

УДК 550:552.52(571.1)

И.А. Родькина¹, Е.С. Казак²

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВЯЗАННОЙ ВОДЫ В ПОРОДАХ БАЖЕНОВСКОЙ СВИТЫ

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», геологический факультет, 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские Горы, 1

Moscow State University, Faculty of Geology, 119991, Moscow, GSP-1, Leninskiye Gory, 1

Представлены первые результаты определения содержания разных видов связанной воды гигрометрическим методом — методом изотермы адсорбции — для неэкстрагированных образцов пород баженовской свиты. Полученные изотермы сорбции воды имеют хорошо выраженную S-образную форму, что позволяет определить в образцах максимально возможное количество связанной воды разного типа (моно-, поли- и капиллярной конденсации) и сделать важный вывод о гидрофильности отложений баженовской свиты. По форме изотерм сорбции, количеству связанной воды и близости минеральных составов 9 образцов объединены в 4 группы, остальные образцы рассмотрены индивидуально. Обнаружена корреляционная связь между содержанием поровой воды и количеством моно- и полислоистой воды.

Ключевые слова: баженовская свита, изотерма адсорбции, остаточная вода, связанная вода, вода монослойной адсорбции, вода полислоистой адсорбции, капиллярно-связанная вода.

The article presents the first results of determining the content of different types of bound water by hygrometric method — adsorption isotherm method — for non-extracted air-dry samples of Bazhenov formation rocks. The obtained water sorption isotherms for the studied samples have a well-expressed s-shape, which allows to determine the maximum possible amount of bound water of different types in them — mono-, poly — and capillary condensation and to draw an important conclusion about the hydrophilicity of the Bazhenov formation deposits. According to the form of sorption isotherms, the amount of bound water and the proximity of mineral compositions, nine samples were combined into 4 different groups, the remaining samples were considered individually. A correlation between the pore water content and the content of mono- and multilayer water was found.

Key words: Bazhenov formation, adsorption isotherm, pore water, bound water, monolayer adsorption water, multilayer adsorption water, capillary-bound water.

Введение. Баженовская свита (БС) (J_{3v}) развита на территории Западно-Сибирской плиты на глубине около 2–3 км при мощности от 15 до 30 м. Свита представлена черными битуминозными, преимущественно глинистыми отложениями, иногда плитчатыми, чаще массивными с большим количеством рыбного детрита по плоскостям напластования, с отпечатками фосфоритов; в кровле присутствуют прослои глинистых известняков. Главные отличительные особенности пород БС — повышенные значения удельного электрического сопротивления (до 5000 Ом·м); высокая радиоактивность, обусловленная высоким содержанием урана, которое в 10 раз превосходит его количество в других толщах осадочного бассейна; повышенное по сравнению с окружающими толщами содержание органического вещества (ОВ) (20–30 масс.%); постоянное присутствие пиритного железа (среднее содержание 5 масс.%); повышенные на 10–50 °С значения пластовой температуры (до

130 °С в Салымском районе); аномально высокое пластовое давление с коэффициентом аномальности до 1,5 (Салымский район), а также гидрофобность большинства образцов пород БС (75–80%) [Дорофеева и др., 1983].

Несмотря на то что за весь период разработки нигде в скважинах не встречена водонасыщенная или водонефтяная зона пласта, данные последних исследований показали, что породы БС содержат как свободную, так и физически и химически связанную воду [Казак и др., 2017]. При этом содержание остаточной поровой воды, т. е. свободной и части связанной воды, находящейся в поровом пространстве породы и снижающей ее проницаемость для нефти, составляет 0,42–3,65 масс.% [Казак и др., 2017].

