

ВЫЯВЛЕНИЕ НАЧАЛЬНЫХ СТАДИЙ ОБВОДНЕНИЯ ПРОДУКТИВНЫХ КОЛЛЕКТОРОВ ПО ИЗМЕНЕНИЯМ СТРУКТУРЫ ВТОРИЧНЫХ СЛЮД

Разработка путей противодействия главной причины техногенного падения фильтрации в терригенных породах, имеющей минералогическую и физико-химическую природу, требует учёта динамики преобразования структуры в системе иллит-смектит. Известные методы анализа смешанослойных фаз на основе процедуры фитинга не являются вполне корректными для таких объектов. Предлагается альтернативный подход, основанный на анализе картин, получаемых вычитанием спектра, регистрируемого после насыщения препарата этиленгликолем, из спектра сухого объекта. На компьютере был проведен расчёт таких спектров во всём диапазоне концентраций компонент иллита и смектита при разном типе упорядоченности структуры – фактуре близкого порядка R. Установлено, что на начальной стадии трансформации возникает фаза с одной сеткой H_2O между слоями и фактором близкого порядка $R=3$, что интерпретируется как внедрение воды по границам блоков. В заводнённых коллекторах присутствует несколько фаз иллит-смектит с различными вероятностными параметрами структур. Найдены критерии для выбора теоретических спектров, наиболее близких к экспериментальным.

Ключевые слова: добыча нефти, слюды, смешанослойный иллит-смектит, дифрактометрия.

Опыт разработки крупных месторождений нефти в Татарстане и ряде других регионов выявил явления, не объясняемые в рамках традиционных концепций гидродинамики. Закачка в пласт огрунтованных вод из поверхностных источников обычно приводит к снижению фильтрующей способности терригенных пород, особенно при их повышенной глинистости. В толще продуктивного девона Республики Татарстан этот процесс может приобретать катастрофические масштабы. Установлено, что при снижении плотности пластовых вод до $1,09 \text{ г}/\text{см}^3$ насыщенная нефтью порода при глинистости $> 5\%$ иногда перестаёт участвовать в эксплуатации (Krinari et al., 2000). Аналогичные явления наблюдаются и на ряде промышленных объектов Западной Сибири. Далее установлено, что доминирует в снижении добычи нефти не набухание цемента, а встречный электроосмотический поток, создаваемый фиксируемыми в пространстве порами блока-

ми слюд с высоким поверхностным зарядом, не способным компенсироваться в отсутствии K^{+} (Кринари, Храмченков, 2009; 2011). Такие блоки возникают в ходе обратной трансформации вторичного иллита в исходный смектит за счёт снижения концентрации раствора и взаимодействия с пластовой микрофлорой, сопровождаясь образованием смешанослойных иллит-смектитов.

В прикладном аспекте главный интерес представляет выявление ранних стадий обводнения по минералогическим критериям, что послужило основной целью проводимых исследований. На этой основе можно будет совершенствовать методики интерпретации данных геофизических исследований скважин (ГИС) для детализации смещения зон заводнения и выбора оптимальных технологий добычи нефти. Но кинетика процессов во многом остаётся неизученной, так как отсутствуют методы анализа реальной структуры промежуточных смешанослой-

Окончание статьи Е.Н. Серовой (Михайловой) «Ретроспектива исследований визеинских врезов»

E.N.Serova. Retrospective of the Visean Down-Cuttings Exploration.

Field exploration experience and various investigations of geology and oil bearing in the Republic of Tatarstan (Russia) enriched and significantly contributed to the geological exploration theory and practice. Attention of the researchers to the Lower Carboniferous deposits attracted thick masses of sandstone, entrenching in the Tournai stage carbonaceous rocks and controlling considerable oil reserves distribution in the flanks of the Kamsko-Kinelsky Depression System. Detailed study of the geological structure of down-cuttings development regularities conduces forecasting and oil potential areas allocation on the previously explored areas in the Republic of Tatarstan. In the article are also reviewed different points of view of the down-cuttings genesis, researches reasons for acceptability of each point of view are provided. In conclusion, the author emphasizes the role of down-cutting study in the Republic of Tatarstan.

Keywords: down-cutting, erosion, karst, genesis, studies.

