИБИРЬ)

М.Ю. Зубков

ООО «ЗапСибГЦ», г. Тюмень, ZubkovMYu@mail.ru

# *КИДАТОННА*

Рассмотрены результаты опытных работ по оценке влияния на электрическое сопротивление моделей вод различной минерализации и водонасыщенных песков, присутствующих в них проводников различной длины и ориентации по направлению к линиям электрического тока. Установлено влияние на величину УЭС и рН растворов, контактирующих с образцами верхнеюрских песчаников, процессов окисления пирита, присутствующего в них. Доказана возможность снижения УЭС песчаников Ю, в результате протекания реакции окисления пирита, сопровождаемой образованием дополнительного количества ионов.

## КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

Низкоомный коллектор, пласт  $Ю_{,}$ , УЭС, УЭП, проводники, окисление пирита, условия, моделирующие пластовые, ЯМР.

# IMPACT OF CONDUCTOR PRESENCE AND PYRITE OXIDATION PROCESS ON ELECTRIC PROPERTIES OF STRATUM YU, (WESTERN SIBERIA)

M. Yu. Zubkov

ZapSibGC, LLC, Tyumen, ZubkovMYu@mail.ru

## **ABSTRACT**

The article considers findings of experimental works performed for impact assessment of different water mineralization, presence of water saturated sands and conductors of different length and orientation relatively to current path line direction on formation electric resistivity. It was determined that resistivity and pH are influenced by solutions contacting with Upper Jurassic sandstones and pyrite oxidation. Possibility resistivity reduction in Stratum  $Yu_1$  due to pyrite oxidation accompanied with additional ions generation is proven.

## **KEY WORDS**

Low-resistivity reservoir, Stratum  $Yu_{\tau}$ , resistivity, electric conductivity, conductors, pyrite oxidation, simulated reservoir conditions, nuclear magnetic resonance.

Проблема низкоомных коллекторов обсуждается в специальной литературе, так как она содержит в себе важный практический аспект [1-8]. Действительно, низкоомные коллекторы, которые, несмотря на присутствие в них подвижных углеводородов (УВ), часто имеют величину удельного электрического сопротивления (УЭС), соответствующую водонасыщенным интервалам, а потому по данным геофизических исследований скважин (LNC) характеризуются как водонасыщенные и по этой причине не испытываются. Понятно, что пропуск таких низкоомных, но тем не менее нефтенасыщенных интервалов ведет к уменьшению суммарной добычи нефти в пределах распространения таких коллекторов и занижению величины запасов, содержащихся в них.

Существуют самые различные представления о причинах, вызывающих низкоомные свойства таких коллекторов, которые, несмотря на кажущееся их разнообразие, в принципе сводятся к поиску в них неких компонентов, имеющих повышенную удельную электропроводность (УЭП) [1—8]. В качестве таких причин и/или компонентов, обладающих высокой УЭП, называют следующие:

- глубокое проникновение проводящего фильтрата бурового раствора в нефтенасыщенный пласт [8];
  - повышенная концентрация пирита [1, 5—8];
- высокое содержание глинистых минералов, обладающих большой удельной поверхностью, а следовательно, и повышенной поверхностной проводимостью (двойного ионного слоя) [1, 3, 5, 6, 8];
- наличие помимо поверхностной еще и внутрислойной проводимости набухающих пакетов (смешаннослойные образования (ССО), глауконит, монтмориллонит) [3];
- протекание интенсивных эпигенетических процессов, приводящих к разрушению неустойчивых минеральных зерен с переходом в раствор входивших в их состав катионов, увеличивающих минерализацию и поверхностную проводимость глинистых минералов [2, 5—7];
- присутствие в нефтенасыщенных песчаниках тонких (не выделяемых по данным ГИС из-за их недостаточной разрешающей способности) протяженных водонасыщенных прослоев глинисто-алевритового состава, имеющих низкие удельные электрические сопротивления и обладающих по этой причине шунтирующими свойствами [4, 8];
- особенности относительных фазовых проницаемостей (ОФП) и фильтрационных сопротивлений нефти и воды в породах-коллекторах с различными фильтрационно-емкостными свойствами [4];

— наличие в водонасыщенных интервалах, содержащих главным образом связанную воду, трещиноватых участков, заполненных подвижной нефтью [4, 8].

Практически все авторы, рассматривающие низкоомные коллекторы, обращают внимание на присутствие в них пирита как минерала, имеющего повышенную УЭП, и часто связывают с ним их необычные электрические свойства. Однако никто из них не рассматривает возможность влияния пирита на УЭС содержащих его пород-коллекторов вследствие процессов его окисления кислородом, который попадает в пласт с поверхностными (содержащими растворенный кислород) водами, входящими в состав бурового раствора, или водами, используемыми с целью поддержания пластового давления (ППД).

Кроме того, следует обратить внимание на то, что в большинстве статей, посвященных низкоомным коллекторам, доказательства причин, вызывающих их необычные свойства, носят умозрительный характер (хотя иногда и сопровождаются достаточно сложными математическими уравнениями, как, например, [6]), и не содержат надежных доказательств приводимым в них выводам, которые бы основывались на экспериментальных данных.

В связи с этим в первой части статьи рассматриваются результаты простейших экспериментов по определению электрического сопротивления (ЭС) моделей воды и водонасыщенных песков, в которые помещались проводники (в виде медной проволоки с различным сечением), имевшие различную длину и ориентацию по отношению к линиям электрического тока.

Во второй части статьи рассматривается реакция окисления пирита кислородом, растворенным в воде, и ее влияние на электрические свойства водного раствора, образующегося в результате этого процесса. Для этого использовались как простейшие эксперименты, проводившиеся в атмосферных условиях, так и опыты, выполнявшиеся в условиях, моделирующих пластовые.

В заключение еще раз обратим внимание читателей на то, что в настоящей публикации рассматриваются лишь две конкретные предполагаемые причины снижения УЭС пород-коллекторов, а в природе возможны и другие, перечень которых приведен выше.

Определение ЭС в моделях воды и водонасыщенных песков с помещенными в них медными проводниками различной длины, сечения и ориентации по отношению к линиям электрического тока. В этой части публикации рассматривается степень влияния присутствующих в моделях пород-коллекторов проводников, имеющих низкое ЭС. Сразу отметим, что эти эксперименты носят скорее качественный, чем количественный характер. Они проводились с использованием простейшего оборудования без строгой фиксации таких параметров, как минерализация использовавшейся воды, температура окружающей среды, соотношение концентраций песка и насыщающей его воды, точное (воспроизводимое) расположение проводников в водной и/или песчано-водной среде и т. п.

Цель этих экспериментов — показать принципиальную возможность заметного влияния проводников с очень низким ЭС на таковое водных и водно-песчаных моделей, в которые они помещались, так как многие исследователи считают наличие проводящих минералов в породах коллекторов основной причиной снижения их УЭС и, соответственно, переходом их в класс низкоомных.

Для проведения экспериментов использовались лотки длиной 10 см с поперечным сечением 1х1 см, в которые наливалась вода с различной минерализацией, а также насыпался песок, насыщенный этой водой. В качестве моделей проводников, имеющих высокую электропроводность, проволоки, кусочки медной использовались имевшей сечение от 0.2 до 1.5 см<sup>2</sup>. Причем применялись как сплошные (непрерывные) отрезки проволоки длиной 9 см (то есть имевшие длину меньше линейных размеров модели всего на 1 см), так и отдельные ее фрагменты длиной по 1 см каждый в количестве 8 штук. При этом кусочки проволоки распределялись различными путями:

1 способ — прямолинейно один за другим (цугом), с промежутками между ними в 1 мм в направлении линий электрического тока (————);

2 способ — в шахматном порядке в виде двух параллельных рядов с промежутками (интервалами) между ними в 1 см ( \_ \_ \_ \_ \_ \_ ;

3 способ — параллельно друг другу (на расстоянии в 1 см друг от друга) и почти перпендикулярно по отношению к боковым стенкам лотков и, соответственно, продольной оси модели, а также линиям тока (//////).

Замеры сопротивления модели проводились на концах лотков по 4-проводной схеме измерений с использованием прибора APPA-703, по разности потенциалов между H pot и L pot (рис. 1).

В самых простых моделях, в которых участвовали лишь вода и вода с медными проводниками, присутствующими в ней, наблюдаются следующие закономерности:

— помещенная в модель с пресной водой (исходное ЭС составляло 95 кОм) медная проволока длиной 9 см и сечением 0.2 мм<sup>2</sup> снижает ее ЭС примерно на 11% по сравнению с исходным (табл.);

- помещенная в модель со слабоминерализованной водой (ЭС 27 кОм) медная проволока длиной 9 см и сечением 1.5 мм $^2$  снижает ее ЭС на 78 %;
- в аналогичном эксперименте при помещении в модель среднеминерализованной воды (ЭС 72 Ом) медной проволоки длиной 9 см, но с сечением всего  $0.2 \text{ мм}^2$  ее ЭС снизилось всего на 6%;
- при замене в модели со слабоминерализованной водой проволоки с сечением  $0.2~{\rm mm}^2$ на проволоку с такой же длиной, но с сечением  $1.5~{\rm cm}^2$  ее ЭС снизилось на 33~% по сравнению с первоначальным.