Результаты исследования водосодержания разных типов воды в породах заставляют пересмотреть представления об однозначной гидрофобности большинства образцов БС. Присутствие в поровом

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра инженерной и экологической геологии, науч. с., канд. геол.-минер. н.; e-mail: irina-rodkina2007@yandex.ru

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра гидрогеологии, науч. с., канд. геол.-минер. н.; e-mail: Kanigu@mail.ru

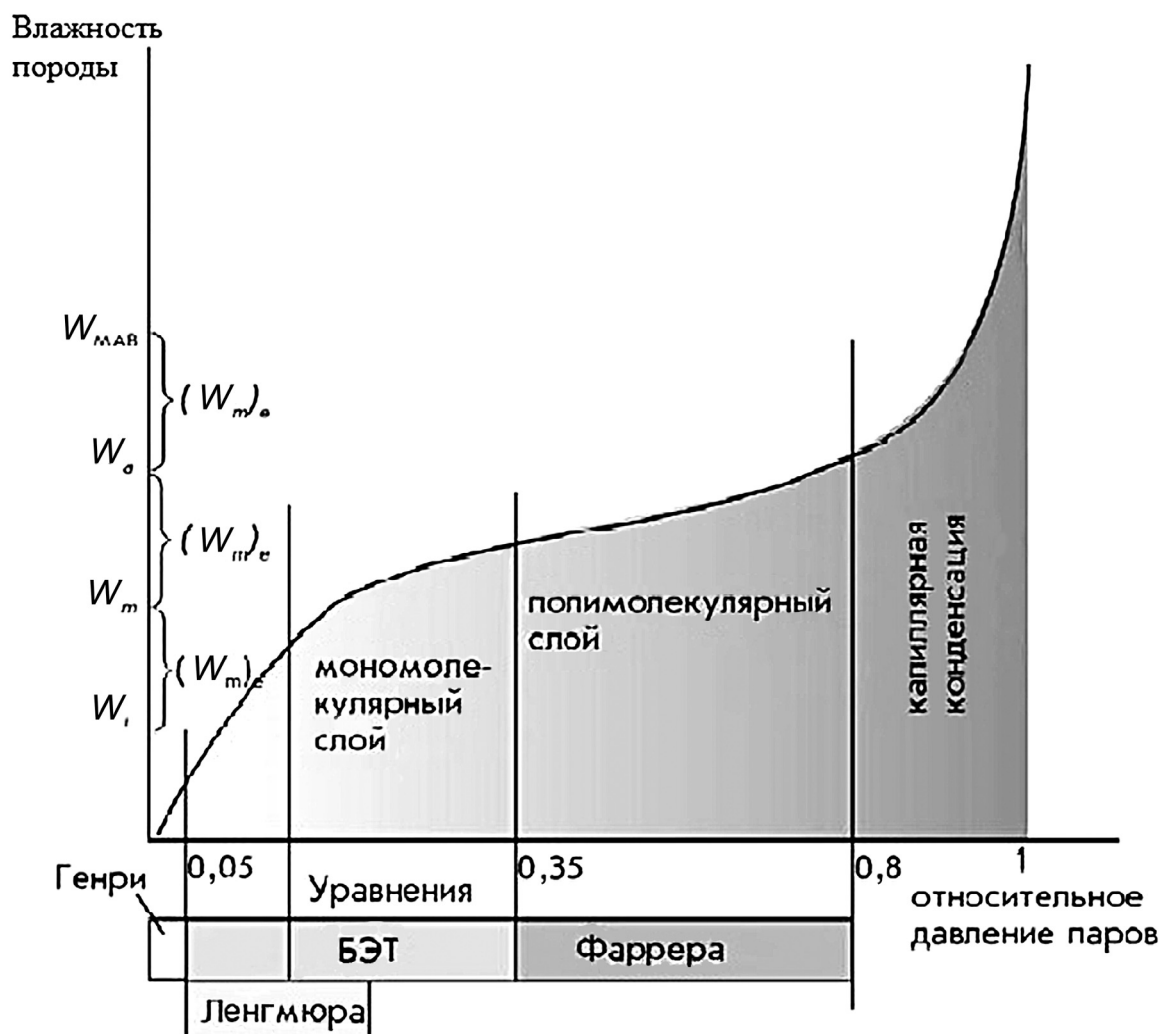


Рис. 1. Кривая сорбции паров воды (разные диапазоны применения уравнений сорбции, по [Шеин, 2005])

пространстве отложений БС воды различных видов (моно-, поли- и капиллярно-связанной) значительно влияет прежде всего на процесс адсорбции углеводородов, а также на их движение при вытеснении водой из пласта в процессе разработки. Таким образом, в поровом пространстве пород БС могут быть как гидрофобные, так и гидрофильные участки поверхностей минералов, что в свою очередь будет определять смачиваемость отложений БС и влиять на поведение флюидов в пласте.