Евгения Николаевна Серова
(Михайлова)

Младший научный сотрудник. Область научных интересов: изучение геологии эрозионно-карстовых врезов, совершенствование методов поиска и разведки нефтяных месторождений.



Институт проблем экологии и недропользования Академии наук Республики Татарстан, Казань 420087, Казань, ул. Даурская, 28. Тел.: (843) 298-16-17.

ных продуктов трансформации вторичных слюд.

Основным и хорошо разработанным методом исследования смешанослойных фаз служит фитинг, при котором теоретическим спектрам базальной дифракции глинистых минералов подбирают такие параметры, при которых они становятся близкими к экспериментальным для различных обработок препарата и состава обменных катионов (Sakharov et al., 1999). Фитинг основан на формализме цепей Маркова, где для любой последовательности слоёв вероятностные характеристики однородны статистически и характеризуются единой величиной дисперсии. Эти условия полностью выполняются для объектов, возникших в закрытых системах, при катагенезе, когда параметры среды постоянны и термодинамически стабильны. Все статистические структурные характеристики имеют строгий физический смысл, что не является универсальным для любых осадочных пород. Обратная трансформация вторичных слюд, включая фазы иллит-смектит, сопровождается диспергированием за счёт возникших механических напряжений и частичным выносом продуктов из зоны реакции (Кринари, Храмченков, 2009; Кринари и др., 2001).

Статистическая однородность смешанослойных образований нарушается, частично превращая дисперсную фракцию в механическую смесь глинистых минералов, гетерогенных по своей структуре и генезису. Тогда присутствующие в породе минералы глин нельзя рассматривать как совокупность фаз, имеющих статистически постоянные и средние характеристики. Фитинг в изучении обратной трансформации не будет вполне корректным, поскольку система в той или иной степени становится открытой и не остаётся постоянной, а её конечный итог зависит как от скорости деградации, так и от скорости удаления новых фаз, что потребовало разработки иных методик установления кинетики процессов обратной трансформации.

Допустимое и реализуемое на практике сопоставление экспериментальных спектров с теоретическими кривыми не обеспечивает однозначного результата потому, что 00L дифракция фаз иллит-смектит как с $1\text{H}_2\text{O}$, так и с $2\text{H}_2\text{O}$ может создавать максимумы в общей широкой области обратного пространства, но их спектры становятся идентичными при насыщении этиленгликолем. Нужен хотя бы ещё один наблюдаемый параметр, значение которого можно смоделировать.

Для выполнения этого условия предложен метод разностных спектров, при котором дифракционные кривые воздушного сухого препарата и насыщенного этиленгликолем образца (Рис. 1а) нормируются по рефлексу минерала без разбухающих пакетов (Рис. 1б), и второй вычитается из первого (Рис. 1с). Такой разностный спектр не содержит вклада в дифракцию от слюды каолинита и хлорита, почти не зависит от состава самих 2:1 слоёв и аппаратурной функции, и наиболее полно отражает структуру фаз с межслоевыми промежутками типа смектита. Остальная часть спектра представляет собой прямую линию. Высоту этой «нулевой линии» по отношению к оси ординат, обозначаемую как L_z , для спектра «воздух минус этиленгликоль» даёт соотношение интенсивностей в двух экстремальных точках. В интервале 0,05–0,15 $1/\text{\AA}$ их положение и значение L_z зависят от доли в смешанослойной фазе ком-

понент слюды (рМ), смектита (рS), и толщины пакетов смектита, содержащих или $1\text{H}_2\text{O}$ или $2\text{H}_2\text{O}$.

Задача облегчается тем, что не требует оценки вероятностей чередования слоёв с различными межслоевыми промежутками, поскольку в ходе процесса структурный облик смешанослойных фаз может постоянно меняться. Вполне достаточно фиксировать сам факт появления или исчезновения минеральных фаз, которые можно интерпретировать как индикаторы определённых этапов процесса. Их формируют определённые комбинации пакетов разной толщины, соответствующей базальным межплоскостным расстояниям d_{001} слюды 10 Å, смектита с одной сеткой воды ($1\text{H}_2\text{O}$) между слоями 12,4 Å, смектита с двумя сетками воды ($2\text{H}_2\text{O}$) – 14,4 Å и смектита насыщенного этиленгликолем 16,8 Å.