В модели с пресной водой, различным распределением и ориентировкой кусочков медной проволоки, имеющей сечение 1.5 мм², наблюдаются следующие закономерности:

- меньше всего изменилось ЭС при субперпендикулярной ориентации кусочков медной проволоки по отношению к длинной оси модели и, соответственно, к линиям электрического тока (способ 3) — всего на 1%;
- в заметно большей степени отмечалось снижение ЭС модели при ориентации кусочков проволоки в воде в шахматном порядке (способ 2) на 16 %;
- немного ниже стало сопротивление модели при продольном расположении фрагментов проволоки (способ 1) — на 18 %;
- кардинально снизилось ЭС модели, когда в нее поместили сплошную проволоку длиной 9 см на 79 %.

В случае с моделью слабоминерализованной воды и медной проволокой с сечением 1.5 мм<sup>2</sup> наблюдаются схожие закономерности:

- минимальное уменьшение ее ЭС отмечается при параллельном расположении кусочков проволоки по отношению друг к другу и субперпендикулярном к оси модели (способ 3) всего примерно на 2%;
- при расположении фрагментов проволоки в шахматном порядке (способ 2) отмечается снижение ЭС рассматриваемой модели на 10 %;
- резкое уменьшение ЭС модели отмечается при помещении в нее сплошного медного проводника длиной 9 см и сечением 1.5 мм², в этом случае наблюдается снижение ее ЭС почти на 67 % (см. табл.).

Рассмотрим теперь ЭС моделей с песком, насыщенных различными типами воды и помещенными в них медными проводниками различной формы и сечения. Модели, состоящие из песка, насыщенного водой, как и следовало ожидать, всегда имеют более высокое ЭС, чем модели, представленные только водой того же состава (см. табл.). Так, ЭС

10

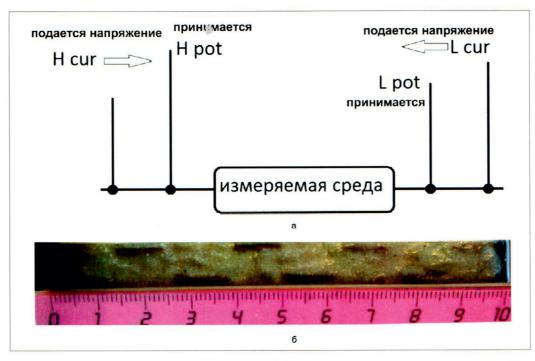


Рис. 1. Четырехэлектродная схема измерения ЭС (а) и фото лотка с измеряемой средой (б)

модели с песком и среднеминерализованной водой практически в два раза выше, чем ЭС этой же модели, но представленной только водой. То же самое можно сказать и о моделях с пресной водой и таковой, состоящей из песка, насыщенного той же водой. Только в этом случае модель с песком имеет ЭС почти в три раза более высокое значение, чем та же модель, но представленная только водой (см. табл.).

В случае когда в модель с водонасыщенным песком помещается сплошной (непрерывный) медный проводник, ее сопротивление заметно снижается. Так, для рассматриваемой модели с песком, насыщенным среднеминерализованной водой, и со сплошным проводником, имеющим сечение 0.8 мм², отмечается снижение ее ЭС почти на 29 %.

Сопоставляя модели с водой и песком, насыщенным той же водой, содержащими в себе сплошные медные проводники с одним и тем же сечением, можно отметить, что ЭС первых (так же как и без медных проводников) примерно в два раза выше, чем вторых, причем размер их сечения практически не влияет на это соотношение (см. табл.).

Если в модель, которая состоит из песка, насыщенного водой, поместить сплошные проводники, то при замене медной проволоки с сечением  $0.2~\text{мм}^2$  на проволоку с сечением  $0.8~\text{мм}^2$  произойдет уменьшение ЭС модели на 9~%, а если в модель поместить оба проводника, то ее ЭС уменьшится почти на 21~% (см. табл.).

Так же как и в моделях, представленных водой различной минерализации, в моделях песков, насыщенных теми же типами вод, при помещении в них кусочков медной проволоки с различной их ориентацией наблюдаются аналогичные закономерности. Так, в модели с песком, насыщенным пресной водой, минимальное уменьшение ЭС модели наблюдалось при расположении кусочков проволоки в шахматном порядке (способ 2). При таком расположении кусочков медной проволоки наблюдалось снижение ЭС модели примерно на 25% от первоначального значения. При последовательном порядке распределения кусочков медной проволоки (способ 1) наблюдается снижение ЭС на 30% и при помещении в модель сплошного проводника длиной 9 см того же сечения отмечается максимальное падение ЭС на 87 % (см. табл.).

Таким образом, проведенные простейшие эксперименты позволили на качественном уровне установить следующие закономерности:

 для моделей, представленных как одной водой, так и водонасыщенными песками, при помещении в них протяженных непрерывных Ταδηυμα

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОПРОТИВЛЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ ВОД И ВОДОНАСЫЩЕННЫХ ПЕСЧАНИКОВ БЕЗ И С МЕДНЫМИ ПРОВОДНИКАМИ РАЗЛИЧНОГО ДИАМЕТРА И ДЛИНЫ

эмнэжи тинэлаит, %		-	=	78	•	Œ	<b>,</b>	29		33		23		9	,
Разница сопротивлений без	Ом	10 000		21 000		V	•	40		4 000		2000		٣	)
тивление, Ом	Conpo	95 000	85 000	27 000	000 9	72	89	140	100	12 000	8 000	22000	17000	53	20
ием 1.5 мм², сочки	субпараллельно друг другу (//////)	1	1	1	ı	1	ı	ı	1	ı	1	1	1	1	ı
Медная проволока с сечением 1.5 мм², разрезанная на кусочки	с шахматной ориентацией ()	1	T	I			1	1	1	1	1	,	1	1	ı
Медная	с продольной ориентацией ()	1	1	ı	1	1	1	1		ı	1	1		ı	1
Ka BB)	SMM G.1	ī		1	+	1	ı	ı	1	1	+	1	+	ı	1
Медная проволока (сплошная) с сечением, мм²	SMM S.0	1	+	1	1	1	+	T	í	+	1	+	1	+	1
Head of the control o	<sup>s</sup> mm 8.0	1	1	1		1	1	ı	+	1	ı	ı	1	1	+
Измеряемая среда		Пресная вода	Пресная вода	Слабоминерализованная вода	Слабоминерализованная вода	Среднеминерализованная вода	Среднеминерализованная вода	Песок, насыщенный среднеминерализованной водой	Песок, насыщенный среднеминерализованной водой	Слабоминерализованная вода	Слабоминерализованная вода	Песок, насыщенный слабоминерализованной водой	Песок, насыщенный слабоминерализованной водой	Минерализованная вода	Минерализованная вода
2	п/п	-	2	3	4	5	9	7	<b>∞</b>	6	10	=	12	13	14

Продолжение таблицы

									Control of the last of the las	The second line and the se
휲.	Измеряемая среда	The Contract of the Contract o	Медная проволока (сплошная) с сечением, м	Ga (m)	Медная	Медная проволока с сечением 1.5 мм², разрезанная на кусочки	нем 1.5 мм², :очки	,эмнэган МО	Разница сопротивлений без	эинэж % ,кинэла
u/u		<sup>2</sup> MM 8.0	SMM S.O	SMM Z.1	с продольной ориентацией ()	с шахматной ориентацией ()	субпараллельно друг другу (//////)	roqnoƏ	и с проводниками, Ом	
15	Минерализованная вода	+	+	1	r	1	ı	46	7	13
16	Песок, насыщенный минерализованной водой	1	+	1	ı	1		96	c	c
17	Песок, насыщенный минерализованной водой	+	1	ı	1	1		87	ה	ח
138	Песок, насыщенный минерализованной водой	+	+	ı	•	ı		9/	20	21
19	Пресная вода	1	1	ı	ı	ī	1	23 050	3 600	16
20	Пресная вода	1	1	ı	1	+	1	19 450	3 000	2
21	Пресная вода	1	1	1	+	ı	1	18 850	4 200	18
22	Пресная вода	1	1	+	ı	ı	ı	4 850	18 200	79
23	Пресная вода	T	1	r	ı	1	+	22 850	200	-
24	Слабоминерализованная вода	1	1	1		ı	1	3 150	300	ţ
25	Слабоминерализованная вода	1	1	1	-	+	1	2 850	905	2
56	Слабоминерализованная вода	1	1	+	ı	ī	ı	1 050	2 100	67
27	Слабоминерализованная вода	Ī	-	ı	ī	ı	+	3 100	20	2
28	Пресная вода	1	1	ı	-	ı	ı	24 000		
29	Песок, насыщенный пресной водой	1	1	1	1	1	1	000 29	900 00	6
30	Песок, насыщенный пресной водой	1	ı	1	+		1	47 000	000 07	3
31	Песок, насыщенный пресной водой	1	ī	1	1	+	1	20 000	17 000	25
32	Песок, насыщенный пресной водой	Т	1	+	ı	ı	ı	0006	28 000	87