Адсорбционные взаимодействия пород БС с водой крайне важны и актуальны, но, к сожалению, практически не изучены. В статье представлены результаты первых экспериментальных работ по изучению формирования адсорбционных пленок воды на минеральной поверхности 19 неэкстрагированных образцов пород БС.

Формирование связанной воды в горных породах происходит за счет непосредственного взаимодействия молекул воды с поверхностными адсорбционными центрами твердой фазы минералов. Поэтому количественное изучение связанной воды удобнее и правильнее проводить на основе анализа изотермы адсорбции воды горной по-

родой. Примеры подобных работ приведены в [Грунтоведение, 2005; Злочевская, Королев, 1988; Королев, 1996; Шеин, 2005; Шеин, Скворцова, 2015; Kuligiewicz, Derkowski, 2015; Xu et al., 2000]. При адсорбции породой воды из парообразного состояния определяют зависимость количества адсорбирующейся воды (W) от равновесного давления (P) или относительного давления (P/P_s) пара при постоянной температуре (где P — давление паров воды, находящихся в равновесии с горной породой при данной температуре; P_s — давление насыщенных паров воды при той же температуре). Величина P/P_s изменяется от 0 (для абсолютно сухого воздуха) до 1 (для предельно водонасыщенного воздуха).

Изотерма адсорбции горной породой воды обычно строится в координатах $W=f(P/P_s)$ при $T=\text{const}$ и имеет характерную S-образную форму. На рис. 1 представлена такая изотерма в общем виде. На кривых сорбции исследователи выделяли различные области [Грунтоведение, 2005; Шеин, 2005; Likos, Ning, 2002].

Сначала при росте P/P_s (примерно до 0,05) влажность увеличивается практически линейно.