Чередование пакетов вдоль кристаллографической оси c^* , которая задаёт направление оси текстуры ориентированного дифрактометрического препарата, позволяет регистрировать картины базальной дифракции – рефлексы типа 00L. Съёмка проводилась в линейной шкале обратных межплоскостных расстояний размерности $1/\text{\AA}$ и шагом 0,0008 $1/\text{\AA}$. Приведённые значения d_{001} выбраны для преобладания одно- либо двухвалентных обменных катионов соответственно. Их состав будет отражать, в некоторой степени, величину слоевого заряда, поскольку при обратной трансформации, кроме удаления K^{1+} , необходимо его снижение за счёт частичной замены Si^{4+} тетраэдров на Al^{3+} . Очевидно, что оба эти процесса могут реализоваться лишь микрофлорой пласта (Кринари и др., 2005), её метаболиты тоже должны присутствовать в межслоевом пространстве, хотя никак пока не учитываются.

Появление в смешанослойных фазах пакетов диоктаздрического вермикулита с зарядом, промежуточным между слюдой и смектитом, показано ранее (Sakharov et al., 1999). В объектах, содержащих биоценозы, присутствие молекул органики и их фрагментов между 2:1 слоями имеет экспериментальное подтверждение (Шинкарев и др., 2011). Очевидно, что это может быть только растворимое в воде вещество, способное влиять на толщину промежутка между слоями. Поэтому значения d_{001} для $1\text{H}_2\text{O}$ и $2\text{H}_2\text{O}$ можно рассматривать как граничные, а соотношение в каждом объекте фаз с разной толщиной лабильных промежутков считать одним из критериев оценки степени развития процесса отрицательной трансформации.

При образовании разностного, как и обычного спектра смешанослойных фаз, выполняется правило Меринга-Дрица (Drts & Tchoubar, 1990), по которому максимумы дифракции от смешанослойных структур локализуются в обратном пространстве между теми положениями 00L рефлексов гомогенных фаз, чьи пакеты и их регулярные сочетания задают переслаивание, а интенсивности зависят, кроме структурных амплитуд, от расстояниями между отражениями от исходных фаз (Рис. 1с).

При типичном составе 2:1 слоёв и факторами ближнего порядка $R=0;1;2;3$ были рассчитаны теоретические «разностные спектры» системы иллит-смектит во всём реальном диапазоне концентраций компоненты слюды (рМ) и смектита (рS) с сетками $1\text{H}_2\text{O}$ или $2\text{H}_2\text{O}$. Состав слоёв при-

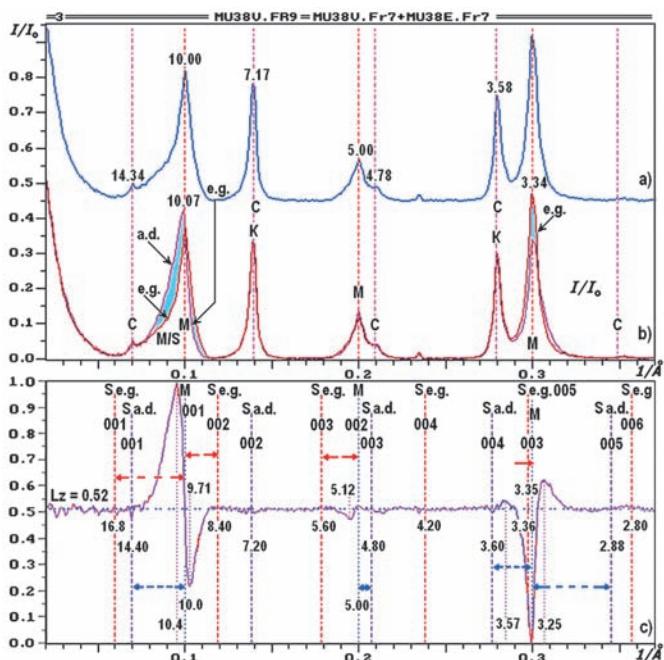


Рис. 1. Процедура получения разностного спектра: из кривой воздушно сухого препарата (а.д.) вычитается кривая препарата с этиленгликолем (е.г.); синяя площадь создаёт максимум, а фиолетовая – локальный минимум.