проводников, длина которых составляет около 90 % от линейных размеров модели, отмечается снижение ЭС моделей в широком диапазоне (от 11—29 до 78—87 %):

- величина снижения ЭС при прочих равных условиях зависит от сечения проводника: чем оно больше, тем значительнее уменьшение ЭС;
- величина изменения ЭС кроме длины, площади сечения и способа расположения проводников также зависит, вероятно, и от минерализации воды;
- при одном и том же объемном содержании фрагментов проводника в моделях величина снижения ЭС модели зависит от их ориентации: минимальное уменьшение ЭС отмечается при субперпендикулярной ориентации фрагментов проводника по отношению к токовым линиям (всего на 1—2%), более значительное снижение ЭС при шахматном порядке их распределения в модели (от 10—16 до 25%), наиболее значительное снижение ЭС при продольной (линейной) ориентации фрагментов проводника, расположенных на расстоянии около 1 мм друг от друга, вытянутых вдоль линий электрического тока (от 18 до 30%);
- максимальное по величине снижение ЭС наблюдается в моделях, где помещается сплошной (непрерывный) проводник, длина которого составляет 90 % от ее продольного размера, в этом случае уменьшение ЭС модели достигает 78—87 %.

В заключение отметим, что при помещении в модели с водой стального прута, имевшего диаметр 6 мм и длину 4 см, ее ЭС уменьшалось на весьма незначительную величину (менее 1%), поэтому эти результаты в таблице не приводятся. То есть присутствие в модели стального проводника, имевшего объемное содержание в модели в 8-60 раз большее, чем медные проводники, практически не оказывало заметного влияния на величину ее ЭС. Отчасти это, вероятно, объясняется и тем, что УЭС меди примерно в 6 разменьше такового у железа.

Исследование влияния на электрические свойства растворов и водонасыщенных образцов процессов окисления пирита. При изучении петрофизических СВОЙСТВ верхнеюрских продуктивных отложений (пласт Ю.) Западно-Сибирского месторождений нефтегазоносного бассейна обычно рассоливание образцов проводится при комнатной температуре (рис. 2а, левая половина образца). Однако если с целью ускорения этого процесса использовать горячую воду (около 70 °C и выше), то наблюдается интенсивное «побурение» рассоливаемых образцов (см. рис. 2a, правая половина образца). Более того, «побурение» наблюдается и на распилах, в наиболее проницаемых прослойках внутри таких образцов (рис. 26). Если оставить образцы высыхать после горячего рассоливания, то на их бурой поверхности могут вырасти многочисленные ветвистые агрегаты вторичных минералов белого цвета, представленных, по данным микрозондового элементного анализа (МЭА). чаще всего гипсом (рис. 2в-д). Бурые участки по результатам того же анализа обогащены железом (см. рис. 2д), но если внимательно рассмотреть поверхность таких образцов, то кроме гипса можно заметить и другие вторичные минералы (рис. 3). Обычно вторичные высыпания кроме бурого различных оттенков цвета имеют белый, желтый или охристый цвета (рис. 3а-в). Обращает на себя внимание тот факт, что пирит, имевший первоначально соломенно-желтый цвет и металлический блеск, после горячего рассоливания становится серовато-зеленым с матовой поверхностью (рис. 3г). Наиболее вероятно, что пленки красно-бурого цвета, образовавшиеся на поверхности образцов после их взаимодействия с горячей водой, представлены гидроокислами трехвалентного железа (гетит и/или лепидокрокит), что косвенно подтверждается результатами МЭА (см. рис. 2д).

Однако чем представлены другие (помимо гипса) вторичные новообразования, установить непросто, так как из-за их микроскопических количеств использовать физические или химические методы (например, рентгено-структурный анализ) невозможно. На снимках, полученных с помощью обычного оптического и электронного микроскопов (РЭМ), трудно различить разнообразные вторичные минералы, образовавшиеся на поверхности рассматриваемых образцов, так как на них все зерна имеют однообразный серый цвет. Лишь по их элементным спектрам можно попробовать на качественном уровне определить их состав. В виде примеров рассмотрим снимки поверхности двух образцов, сделанных с помощью (РЭМ) микроскопов (рис. 4).

Так, на поверхности первого образца (рис. 4а, 46), покрытого местами полупрозрачной пленкой белого цвета, наряду с обломочными зернами и глинистыми минералами, представленными главным образом кварцем, альбитом, гидрослюдой и каолинитом, присутствуют явно вторичные минеральные фазы — гипс (элементные спектры 1, 5, 8) и, вероятно, гиббсит (элементный спектр 8), не считая небольшого количества гидроокислов железа.

На поверхности второго образца (рис. 4в, 4г), наряду с обломочными зернами и глинистым цементом, по результатам элементного анализа можно предположить присутствие кроме гипса

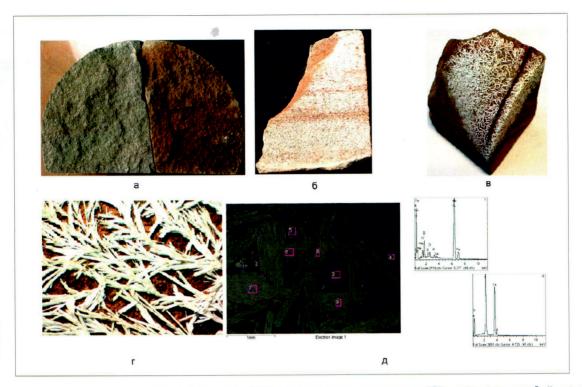


Рис. 2. Фотографии образцов (a-r) и снимок РЭМ с элементными спектрами (д) после их взаимодействия с горячей водой

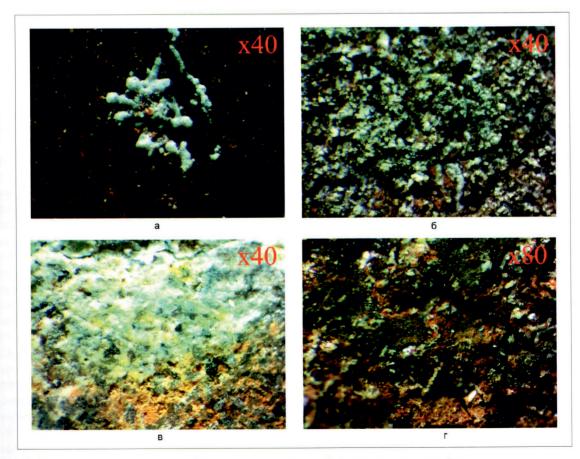


Рис. 3. Фотографии поверхности образцов после их взаимодействия с горячей водой

5/2017

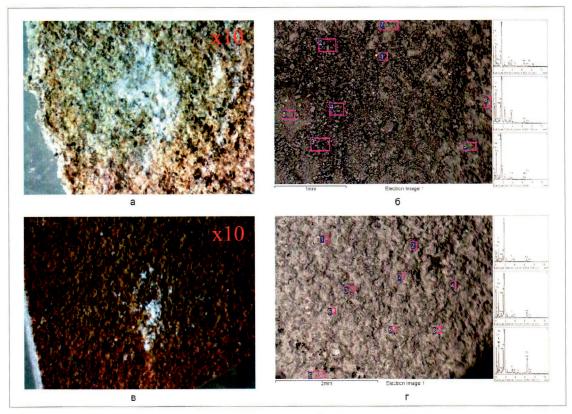


Рис. 4. Фотографии поверхности образцов после взаимодействия с горячей водой, полученные с помощью оптического (а, в) и растрового электронного (б, г) микроскопов. Рядом со снимками РЭМ расположены элементные спектры, полученные с их площади

и большого количества гидроокислов железа (элементные спектры 4, 5) также и пленки аморфного кремнезема (элементный спектр 3). Интересно, что по данным элементного анализа на поверхности обоих минералов пирит полностью отсутствует.

При условии если процедить раствор, образовавшийся после горячего рассоливания, через фильтр, то получатся две фракции. Первая представлена зернами песчано-алевритовой размерности, которая состоит из обломков, слагающих образцы верхнеюрских коллекторов, отделившихся от них в процессе рассоливания, и новообразованных минеральных фаз, возникших в результате протекания этого процесса. Последние, не считая гипса, часто очень богаты алюминием и в меньшей степени — серой, что может указывать на то, что они состоят из гиббсита и, предположительно, сульфата алюминия (рис. 5а). Интересно, что в них полностью отсутствует железо.

Вторая фракция — это главным образом тонкозернистый кварц с примесью глинистых минералов, представленных преимущественно гидрослюдой, покрытых микрозернистыми гидроокислами железа с небольшой примесью гипса (рис. 56—г).