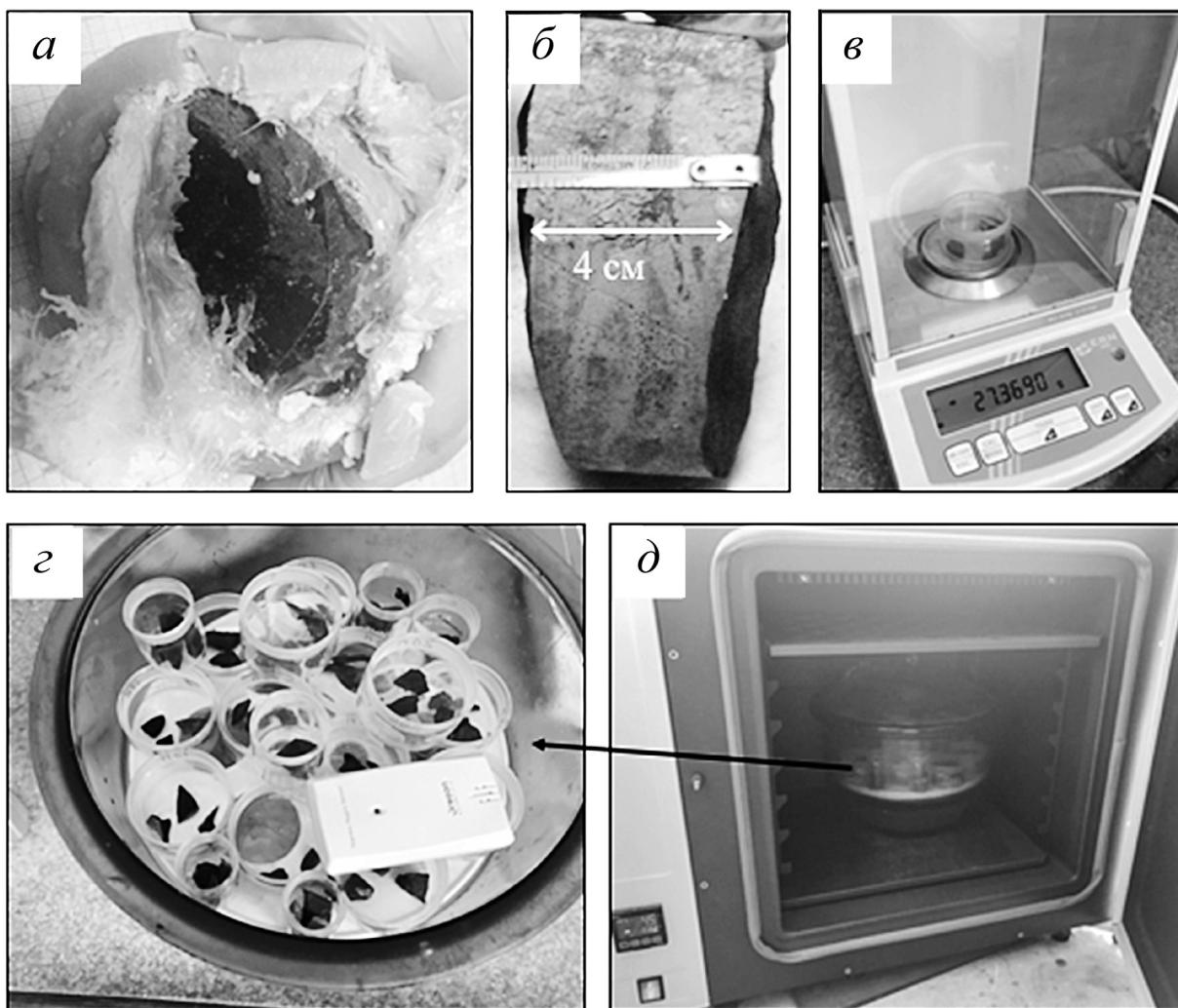


Рис. 2. Фото образцов керна БС: а, б — в процессе вскрытия парафиновой оболочки; в — в бюксе на аналитических весах при взвешивании; з — в бюксах в эксикаторе с датчиком влажности и температуры; д — в бюксах в закрытом эксикаторе в термостате

Затем, однако, линейность нарушается, и в интервале $0,05 < P/P_s < 0,35$ кривая выпукла относительно оси P/P_s . Считается, что при достижении горизонтального участка возникает влажность, соответствующая монослою воды (W_m). К сожалению, выделить этот участок чрезвычайно сложно, он не приурочен к какому-то конкретному значению P/P_s , и определяется или по графику, если пик очевиден, или путем расчета. Таким образом, диапазон значений P/P_s от 0,05 до 0,35 — область формирования мономолекулярной пленки воды по внутренней и внешней поверхностям горной породы. При дальнейшем повышении P/P_s в области давления паров воды от 0,3–0,4 до 0,6–0,9 следует второй линейный участок (иногда его называют второй областью Генри), соответствующий области полимолекулярной адсорбции (W_p). Здесь уже формируется полимолекулярная пленка воды, сначала по внутренней поверхности, а затем по внешней. Когда внутреннее пространство уже заполнено, проникновение молекул воды в него весьма затруднено, и сорбирующиеся молекулы воды формируют второй и последующие

слои связанной воды, окончательно «закрывая» поверхность твердой фазы от газовой. Влажность горной породы при этом соответствует влажности адсорбционной пленки, влажности формирования раздела жидкость—газ [Грунтоведение, 2005; Шеин, 2015; Xu et al., 2000].