нимался постоянным с $Fe = 0,5$ и с $K = 0,95$ формульных единиц для слюд. Конфигурация разностных спектров фаз с преобладанием компонента слюды и $R = 0$ приведена на рисунке 2а, б. Независимо от количества сеток H_2O , толщина пакетов смектита равна $16,8 \text{ \AA}$ при насыщении этиленгликолем при любых межслоевых катионах. Большое расстояние между рефлексами 001 слюды и 001 смектита ведёт к практически полному исчезновению дифракции фаз с набухающими пакетами, а локальный максимум на разностном спектре задаёт только их структура. Ин-

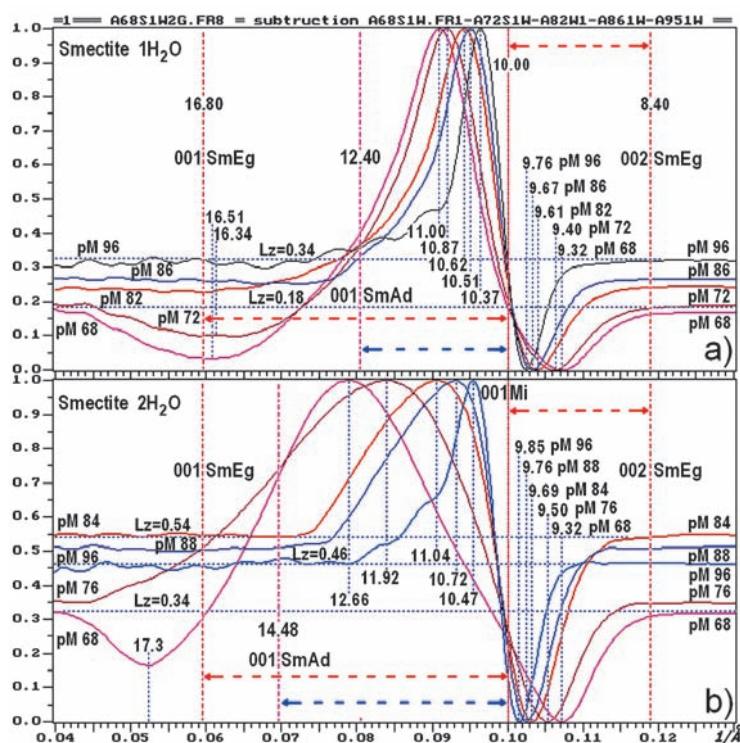


Рис. 2. Разностные спектры структур $1H_2O$ и $2H_2O$.

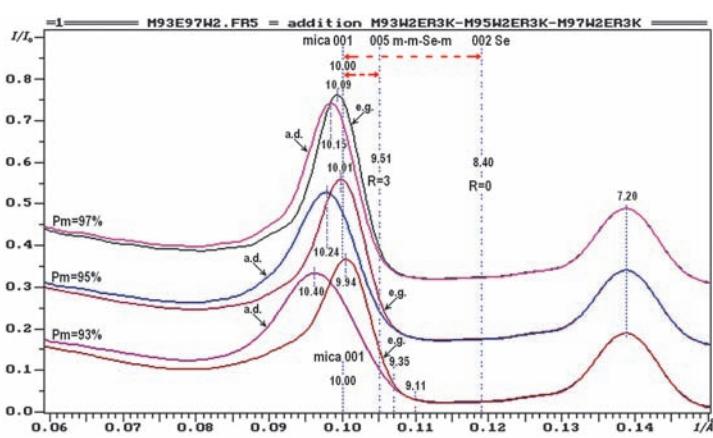


Рис. 3. Разностные спектры с $Pm = 93\%$, $Pm = 95\%$, $Pm = 97\%$.

тенсивность и конфигурация этого максимума сильно зависят от числа сеток H_2O в пакетах смектита, так как расстояние между отражениями 001 слюды (10 \AA) и смектита 001 с $1H_2O$ ($12,4 \text{ \AA}$) меньше, чем для 001 смектита с $2H_2O$ ($14,4 \text{ \AA}$).