Таким образом, при пластовых температурах (порядка 70-80 °C и выше) в поровом пространстве пород-коллекторов вполне возможно протекание химических реакций, ведущих к изменению состава и электрических свойств порового флюида и образованию новых минеральных фаз. Судя по вещественному составу этих фаз (главным образом это сульфаты и гидроокислы железа), они могли образоваться за счет пирита, но при обязательном участии кислорода. Если допустить, что в пласте протекает реакция 2FeS<sub>2</sub>(тв.)+7.5O<sub>2</sub>(газ)+5H<sub>2</sub>O=2FeOOH(тв.)+4H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (1) то должны образоваться гетит и/или лепидокрокит и большое количество серной кислоты. В этом случае из-за высокой электропроводности раствора серной кислоты должно наблюдаться резкое уменьшение УЭС поровой воды и уменьшение ее рН.

С целью проверки этой гипотезы были поставлены простейшие эксперименты, заключавшиеся

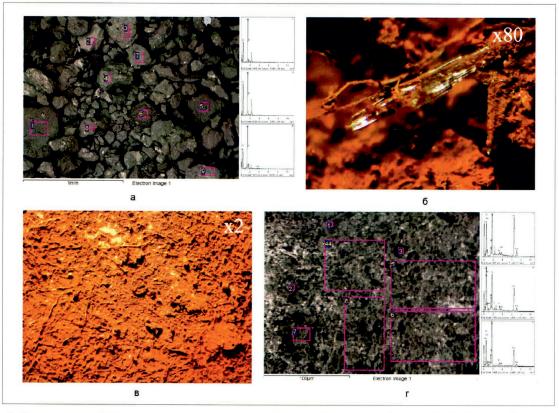


Рис. 5. Фотографии РЭМ с элементными спектрами (a, r) и поверхности фильтров (б, в) после фильтрования через них растворов, образовавшихся вследствие горячего рассоливания образцов

в том, что исходный образец песчаника, отобранный из верхнеюрских отложений (пласт Ю.), раскалывался пополам. Одна его половина помещалась в сосуд с дистиллированной водой, который выдерживался сутки при комнатной температуре, а вторая его половина, также помещенная в дистиллированную воду, находилась в течение такого же времени при 70 °C. После окончания экспериментов замерялась УЭП и рН полученных растворов. Оказалось, что растворы, образовавшиеся в результате «холодного» (при комнатной температуре) и «горячего» (при 70 °C) рассоливания образцов, стали более кислыми, а их УЭП выросла в 234 и 619 раз соответственно по сравнению с исходной дистиллированной водой (рис. 6). Причем в случае «горячего» рассоливания изменения рН и УЭП гораздо более значительные, чем в случае «холодного».

В прозрачных петрографических шлифах, изготовленных из образцов, которые подвергнуты «горячему» рассоливанию, хорошо видно, что на поверхности зерен пирита вокругних образовались пленки (каемки) бурых про-

дуктов его окисления. Кроме того, сформировались протяженные бурые «тяжи», состоящие из этих продуктов, заполнивших, вероятно, наиболее проницаемые участки в образце, из которого изготовлен шлиф (рис. 7). В шлифе хорошо видно, что зерна пирита имеют различные размеры (от первых десятков микрон до 0.1-0.5 мм и более), и они хаотично рассеяны по площади шлифа, не образуя непрерывных слоев. Напротив, отмеченные бурые «тяжи», сложенные продуктами окисления пирита, вытягиваются субпараллельно слоистости, часто выходя за пределы шлифа (см. рис. 7а). Анализ результатов изучения характера распределения зерен пирита в объеме образцов с помощью рентгеновской микротомографии показал, что, действительно, зерна пирита плавают в их объеме, не создавая непрерывных проводящих тел (рис. 76).

Эксперименты при комнатной температуре с образцами, помещенными в дистиллированную воду (объем воды примерно в 4 раза больше объема образцов), показали, что изменение рН растворов со временем варьирует различным

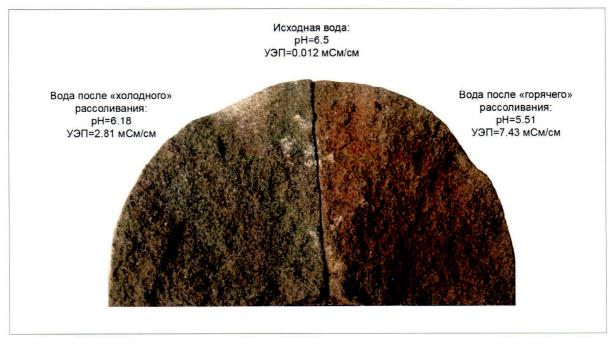


Рис. б. Фотография образца, левая половина которого помещалась в дистиллированную воду и выдерживалась при комнатной температуре, а правая — при температуре 70°С. Рядом с фотографией приведены значения рН и УЭП растворов до и после окончания экспериментов

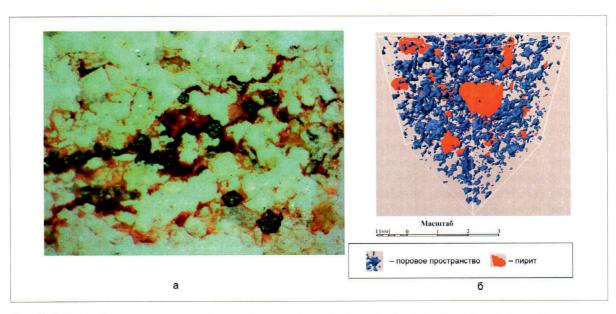


Рис. 7. Фотография прозрачного петрографического шлифа с микростяжениями пирита, окруженными пленками и протяженными «тяжами» гидроокислов железа (а), и 3D рентгеновская томография участка образца, демонстрирующего распределение пирита в его объеме (б)

образом. Часть растворов характеризуется увеличением рН со временем, а для других, наоборот, отмечается уменьшение рН значений (рис. 8а, 8б). Образцы, у которых раствор становился со временем более щелочным по сравнению с исходной дистиллированной водой, получили название «щелочные», а те из них, у которых раствор, контактировавший с ними, со временем приобретал более кислые свойства, были названы «кислые».

Анализ вещественного состава образцов, отобранных обеих ИЗ групп, показал, что в «щелочных» образцах обязательно присутствуют карбонаты (обычно представленные кальцитовым цементом контактного, реже порового типов) и для них характерна очень низкая концентрация пирита (не более 1-2%). В составе «кислых» образцов. напротив, карбонаты практически полностью отсутствуют, а содержание пирита достигает 3-5% и выше. Наиболее интенсивные изменения значений рН наблюдаются в течение первых суток. а затем они постепенно стабилизируются и практически не изменяются со временем (см. рис. 8а, 8б). Причем для большинства «щелочных» образцов характерно первоначальное резкое повышение рН контактирующего с ним раствора, а затем некоторое уменьшение его величины и последующая стабилизация значений рН. Для растворов «кислых» образцов сначала наблюдается резкое уменьшение величины рН, а затем более плавное, потом также наступает стабилизация значений рассматриваемого параметра (см. рис. 8а, 8б). Для «щелочных» образцов отмечается увеличение рН их растворов на 1.3-1.5 единицы, для «кислых» рН уменьшается на 1.5-2.5 единицы.

Если проводить подобные кинетические эксперименты при температуре 80 °С, что примерно соответствует значениям пластовой для рассматриваемых верхнеюрских отложений, также замеряя изменения значений в зависимости от времени не только рН, но и УЭП, то получим зависимости этих параметров, подобные изображенным на рисунках 8в и 8г.

В отличие от кривых, полученных при комнатной температуре, у «щелочных» образцов сразу наблюдается довольно резкое уменьшение значений рН — от 8.2 до 7.95, затем более плавное — до 7.9. Одновременно с этим сначала также отмечается быстрое увеличение УЭП (от 90 до 100 мСм/см), затем более плавный рост и стабилизация на уровне 115 мСм/см (см. рис. 8в). Для «кислых» образцов наблюдается схожее поведение кривых рН и УЭП в зависимости от продолжительности экспериментов. Наиболее значительные изменения анализируемых параметров происходят от 0.5 до 1 часа с момента начала экспериментов (см. рис. 8г). Затем ско-

рость значений рН и УЭП изменяется более плавно, хотя полной стабилизации их значений не наблюдается даже через 7 часов. В «кислых» образцах реакция окисления пирита протекает более продолжительное время, что, скорее всего, объясняется его более высокой концентрацией в этом типе образцов. Для рассмотренного выше конкретного образца рН за время проведенного эксперимента изменилось от 5.9 до 5.2, а УЭП от 79 до 103 мСм/см (см. рис. 8г). В среднем для «кислых» образцов в опытах, проведенных при 80 °C, снижение значений рН составило порядка 0.74 единицы, а рост УЭП произошел на 27.5 мСм/см, для «щелочных» образцов изменения тех же параметров — на 0.31 единицы и 24.1 мСм/см соответственно. Таким образом. для «кислых» образцов наблюдаются более значительные изменения со временем обоих параметров, чем для «щелочных», хотя и не на большую величину. Слабые изменения исследованных параметров, вероятно, обусловлены очень большим объемом воды, который, как уже отмечалось выше, в 4 раза больше объема использованных в опытах образцов и, соответственно, примерно в 30 раз больше объема порового пространства, присутствующего в этих образцах, поэтому приблизительно в такой пропорции происходило разбавление образующихся вследствие окисления пирита ионов, поступавших в поровый объем, заполненный первоначально дистиллированной водой.