В области значений $P/P_s=0,6\div0,9$ кривая круто уходит вверх, так как при небольшом увеличении относительного давления паров влажность породы начинает очень быстро увеличиваться. Завершается процесс адсорбции влаги и начинает интенсивно развиваться уже другой процесс — процесс капиллярной конденсации. Эти области (адсорбции и капиллярной конденсации) разделяются по количеству выделенного тепла. Сначала в процессе адсорбции тепло выделяется за счет понижения энергии молекул воды при их сорбции на поверхности [Andrade et al., 2011; Smagin, 2011; Xu et al., 2000].

По мере развития процесса капиллярной конденсации заметное количество тепла уже не выделяется. Окончанию процесса адсорбции соответствует влажность максимальной адсорбционной

влажностности $W_{\text{МAB}}$ [Грунтоведение, 2005; Шеин, 2005; Шеин, Скворцова, 2015; Smagin, 2011; Xu et al., 2000].

Материалы и методы исследований. Исходным материалом послужили 19 образцов пород БС, отобранных из керна скважин, расположенных в пределах Нижневартовского свода Западной Сибири. Отметим, что все исследования проводились на свежесобранных образцах керна, который был запарафинирован сразу же после вскрытия герметизированных стеклопластиковых метровых сегментов керноприемной трубы (рис. 2). Кусочки породы для исследований отбирали из центральной части образца, что практически исключало использование проб, загрязненных буровым раствором.

Минеральный состав образцов пород БС определяли путем рентгенофазового анализа на современном специальном рентгеновском дифрактометре «Дрон-3М» с программным управлением хода анализа (рабочий ток 20 мА, рабочее напряжение 30 кВ, съемка проводилась с рентгеновской трубкой с Со-антикатодом).

Определение массового содержания остаточной воды, оставшейся в поровом пространстве при формировании залежи нефти, в рассматриваемых образцах было выполнено методом испарения, который наиболее оптимален для определения водосодержания слабопроницаемых пород БС [Казак и др., 2017]. Образец (50–80 г) дробленной породы БС прогревали при 105 °С в течение 5 ч. в закрытой кювете в сушильном шкафу. Свободную воду, выделяющуюся в ходе прогрева, по трубочке собирали в пробирку приемника, где и проводилось измерение ее количества. Под остаточной водой здесь понимается несколько форм воды, которые могут находиться в породе одновременно — адсорбционная, капиллярная и вода углов пор.

Построение изотерм адсорбции воды для образцов пород БС выполнено гигрометрическим методом, суть которого состоит в следующем. На дно эксикатора наливают различные водные растворы электролита, над которыми в замкнутом объеме эксикатора устанавливается определенное (заранее известное) давление водяного пара P/P_s . Поместив в эксикатор над уровнем раствора исследуемый образец и определив после установления равновесия его влажность при данном значении P/P_s , получают строго заданную точку для построения изотермы. Затем этот же образец переносят в другой эксикатор (с другим известным значением P/P_s), получают вторую точку и т.д. для всего диапазона изменения значений P/P_s . В итоге строят изотерму адсорбции в координатах $W=f(P/P_s)$, по которой затем определяют влажностные константы связанной воды для данной породы [Физико-химические..., 1999; Моисеенко и др., 1986; Andrade et al., 2011; Prado, Vyazovkin, 2011].

Все 19 образцов пород БС перед началом измерений высушивали в течении 3 суток при тем-

пературе 105 °С до достижения постоянной массы. Для проведения экспериментов было подготовлено 11 эксикаторов, в каждый из которых заливали тот или иной раствор электролита, создающий разные значения P/P_s , в интервале от 0,1 до 1,0. В качестве растворов электролитов использованы растворы солей, состав которых приведен в таблице.