Локальный минимум для обоих случаев создаёт дифракция в промежутке между положением 001 слюды и 002 смектита с этиленгликолем. При этом высота Lz для $1H_2O$ всегда меньше 0,4, а для $2H_2O$ при $pM > 0,8$ существенно больше. Очевидно, что при наличии в объекте пакетов смектита как с $1H_2O$, так и $2H_2O$ высота Lz примет промежуточное значение, отражая их соотношение.

Среди упорядочено смешанослойных образований структуры с $R = 1$ и $R = 2$ не были нами пока обнаружены и далее не рассматриваются. Но появление структур с $R = 3$ ожидалось, так как именно такие последовательности должны возникать при внедрении воды в промежутки с минимальной силой связи, т.е. по границе блоков, тогда положение любого пакета смектита зависит от трёх соседних пакетов слюды. Это вызывает аномальное усиление

10 \AA рефлекса при насыщении этиленгликолем, которое обнаружено только в объектах, где происходила обратная трансформация вторичных слюд.

Для всех изученных нами образцов пород вне областей накопления нефти амплитуда дифракции вблизи 10 \AA воздушно сухого препарата всегда существенно больше, чем для насыщенного этиленгликолем. Причину явления объясняет рисунок 3. Для структур с $R = 3$ максимум на разностном спектре локализуется не отражением 002 от смектита с этиленгликолем ($8,4 \text{ \AA}$) а 005 от сверхпериода $46,8 \text{ \AA}$, создаваемого последовательностью $m-m-Se-m$ или $m-Se-m-m$, что то же (m слюда, Se смектит этиленгликоль).

Ранее эффект внедрения сеток воды между слюдяными слоями, вызывающий огромные механические напряжения, сминающие промысловую арматуру, был обнаружен и объяснён в скважине 12130 Сармановской, авария в которой произошла на уровне «кыновских глин» после пяти лет закачки воды в пласт Д0 (Кринари и др., 2001). В песчаниках, где горное давление воспринимается не глинами, а обломочными частицами, тот же эффект должен приводить, в конечном счёте, к диспергированию слюдяных пластин. На рисунке 4а даны наложенные спектры образца М130,

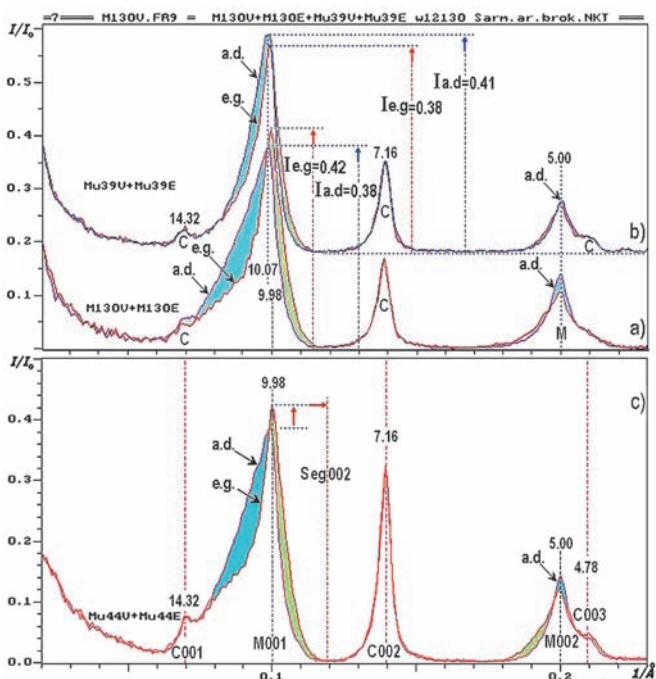


Рис. 4. «Кыновская глина» $D_2(b)$, она же из смятой колонны (а) Аномальный эффект усиления амплитуды в области 10 \AA при насыщении этиленгликолем за счёт участия в дифракции нано блоков слюд с монослоями H_2O .

взятого из зоны смятия колонны (глубина 1792м) в сравнении со спектром аналогичной породы вне зоны аварии (Рис. 4б). На рисунке 4с, для сравнения, дан наложенный спектр образца Ми44 обводнённого песчаника. В обоих случаях наблюдается рост амплитуды 10 Å рефлекса с этиленгликолем.