Несмотря на то, что полученные результаты в этих простейших опытах представляют известный интерес, все же еще более важным представляется моделирование наблюдаемых процессов окисления пирита и влияния этих процессов на УЭС моделей пласта Ю<sub>1</sub>, выполненное в условиях, моделирующих пластовые. С этой целью были проведены следующие эксперименты.

Опыт с водонефтенасыщенным образцом и моделью пластовой воды. В этом эксперименте моделировался пласт Ю<sub>1</sub> с начальной нефтенасыщенностью. Для этого в образце создавалась остаточная водонасыщенность с использованием дегазированной модели пластовой воды, а потом образец донасыщался керосином, использовавшимся в качестве модели нефти.

На каждом из этапов снимался спектр ЯМР образца и замерялась его пористость по данным ЯМР (Кп<sup>ямр</sup>) или, вернее, его водородосодержание (врезка на рис. 9).

Затем осуществлялась прокачка через образец пластовой воды, насыщенной кислородом воздуха, со скоростью 15 мл/час (интервал между точками 1 и 2 на рис. 9). В точке 2 фильтрация

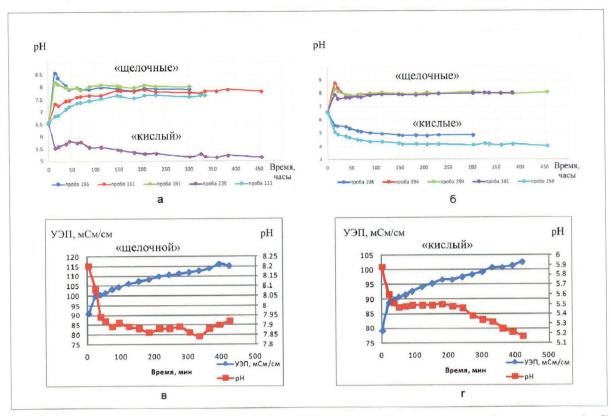


Рис. 8. Изменение величины pH раствора с пробами образцов от времени при комнатной температуре (a, 6) и зависимость величин pH и электропроводности растворов с пробами образцов от времени при температуре  $80^{\circ}$ C  $(\beta, z)$ 

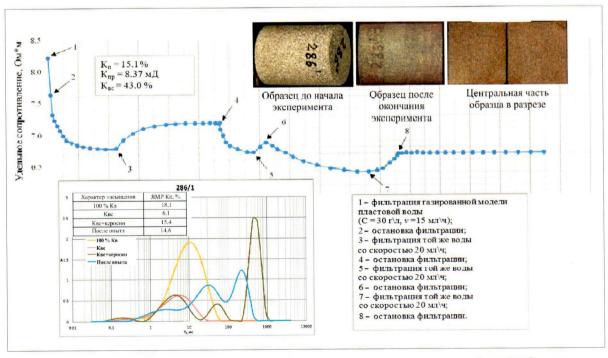


Рис. 9. Зависимость УЭС образца от времени при фильтрации через него минерализованной воды, насыщенной кислородом воздуха, в условиях, моделирующих пластовые, и его спектры ЯМР на разных этапах его исследования

прекращалась, и модель выстаивалась в условиях, моделирующих пластовые. В течение первых 25-30 мин. наблюдалось быстрое падение УЭС примерно на 0.8 Ом м с последующей стабилизаций его значений (см. рис. 9а). Затем вновь начиналась фильтрация насыщенной воздухом пластовой воды, но уже со скоростью 20 мл/час (точка 3), в результате чего УЭС модели вновь начинало расти: сначала быстро, а затем стабилизировалось на уровне 7.2 Ом м. После прекращения фильтрации (точка 4) вновь наблюдалось сначала довольно быстрое падение величины УЭС модели, затем более медленное, и, наконец, наступала стабилизация их значений на уровне 6.7 Ом м. После этого вновь начиналась сравнительно непродолжительная фильтрация насыщенной воздухом модели пластовой воды со скоростью 20 мл/час (точка 5), что привело к росту УЭС примерно до 6.9 Ом м. После этого фильтрация вновь была остановлена (точка 6), и снова наблюдалось уменьшение значений УЭС: сначала довольно быстрое, а затем более плавное с последующей стабилизацией на уровне 6.4 Ом. Потом снова происходила сравнительно непродолжительная фильтрация с той же скоростью насыщенной воздухом модели пластовой воды (точка 7), что привело к росту УЭС от 6.4 до 6.8 Омм. Затем фильтрация была остановлена (точка 8), и значение УЭС уже практически не изменялось со временем (см. рис. 9).

После завершения экспериментов образец разрезался пополам, чтобы оценить характер изменений, произошедших внутри него в процессе фильтрации через него модели пластовой воды, насыщенной воздухом. Сравнивая внешний вид образца до и после эксперимента и его внутреннюю часть (после эксперимента), можно отметить, что рассматриваемый образец претерпел очень слабые внешние и внутренние изменения. Это проявилось в незначительном «побурении» его внутренней части, причем наиболее заметное «побурение» отмечается на его входном торце, в который поступала вода, прокачиваемая через него (см. рис. 9, врезка с фотографиями образца).

На полученных ЯМР спектрах поперечной релаксации (Т 2) образца на разных этапах проведения экспериментов видно, что при создании модели остаточной водонасыщенности (в рассматриваемом эксперименте и последующих за нее принята величина водоудерживающей способности или сокращенно — Квс) величина пика резко уменьшилась и его максимум сместился влево, то есть в меньшие времена релаксации (рис. 9). Иными словами, оставшаяся в образце вода заняла наиболее мелкие поры. После донасыщения образца керосином справа от описывае-

мого пика появились еще два, принадлежащие керосину. Всего же на спектре поперечной релаксации присутствуют три пика. По данным ЯМР, объем пор, занятых керосином, составляет 10.4%, а остаточной воды — 5%, что на 1% меньше величины Квс. Возможно, это уменьшение значений Квс после насыщения образца керосином обусловлено вытеснением небольшого количества воды керосином в процессе его донасыщения. После завершения эксперимента на спектре релаксации отмечается присутствие также трех пиков, но все они сместились влево. Причем интенсивность первого пика заметно уменьшилась. Это свидетельствует о вытеснении фильтровавшейся через образец водой части керосина в процессе проведения эксперимента и о том, что он сохранился в порах в виде изолированных глобул или капель (рис. 9). Действительно, по данным ЯМР, после эксперимента доля пор, занятых остаточным керосином, составила 6.5%, а водой — 8.1%. Поскольку на самом деле методом ЯМР мы изменяем не пористость, а объемное водородосодержание, то величина измеряемой пористости при прочих равных условиях будет зависеть от водородного индекса флюида, насыщающего поровое пространство образца. Поэтому небольшое уменьшение пористости образцов, донасыщенных керосином по сравнению с таковой в полностью насыщенных водой образцах (100%-ной водонасыщенности). объясняется меньшей величиной объемного водородосодержания керосина по сравнению с водой (примерно в 1.2-1.25 раза), а не уменьшением их пористости.

Опыт с водонефтенасыщенным образцом и пресной водой, в том числе содержащей 1% перекиси водорода. В опыте использовался образец, содержащий остаточную (дегазированную) воду, донасыщенный затем керосином, моделирующим начальную нефтенасыщенность.

При фильтрации через подготовленный водонефтенасыщенный образец пресной (1 г/л), насыщенной воздухом воды со скоростью 5 мл/час наблюдался рост ее УЭС от 18 (точка 1) почти до 22 Ом·м (рис. 10). После остановки фильтрации (точка 2) отмечалось постепенное уменьшение УЭС образца примерно до 19 Ом·м (точка 3). Следующая фильтрация осуществлялась со скоростью 3 мл/час, причем в пресную воду была добавлена перекись кислорода, концентрация которой в воде составляла 1 %. В процессе этого этапа фильтрации сопротивление образца выросло до 30 Ом·м. После этого фильтрация была остановлена (точка 4) и наблюдалось уменьшение УЭС образца до 20 Ом·м (см. рис. 10). На этом этапе

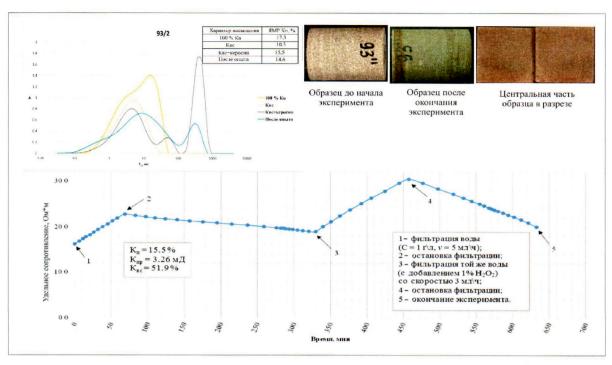


Рис. 10. Зависимость УЭС образца от времени при фильтрации через него минерализованной воды, насыщенной кислородом воздуха, затем пресной воды, содержащей 1 %  $H_2O_{_{\mathcal{P}}}$  в условиях, моделирующих пластовые, и его спектры ЯМР на разных этапах его исследования

эксперимент прекратили (точка 5), не дожидаясь стабилизации.