Значение относительного давления паров воды (P/P_s) над насыщенными растворами солей при $T=20$ °С [Грунтоведение, 2005; Физико-химические..., 1999; Никольский, 1966]

Основа	Соль	Концентрация, г/100 мл	P/P_s
H ₂ O (дист.)	ZnCl ₂	395,0	0,10
H ₂ O (дист.)	LiCl	83,5	0,15
H ₂ O (дист.)	CaCl ₂	74,5	0,32
H ₂ O (дист.)	K ₂ CO ₃	111,0	0,44
H ₂ O (дист.)	Ca(NO ₃) ₂	129,0	0,55
H ₂ O (дист.)	NH ₄ NO ₃	192,0	0,63
H ₂ O (дист.)	NaCl	35,9	0,75
H ₂ O (дист.)	NH ₄ Cl	37,2	0,80
H ₂ O (дист.)	KCl	25,5	0,86
H ₂ O (дист.)	BaCl ₂	35,8	0,90
H ₂ O (дист.)	-	0,00	1,00

Приготовленный насыщенный раствор соли заливали на дно эксикатора ниже подставки, на которую в открытых бюксах помещали образцы исследуемых горных пород, а также датчик температуры и влажности. После чего эксикатор плотно закрывали крышкой (для герметичности смазанной вазелином) и помещали в термостат для поддержания температуры 20 °С. Образцы выдерживали в закрытых эксикаторах до достижения адсорбционного равновесия, которое устанавливалось опытным путем (не менее 14 дней) (рис. 2). После достижения адсорбционного равновесия бюкс с образцом извлекали из эксикатора, взвешивали и помещали в следующий эксикатор (с большими значениями P/P_s).

По результатам гигрометрических испытаний построены изотермы адсорбции. Все эксперименты проводили с 3-кратной повторностью, разница полученных данных на одном и том же образце при одном и том же значении P/P_s составила менее 3 отн. %.

Результаты исследований и их обсуждение. Валовый минеральный состав исследуемых образцов пород БС представлен (в порядке убывания средней массовой доли): силикатной частью (кварц, 6–83 масс. %), глинистыми минералами (1–45 масс. %), плагиоклазом (0–22 масс. %), кальцитом (0–85 масс. %), пиритом (0–26 масс. %), калиевым полевым шпатом (кпш) (0–10 масс. %), доломитом (0–6 масс. %), сидеритом (0–6 масс. %), апатитом (0–4 масс. %).