На рисунке 5 приведены зависимости структурных параметров при наличии одной либо двух сеток H_2O от значения pM для систем у которых $pM > pS$. В реально преобладающем диапазоне $0,95 > pM > 0,75$ содержание компонента слюды можно оценить, с учётом Lz , по кривым $d_{min}(1H_2O)f(pM)$, или $d_{min}1W$, либо $d_{min}(2H_2O)f(pM)$ или $d_{min}2W$ с достаточной для практики точностью. По экспериментальному значению локального минимума $d_{min}(E)$ определяется pM , по которой выбирается теоретический разностный спектр с параметрами, более близкими экспериментальному. Контролем служит реальное совпадение $d_{max}K$ – расчётного значения локально максимума, экспериментальной величине $d_{max}E$. Трудности, возникающие при разделении структур с $R = 0$ и $R = 3$, разрешаются по высотам Lz , которые при $R = 3$ значительно больше и служат недостающим моделируемым параметром спектра.

Можно показать, что при $0,9 > pM > 0,7$ в диапазоне $14,5-8,0 \text{ \AA}$ теоретический разностный спектр имеет лишь два экстремума: d_{\min} и d_{\max} , но на разностных спектрах природных объектов, если они не находятся за пределами обводнения, эти экстремумы обычно расщепляются на несколько локальных, часть которых объясняется только присутствием фаз с $R = 3$. При этом, значения d_{\max}^E точно попадают на кривую $d_{\min} f(pM)$ для $1H_2O$, либо $2H_2O$. Положение всех других отвечает структурам с $R=0$, их d_{\max}^E локализованы

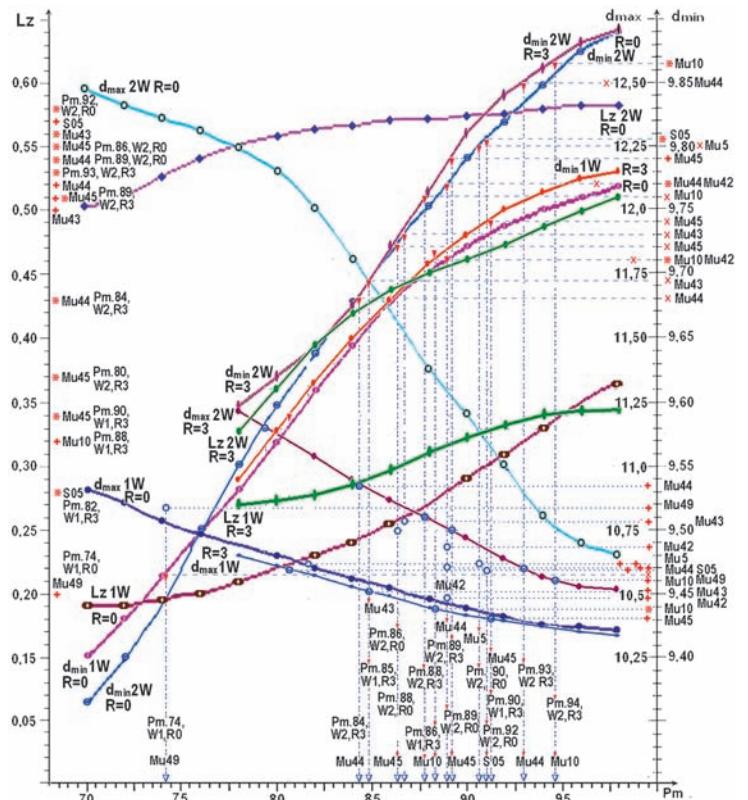


Рис. 5. Сопоставление зависимостей расчётных параметров разностных спектров от реальной структуры фаз при $R = 0$ и $R = 3$ с экспериментальными значениями образцов.

между кривыми $d_{\min} f(pM)$.