Анализ внешнего вида образца (до и после проведения опыта), а также его внутренней части показал, что в этом случае после эксперимента наблюдалось более интенсивное, чем в первом опыте, «побурение» образца, особенно на его входе, то есть на торце, через который поступала фильтруемая через него пресная вода, насыщенная кислородом (см. рис. 10, врезка с его фотографиями).

ЯМР спектры демонстрируют небольшое уменьшение интенсивности пика, отвечающего остаточной водонасыщенности (вернее Квс) по сравнению с его спектром, полученным при 100%-ной его водонасыщенности, что объясняется его невысокими фильтрационно-емкостными свойствами и довольно большими значениями Квс (врезка на рис. 10) соответственно.

После донасыщения образца керосином основной пик «деформировался» и сместился вправо, а также появился еще один пик — правее, принадлежащий керосину. По данным ЯМР, содержание пор, занятых керосином, составляет 8.0%, а водой — 7.5%. После завершения эксперимента на ЯМР спектре образца явно выделяются только два пика, из которых правый принад-

лежит только керосину, а в состав левого входят вода и керосин. Поэтому определить точно раздельное содержание керосина и воды в образце после опыта довольно сложно. Можно лишь примерно оценить их доли в поровом пространстве образца: керосин — около 4.1% и вода — примерно 10.5% (см. вкладку на рис. 10).

Опыт с водонефтенасыщенным образцом и пресной водой, в том числе содержащей 1—2% перекиси водорода. В этом эксперименте, так же как и в предыдущем, использовался образец, содержащий дегазированную модель остаточной воды, донасыщенный затем керосином, моделирующим его начальную нефтенасыщенность (рис. 11).

Первоначально через подготовленный образец в течение 15 мин. прокачивалась пресная вода с минерализацией 1 г/л со скоростью 7 мл/час (точка 1). В результате этого УЭС образца увеличилось с 30 до почти 50 Ом·м в момент остановки фильтрации (точка 2). После остановки фильтрации началось плавное уменьшение УЭС до 39 Ом м (точка 3). Затем вновь началась кратковременная (продолжительностью несколько минут) трация пресной воды, но в ней уже присутствовала перекись водорода с

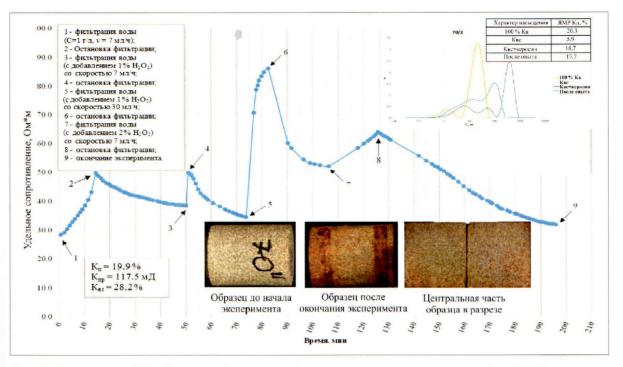


Рис. 11. Зависимость УЭС образца от времени при фильтрации через него минерализованной воды, насыщенной кислородом воздуха, затем пресной воды, содержащей 1—2 %  $H_2O_2$ , в условиях, моделирующих пластовые, и его спектры ЯМР на разных этапах его исследования

трацией 1%. После остановки фильтрации УЭС образца составляло 50 Ом·м (точка 4). После остановки фильтрации наблюдался спад УЭС до 35 Омм (точка 5), затем вновь была включена кратковременная (продолжительностью около 10 мин.) фильтрация, но уже со скоростью 30 мл/час. В момент остановки фильтрации УЭС образца составляло порядка 85 Ом:м (точка 6). После остановки фильтрации наблюдалось сначала резкое, потом более плавное уменьшение УЭС образца до 52 Ом м (точка 7). Затем началась фильтрация пресной воды с концентрацией Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub>, равной 2% (точка 7). В процессе фильтрации этого раствора УЭС образца увеличилось до 63 Ом в момент остановки фильтрации (точка 8). В процессе остановки, продолжавшейся почти полтора часа, УЭС образца снизилось до 32 Ом м (точка 9). Следует отметить, однако, что на всех этапах остановок фильтрации стабилизации значений УЭС не достигалось, то есть физико-химические процессы, происходившие в модели на разных стадиях, не были окончательно завершены, так как для этого требовались значительные затраты времени.

Сравнение внешнего вида образца до и после эксперимента, а также анализ его внутренней части показали, что произошло интенсивное «побурение» как его поверхности, так и его внутренней части (см. рис. 11, врезка с фотографиями).

Анализ спектров ЯМР поперечной релаксации показал, что при создании Кво (условно принятой равной Квс) интенсивность пика воды резко уменьшилась, а сам пик сместился влево (врезка на рис. 11). После донасыщения образца керосином в правой части спектра появились два пика, принадлежащие керосину. Причем объем пор, занятых керосином, равен 13.9 %, а водой — 4.8 %. Вновь отмечается уменьшение объема пор, занятых «остаточной водой», после насыщения образца керосином. Это уменьшение составило 1.1 % (врезка на рис. 11).

Спектр, полученный после завершения эксперимента, имеет два максимума, отвечающих двум пикам: слева — это пик воды с примесью керосина, а справа — только керосина. Отмечается заметное уменьшение содержания керосина в образце — до 9.4 % и, напротив, рост концентрации воды — до 8.3 % (см. врезку на рис. 11).

Если судить по интенсивности внешних и «внутренних» изменений образцов, отобранных из пласта  $\Theta_1$ , в рассмотренных выше экспериментах, то можно отметить, что степень этих изменений увеличивается при переходе от насыщенной кислородом воздуха модели пластовой воды через

пресную воду, в том числе содержащую 1%-ную перекись водорода, к пресной воде, содержащей сначала 1%, а затем 2% перекиси водорода (рис. 10-11).

Обсуждение полученных результатов. Эксперименты с проводниками, которые имеют различную длину, размеры и объемное содержание в моделях, представленных водой с различной минерализацией и песками, насыщенными этими водами, показали следующее.

Для того чтобы произошло существенное изменение их УЭП, они должны быть по возможности непрерывными, максимально протяженными, иметь достаточно большое сечение, и если характеризуются прерывистым распределением в объеме модели, то чтобы были ориентированы длинной осью параллельно линиям тока. В случае даже достаточно крупных, но единичных включений, помещенных в рассматриваемые модели, значимого изменения УЭП этих моделей не наблюдается (опыт со стальным прутом).

Поскольку самой высокой величиной УЭП в рассматриваемых отложениях обладает пирит, то можно бы было ожидать, что именно он оказывает наиболее значимое влияние на УЭС верхнеюрских песчаников. Однако анализ характера его распределения в объеме рассматриваемых песчаников свидетельствует о том, что он не образует протяженных токопроводящих тел, а хаотично рассеян в песчаниках в виде мелких и более крупных зерен и стяжений (см. рис. 76), поэтому ожидать заметного влияния пирита на электрические свойства этих отложений не приходится.

В то же самое время в тех случаях, когда наблюдается окисление пирита, образуются дополнительные ионы, увеличивающие УЭП порового раствора. При окислении пирита с образованием гидроокислов железа наблюдается образование протяженных тяжей, окрашенных в бурый цвет, свидетельствующих о заполнении ими наиболее проницаемых участков в песчаниках и повышающих УЭП пород в этом направлении (см. рис. 26, 7а).

Рассмотрим процессы, связанные с окислением пирита, более подробно. Выше уже приводилось обобщенное уравнение (1) реакции окисления пирита. Специалисты, знакомые в общих чертах с химической кинетикой, сразу же скажут, что протекание такой реакции одноактно в принципе невозможно, так как для этого необходимо одновременное столкновение 14 (!) молекул, участвующих в этой реакции. Поэтому эта реакция протекает через многочисленные последовательные и параллельные реакции, и в зависимости от того, какие из них будут преобладающими и протекающими с максимальной скоростью, такие продукты и будут образовываться в первую очередь.

Поскольку содержание воды всегда во много раз больше, чем кислорода, то лимитирующей стадией протекания процесса окисления пирита будет количество кислорода и скорость его переноса к поверхности зерен пирита. Проведем расчет из условия растворимости кислорода в воде 10 мг/л и определим количество образующихся ионов в соответствии с реакцией

$$FeS_2 + 3.5O_2 + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 2H^+.$$
 (2)

В расчете на 1 л раствора имеем следующее: расходуется всего 0.011 мг пирита, при этом образуется  $Fe^{2+}$  — 0.005 мг,  $SO_4^2$  — 0.017 мг и  $H^+$  — 0.0002 мг. То есть величина рН поровой воды в результате протекания этой реакции, если первоначально ее рН было нейтральным, становится равным чуть менее 4.

Таким образом, если буровой раствор проникает в пласт одноактно, то мы имеем очень слабое увеличение его минерализации (в сумме всего на 0.0222 мг/л). Тем не менее ионная проводимость образующегося раствора заметно увеличивается. Этот феномен объясняется тем, что ионы водорода (протоны H<sup>+</sup>), образующиеся вследствие протекания этой реакции, обладают самой высокой среди всех существующих в природе ионов проводимостью, которая превышает проводимость остальных ионов в 5—8 раз. Поэтому УЭП кислот при такой же концентрации, как у других растворимых в воде солей, например хлористого натрия, в разы выше (рис. 12).

Столь высокая подвижность или проводимость протона обусловлена его чрезвычайно маленькими размерами и высокой химической активностью. Из-за последнего свойства он не может перемещаться в растворе под действием электрического поля самостоятельно, а кратковременно входит в состав ионов гидроксония  $(H_3O^+)$ , последовательно «перескакивая» от одной молекулы воды к другой. Такой механизм электропроводности получил название эстафетного.

При высоком содержании кислорода в воде, реагирующей с пиритом например, в открытой системе в экспериментах с образцами, погруженными в воду при температуре 80 °С (при свободном доступе кислорода из воздуха), возможно протекание реакции

$$4Fe^{2+}+O_2+4H^+\rightarrow 4Fe^{3+}+2H_2O.$$
 (3)

Следовательно, в этом случае происходит образование трехвалентного железа, сопровождаемое удалением из раствора протона, то есть происходит рост его pH или, что то же самое, снижение скорости роста его кислотности. Однако по мере накопления иона  $Fe^{2+}$  в соответствии с уравнением (2) скорости обеих реакций становятся примерно одинаковыми, и начинается

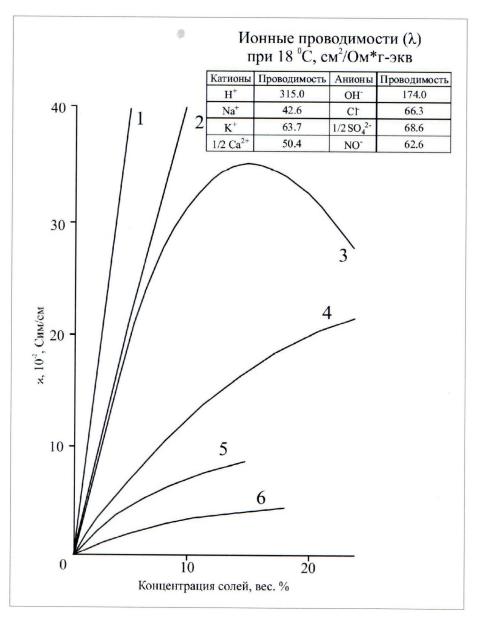


Рис. 12. Удельная электропроводность при 20°С некоторых электролитов кислоты: 1 — соляная, 2 — серная, 3 — едкий натр, 4 — хлористый натрий, 5 — кальцинированная сода, 6 — железный купорос, во врезке помещена таблица с ионными проводимостями некоторых ионов (по Гороновскому И.Т., 1975 и Балезину С.А., 1964)

выделение гидроокиси железа бурого цвета, что и наблюдалось в наших экспериментах.

Интересно, что ионы Fe<sup>3+</sup> также являются активными окислителями пирита:

 $FeS_2+14Fe^{3+}+8H_2O=15Fe^{2+}+2SO_4^{2-}+16H^+$ , (4) что, как следует из вышеприведенного уравнения, способствует образованию дополнительного количества сульфат-ионов, а также ионов двухвалентного железа и протонов, а следовательно, должно привести к росту УЭП и рН водного раствора.

Рассматриваемые реакции с участием пирита относятся к типу топохимических, то есть протекают на его поверхности. Накапливающиеся на его поверхности продукты реакции, и в первую очередь его гидроокислы (гетит, лепидокрокит), постепенно уменьшают площадь его реакционноспособной поверхности вследствие формирования плотной корочки (см. рис. 7а). Двухвалентное железо, находившееся в растворе, вследствие его окисления кислородом из воздуха

также превратилось в гидроокислы и выделилось в виде очень тонкой взвеси, которая впоследствии осела на поверхность обломочных зерен и преимущественно на глинистые минералы, обладающие гораздо большей, чем обломочные зерна, удельной поверхностью (см. рис. 2а, 26, 3а, 36, 3г, 4, 56—г, 6).

Судя по обнаруженным с помощью МЭА новообразованным соединениям, можно заключить, что образующиеся при окислении пирита продукты, наиболее важной из которых является серная кислота, активно взаимодействуют с окружающими их минералами. В первую очередь она реагирует с кальцитом, присутствующим в поровом пространстве песчаников, в результате чего образуется гипс (см. рис. 2г, 2д, 46, 4г, 56, 5г).

Именно поэтому в растворах, в которых находятся «щелочные» образцы, величина их рН снижается незначительно, и зачастую они сохраняют щелочные свойства (см. рис. 8а—в).

В тех случаях, когда карбонаты в составе песчаников отсутствуют («кислые» образцы), нейтрализаторами образующейся серной кислоты выступают другие минералы. Среди обломочных зерен в первую очередь встречаются альбит и/или кислые плагиоклазы, а среди глинистых минералов — каолинит. Вследствие взаимодействия этих минералов с серной кислотой они разлагаются с образованием аморфного геля кремнезема, гиббсита (АІ(ОН),) и сульфата алюминия (см. рис. 3, 46, 4в, 5а). Именно поэтому по данным МЭА, несмотря на то, что преобладающим в составе глинистых минералов песчаников, слагающих пласт Ю₁, является каолинит, на их поверхности, подвергшейся воздействию серной кислоты (образовавшейся вследствие окисления пирита), преобладает более устойчивая гидрослюда (см. рис. 46, 4г). Вполне вероятно образование и других слаборастворимых в воде сульфатов и минералов типа алунита и ярозита, а также хорошо растворимых соединений, например сульфатов алюминия и железа, отлагаться на поверхности которые MOTYT образцов по мере испарения воды (см. рис. 3, 4).

Эксперименты, проведенные в условиях, моделирующих пластовые, позволили установить, что в простейшем опыте, когда в водо-керосинонасыщенный песчаник, в поровой воде которого полностью отсутствует кислород, попадает вода с той же минерализацией, но насыщенная кислородом воздуха, то уже в процессе ее фильтрации через образец начинается снижение его УЭС (вследствие частичного вытеснения керосина минерализованной водой), которое продолжается и после прекращения фильтрации. Это свидетельствует о том, что, наряду с процессом вытеснения

керосина, начинается реакция окисления пирита растворенным в воде кислородом с образованием за его счет дополнительных ионов, включая Н+, что и вызывает отмеченное выше снижение УЭС песчаника (см. рис. 9). Повторные процессы фильтрации вызывают рост УЭС в модели пласта Ю., что объясняется вытеснением образовавшегося в процессе окисления пирита «минерализованного» и содержащего протоны порового раствора свежими, менее минерализованными порциями закачиваемой воды. После прекращения фильтрации в поровом пространстве образца вновь начинается окисление пирита кислородом. растворенным в новых порциях воды, и образование дополнительных количеств ионов, снижающих УЭС модели. При повторении этих процедур (фильтрация — остановка — фильтрация и т. д.) амплитуда роста и последующего уменьшения величины УЭС постепенно уменьшается, что свидетельствует об образовании «защитной» корочки на зернах пирита, о которой говорилось выше, препятствующей реагированию растворенного в воде кислорода с пиритом. Из-за низкого содержания кислорода в минерализованной модели пластовой воды процессы окисления пирита протекали слабо, поэтому снаружи и внутри образца отмечается едва заметное «побурение» (см. рис. 9а). Основная масса ионов железа, образовавшихся в процессе протекания этой реакции, имела двухвалентный заряд, поэтому интенсивного окрашивания образца в бурый цвет не произошло.

В образцах с дегазированной остаточной водой, донасыщенных керосином, моделирующих их начальную нефтенасыщенность, при фильтрации через них пресной воды, насыщенной кислородом воздуха, происходит увеличение их УЭС (см. рис. 10, 11). Это объясняется вытеснением и смешением с исходной минерализованной водой, закачиваемой в образцы пресной воды. Последующее уменьшение УЭС образцов объясняется протеканием в них реакции окисления пирита, вследствие чего в воде появляются дополнительные ионы, включая высокоактивный протон. Последующая замена насыщенной кислородом воздуха пресной воды на таковую, содержащую перекись водорода (с концентрацией 1%), и фильтрация этого раствора через образцы также ведут к росту их УЭС, что объясняется вытеснением образовавшейся вследствие окисления пирита «минерализованной» свежими порциями пресной. Уменьшение УЭС образцов после остановки фильтрации объясняется теми же причинами — образованием дополнительных новых ионов вследствие окисления пирита и, соответственно, ростом вследствие этого минерализации порового раствора. Те же процессы происходят при замене  $1\%~H_2O_2$  на 2%. Только в этом случае после остановки фильтрации наблюдается более интенсивное падение УЭС, чем после фильтрации пресной воды с концентрацией  $H_2O_2$ , равной 1% (см. рис. 11). Наблюдаемое явление объясняется более интенсивным протеканием реакции окисления пирита вследствие более высокой концентрации перекиси водорода в пресной воде.