Как пример рассмотрим частично обводнённый коллектор из продуктивного пласта D_{1A} Чишминской площади, скважина 21917, интервал 1811,5–1815,0 м, образцы Mu41 – Mu47. По данным ГИС и появлению фазы с преобладанием смектита полностью обводнён только верхний образец Mu47 (Рис. 6). Во всех остальных, кроме Mu41 и Mu42, амплитуда рефлекса в районе 10 Å при насыщении этиленгликолем не уменьшается, а возрастает. Одновременно на разностных спектрах видно замет-

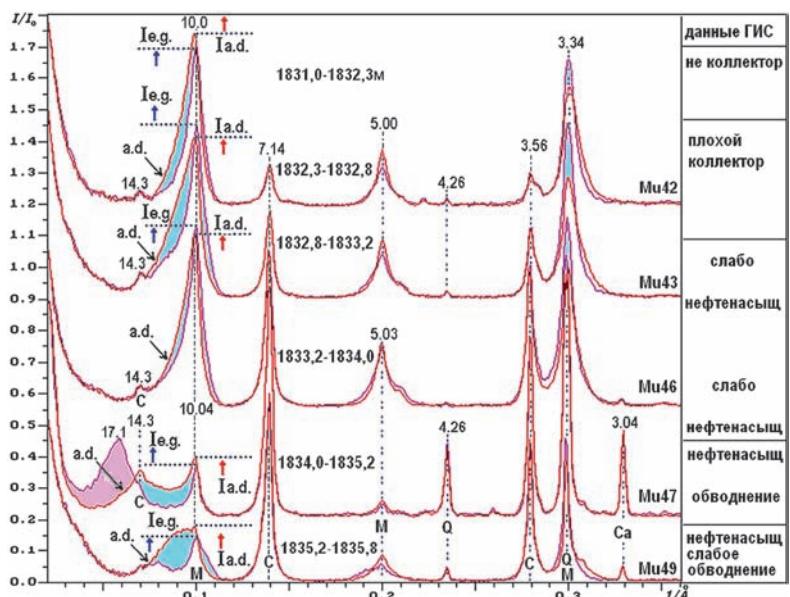


Рис. 6. Совмещённые спектры дифракции образцов из продуктивного пласта Д0 (интервал 1831–1835,5 м, скважина 21917 Сармановская площадь), частично обводнённого по ГИС.

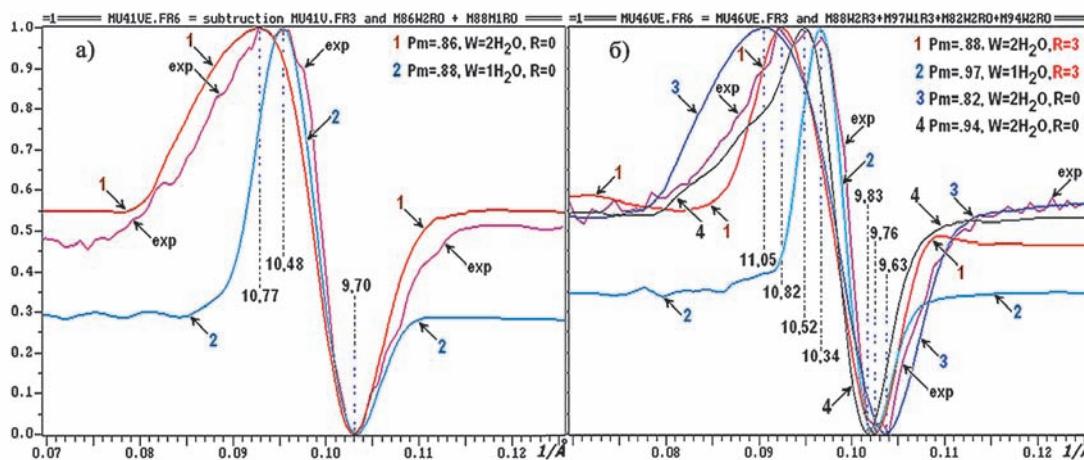


Рис. 7. а) Разностный спектр образца Ми41 за пределами влияния зоны обводнения, б) Разностный спектр образца Ми46, влияния обводнения не фиксируемого по ГИС.

ное расщепление локальных экстремумов, как минимумов, так и максимумов.

Для примера на рисунке 7 приведены спектры двух контрастных образцов: Mu41 и Mu46. Структуру смешанослойных фаз для первого можно проинтерпретировать как неупорядоченную, с $R=0$ и $pM \approx 0,85$ при наличии лабильных пакетов разной толщины. Спектр образца Mu46 явно расщеплён по крайне мере на три локальных экстремума, два из них отвечают структурам с $R=3$ при разной толщине лабильных пакетов и величине pM . Все структурные параметры для образцов этого разреза приведены на рисунке 6.