В экспериментах с пресной водой, содержащей перекись водорода, наблюдаются более интенсивные изменения внешнего облика образцов и их внутренней части. Причем чем выше концентрация перекиси в используемой в эксперименте пресной воде, тем интенсивнее эти изменения, выражающиеся в различной степени их «побурения». Более значительные колебания УЭС в процессе фильтрации и остановки эксперимента в последнем опыте по сравнению с предыдущим в значительной степени объясняются также гораздо более высокой проницаемостью образца (см. рис. 10, 11).

В целом отмечается явный рост величины, на которую снижаются значения УЭС после остановки фильтрации, при переходе от минерализованной воды, насыщенной кислородом воздуха, к пресной воде, также насыщенной кислородом воздуха, далее к пресной воде, в которой содержится  $1\% \ H_2O_2$ , и, наконец, к пресной воде, содержащей  $2\% \ H_2O_2$  (см. рис. 9, 10, 11).

Выводы. Рассмотренные эксперименты с верхнеюрскими песчаниками, содержащими в своем составе пирит, указывают на возможность снижения их УЭС вследствие протекания в них реакции окисления его кислородом, что приводит к появлению в воде, насыщающей их поровое пространство, дополнительного количества ионов, включая протон, обладающий уникально высокой УЭП.

Однако этот механизм снижения УЭС рассматриваемых отложений предполагает обязательное наличие двух условий, без соблюдения которых этот механизм не работает. Во-первых, необходима достаточно пластовая высокая температура (порядка 70-80 °C), что, в принципе, соблюдается практически на всей территории Западно-Сибирского бассейна. Во-вторых, главным условием является попадание кислорода в пласт. Где и когда это может произойти? При бурении скважины и в период остановки бурения, когда под давлением, всегда превышающим пластовое, фильтрат бурового раствора. содержащий растворенный в нем кислород воздуха, может проникнуть в пласт и спровоцировать тем самым окисление пирита. Поскольку в условиях пласта кислород отсутствует, а поступающий из бурового раствора кислород быстро расходуется на реакцию с пиритом, то всегда существует градиент его концентраций по направлению из ствола скважины в пласт. Поэтому чем дольше простаивает скважина до момента проведения в ней геофизических работ, тем в большей степени в пласт проникает кислород и интенсивнее протекает реакция окисления пирита, вследствие чего происходит снижение УЭС пласта.

Эти процессы происходят гораздо интенсивнее в случае закачки в пласт (с целью ППД) поверхностных и подтоварных вод, насыщенных кислородом воздуха. При условии если пробуренная скважина находится в зоне поступления этих вод, то здесь обязательно будет наблюдаться снижение УЭС продуктивных отложений вследствие протекания рассмотренных выше реакций окисления пирита согласно уравнениям (1), (2) и (4).

Возникает вопрос: в какой части нефтенасыщенного разреза, вскрытого скважиной, наиболее вероятно проявление описанного выше механизма снижения УЭС продуктивного пласта? Проведенные эксперименты дают однозначный ответ на этот вопрос: окисление пирита окажет наибольшее влияние на величину УЭС отложений, расположенных в нижней его части, и чем ближе к ВНК, тем значительнее будет влияние этого процесса. Действительно, в верхней части залежи, в чисто нефтяной зоне, где УЭС может составлять 20-30 Ом м и более, снижение УЭС пласта вследствие окисления пирита на 3-5 Ом м и даже на 10 Ом м никак не повлияет на вывод геофизиков о характере насыщения пласта, заключение будет однозначным — нефть. Кроме того, относительная фазовая проницаемость по воде (при прочих равных условиях) увеличивается по мере роста Кв пласта, поэтому вероятность проникновения воды в виде фильтрата или закачиваемой в пласт с целью ППД воды будет выше и глубже именно в переходной зоне, приближенной к ВНК. Наконец, из-за высокой водонасыщенности этой части пласта (что особенно характерно для Ю,), обязанной значительным содержанием остаточной воды (из-за присутствия здесь большого количества глинисто-алевритового материала), для него (пласта) характерны низкие значения УЭС 5-6 Омм). Снижение УЭС всего на 1-2 Омм за счет описанных выше процессов окисления пирита могут перевести эти отложения (по данным электрических методов) в разряд водонасыщенных.

Подводя итог вышесказанному, можно сделать следующие выводы.

1. Наличие в составе продуктивных отложений включений с высокой УЭП может повлиять на их УЭС заметным образом только в том случае, если они присутствуют в виде протяженных

непрерывных тел, ориентированных параллельно линиям электрического тока.

- 2. Если эти включения имеют ограниченную протяженность, то при равном их объемном содержании в той или иной среде максимальное их влияние (вызывающее понижение УЭС среды) отмечается в случае небольшого расстояния между ними, линейной ориентации (друг за другом) и расположении параллельно линиям электрического тока.
- 3. Проводники, расположенные параллельно по отношению друг к другу и перпендикулярно к линиям электрического тока, оказывают минимальное влияние на УЭС при прочих равных условиях.
- 4. Установлена зависимость изменения значений рН и УЭП растворов, насыщенных кислородом воздуха, контактирующих с образцами, и от их минерального состава: если в них присутствуют карбонатные минералы и отмечается низкая концентрация пирита (эта разновидность образцов условно названа «щелочной»), то рН контактирующего с ними раствора уменьшается незначительно и УЭП также возрастает ненамного; если же в них отсутствуют карбонатные минералы и достаточно высокая концентрация пирита (эта разновидность условно названа «кислой»), то их рН уменьшается более значительно, а УЭП возрастает заметнее по сравнению с первой разновидностью образцов.
- 5. Очевидно, что при прочих равных условиях снижение величины рН и рост УЭП поровой воды вследствие протекания процессов окисления пирита будут гораздо более значительными в верхнеюрских разрезах, сложенных «кислой» разновидностью пород по сравнению со «щелочной», так как в последнем случае, во-первых, объем образующейся серной кислоты будет невелик из-за низкой концентрации пирита, а, во-вторых, серная кислота, образующаяся в процессе окисления пирита, будет быстро нейтрализована карбонатными минералами с образованием гипса или ангидрита.
- 6. Наиболее вероятно, что появление низкоомных пород-коллекторов в составе верхнеюрских отложений следует ожидать в нижней части продуктивного интервала, характеризующегося высоким содержанием глинисто-алевритовых прослоев, «шунтирующих» эти отложения. Это объясняет сравнительно невысокие значения их УЭС, несмотря на наличие в них прослоев песчаников, насыщенных подвижной нефтью. Появление по тем или иным причинам в составе поровых вод кислорода вызывает дополнительное снижение их УЭС вследствие окисления пирита и образования за его счет серной кислоты и других ионов, снижающих УЭС пластовой воды, и уменьшение значений УЭС ниже принятых критических соответственно.

### **ЛИТЕРАТУРА**

- 1. Гусев С.И. Анализ причин, приводящих к снижению удельного электрического сопротивления продуктивных пластов // Нефтепромысловое дело. 2016. № 5. С. 36—40.
- 2. Зарипов О.Г., Сонич В.П. Влияние литологии пород-коллекторов на удельное электрическое сопротивление пластов // Нефтяное хозяйство. 2001. № 9. С. 18—21.
- 3. Зубков М.Ю. Кристаллографическое и литолого-петрофизическое обоснование электрических свойств минералов железа, глин и терригенных коллекторов (на примере пластов ВБ<sub>8</sub> и ЮВ<sub>1</sub> Повховского месторождения). Ч. 1 // Горные ведомости. 2008. № 11. С. 20—32.
- 4. Зубков М.Ю. Кристаллографическое и литолого-петрофизическое обоснование электрических свойств минералов железа, глин и терригенных коллекторов (на примере пластов ВБ<sub>8</sub> и ЮВ<sub>1</sub> Повховского месторождения). Ч. 2 // Горные ведомости. 2008. № 12. С. 30—53.
- Кузьмин. Ю.А., Поздеев Ж.А., Калашникова О.В. Повышение достоверности оценки петрофизических параметров недонасыщенных нефтью коллекторов месторождений Западной Сибири // Каротажник. 2006. № 14. С. 48—59.
- 6. Мельник И.А. Причины понижения электрического сопротивления в низкоомных коллекторах // Геофизические исследования. 2014. Т. 15. № 4. С. 44—53.
- 7. Семенов В.В., Питкевич В.Т., Сокова К.И. и др. Исследование низкоомных коллекторов с использованием данных кернового материала // Геофизика. 2006. № 2. С. 42—47.
- 8. Чикишев А.Ю., Чикишев Ю.А., Ковалева Н.П. и др. Причина наличия низкоомных коллекторов юрских отложений Каймысовского свода // Нефтяное хозяйство. 2006. № 8. С. 42—45.