Из приведённых результатов следует, что изменения структуры минеральных фаз происходит раньше, чем заливание может фиксироваться по стандартным методикам геофизических исследований скважин. Возможно, что этот факт может иметь практическое значение в дальнейшем. Процесс заливания действительно начинается с разрыва частиц вторичных слюд по границам между отдельными нано блоками. В дифракции это проявляется как появление фазы иллит-смектит с фактором $R = 3$. Так как доля слюды в подобных структурах не может быть выше 75 %, дальнейшее удаление калия сразу приводит к нарушению регулярности, и возникают фазы с $R = 0$, содержание компонента смектита в которых может возрастать, пока на спектре не появится рефлекс 17 \AA , а заливание не начнёт фиксировать ГИС.

Литература

- Drits V.A., Tchoubar C. X-ray Diffraction by Disordered Lamellar Structures. Berlin: Springer-Verlag. 1990. 371.
- Krinari G.A., Khramchenkov M.G., Muslimov R.Kh. Artificial Reverse Mica Transformation and its Role in Oil Production. *Georesources*. 2000. V. 2 [2]. 30-37.
- Sakharov B.A., Lindgreen H., Salyn A.L., and Drits V.A. Determination of Illite-Smectite structures using multispecimen x-ray diffraction profile fitting. *Clays & Clay Minerals*. 1999. vol. 47, No. 5. 555-566.
- Кринари Г.А., Гиниятуллин К.Г., Шинкарёв А.А. Абиогенная и биогенная деградация минералов: различия, механизмы и практические приложения. *Записки ВМО*. 2005. Т. СXXXIV, №1. 17-32.
- Кринари Г.А., Храмченков М.Г. Образование и миграция природных наночастиц в нефтяных пластах. Казань: Издво КГУ. 2009. 228.

Кринари Г.А., Храмченков М.Г. Обратная трансформация вторичных слюд осадочных пород: механизмы и приложения. 2011. *Доклады РАН*. том 436. № 5. 1-7.

Кринари Г.А., Храмченков М.Г., Мухаметшин Р.З. Причины и механизмы разрушения стеклок скважин в кыновских глинах. *Геоэкология, гидрогеология*. 2001. №4. 15-22.

Шинкарёв (мл) А.А., Исламова Г.Г., Губайдуллина А.М., Лыгина Т.З., Гиниятуллин К.Г., Шинкарёв А.А., Кринари Г.А. Диагностика органической составляющей в глинистых породах. *Разведка и охрана недр*. 2011. № 3. 43-46.

J.S. Rakmatulina, G.A. Krinari. **Revelation of the Initial Stages of the Producing Reservoirs Watering by Secondary Mica Restructuring.**

Development of the main reason countering of the filtering industrial fall in the terrigenous rocks, which has mineralogic and physical-chemical nature, requires consideration of the structure transformation dynamics in the illite-smectite system. Well-known analysis methods of the mixed-layer phases on the basis of fitting procedure are not completely correct for such objects. The alternative approach is proposed, based on the analysis of pictures obtained by spectrum subtracting, registered after saturation of species with ethylene glycol, from the dry object spectrum. The computer calculated such spectra in the all range of concentration of the illite and smectite components at different type of structure orderliness - factor of the R short-range order. It has been established that at the initial stage of transformation a phase with one H_2O net between layers and $R=3$ short-range order appears, which is interpreted as an intrusion of water on blocks boundaries. In the flooded collectors several ellite-smectite phases with various probability parameters of structures are present. Selection criteria of theoretical spectra the closest to the experimental ones are found.

Key words: oil recovery, mica, ellite-smectite phases, diffractometry.

Юлия Шамилевна Рахматулина

Инженер-исследователь лаборатории запасов и ресурсов углеводородного сырья и проектов геологоразведочных работ.

Институт проблем экологии и недропользования Академии наук Республики Татарстан

420087, Казань, ул. Даурская, 28. Тел.: (843) 299-35-03.

Георгий Александрович Кринари

К.геол.-мин.н., доцент кафедры минералогии и литологии.

Казанский федеральный университет, Институт геологии и нефтегазовых технологий

420008, Казань, Кремлевская 18. Тел.: (843) 292-96-92.