Номера образца

- 1, 2, 4, 7, 11, 15,
19, 20, 21, 23
- △ 5, 6
- + 8, 9
- 12, 13 и 14
- × 16 и 17

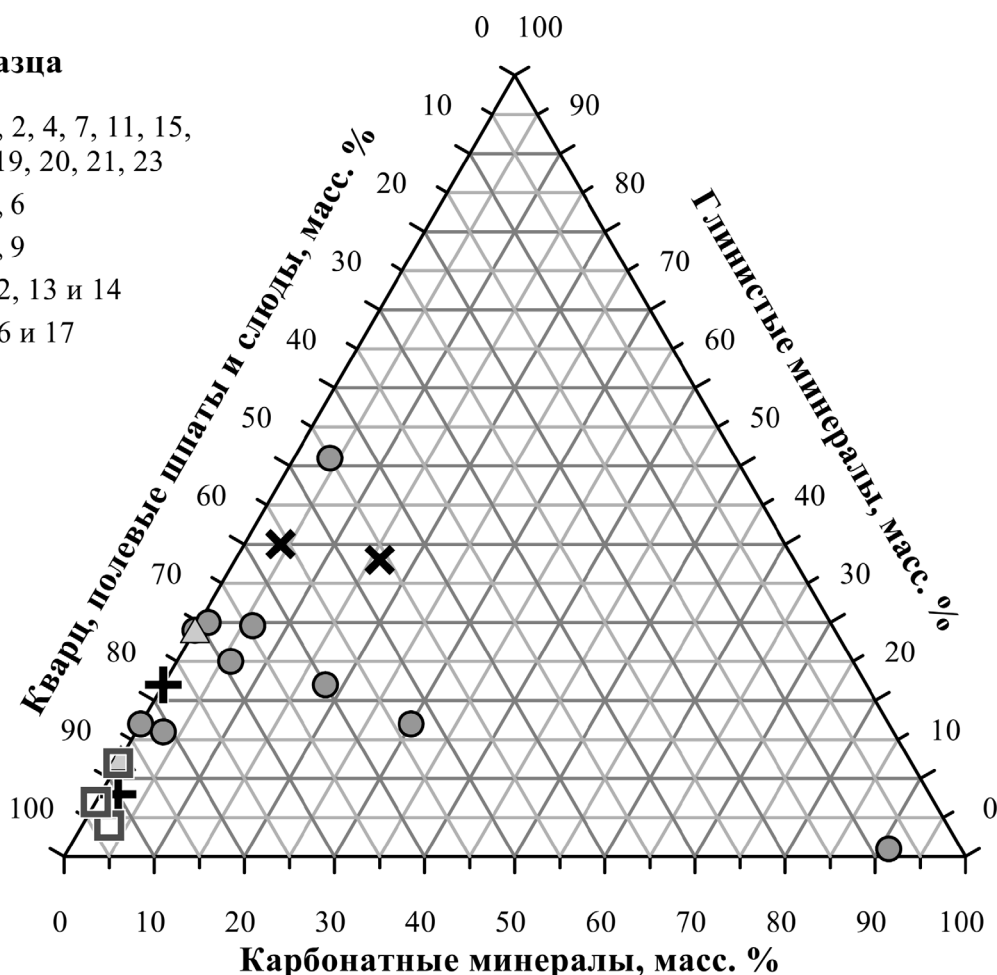


Рис. 3. Минеральный состав исследованных образцов по данным рентгенофазового анализа с типизацией по формам изотерм адсорбции воды

На рис. 3 представлена диаграмма состояния тройной системы с координатами «глинистые минералы — кварц, полевые шпаты и слюды — карбонатные минералы». Исследованная коллекция образцов пород БС по классификации sCore в целом классифицируется как кремнисто-глинисто-карбонатная и представлена следующими литологическими типами: литотип с преобладанием кремния, кремнистый аргиллит с большим содержанием глины, смешанный кремнистый аргиллит и глинисто-кремнистый аргиллит. Исключение составляет образец 11, который относится к литотипу с преобладанием карбонатных минералов (рис. 3).

В результате экспериментов для каждого образца получена изотерма адсорбции; так как во всех экспериментах исследованы 3 параллельных образца, каждая изотерма построена по 33 экспериментальным точкам.

Из всего многообразия полученных изотерм можно выделить по их форме несколько групп. Рассмотрим изотермы, полученные на образцах 12, 13 и 14 (общий вид которых представлен на рис. 4, а).

Кривые полученных изотерм имеют ярко выраженную S-образную форму (с явно обозна-

ченными точками перегиба (при $P/P_s=0,23$ и $0,9$). Первая точка перегиба соответствует содержанию воды мономолекулярной адсорбции — от 0,40 до 0,43 масс.%. Вторая точка перегиба соответствует количеству воды полимолекулярной и мономолекулярной адсорбции совместно — от 0,85 до 0,86 масс.%. Суммарное же количество воды моно-, поли- и капиллярной конденсации в этих образцах варьирует от 1,49 до 1,50 масс.%. Обращает на себя внимание, что содержание остаточной воды в этих породах достаточно близкое — от 0,59 до 0,62 масс.%. В минеральном составе также обнаруживается некое сходство — во всех этих образцах присутствует большое количество кварца (от 75 до 83 масс.%), а также гидрослюда, смешанослойные минералы, плагиоклаз и пирит (от 4 до 6 масс.%) (рис. 3).

Следующую группу составляют изотермы, полученные на образцах 16 и 17 (рис. 4, б). Полученные изотермы также имеют ярко выраженную S-образную форму с явно обозначенными точками перегиба (при $P/P_s=0,20$ и $0,9$). Содержание воды мономолекулярной адсорбции в этих образцах составляет от 0,83 до 0,85 масс.%. Суммарное количество воды полимолекулярной и мономолеку-

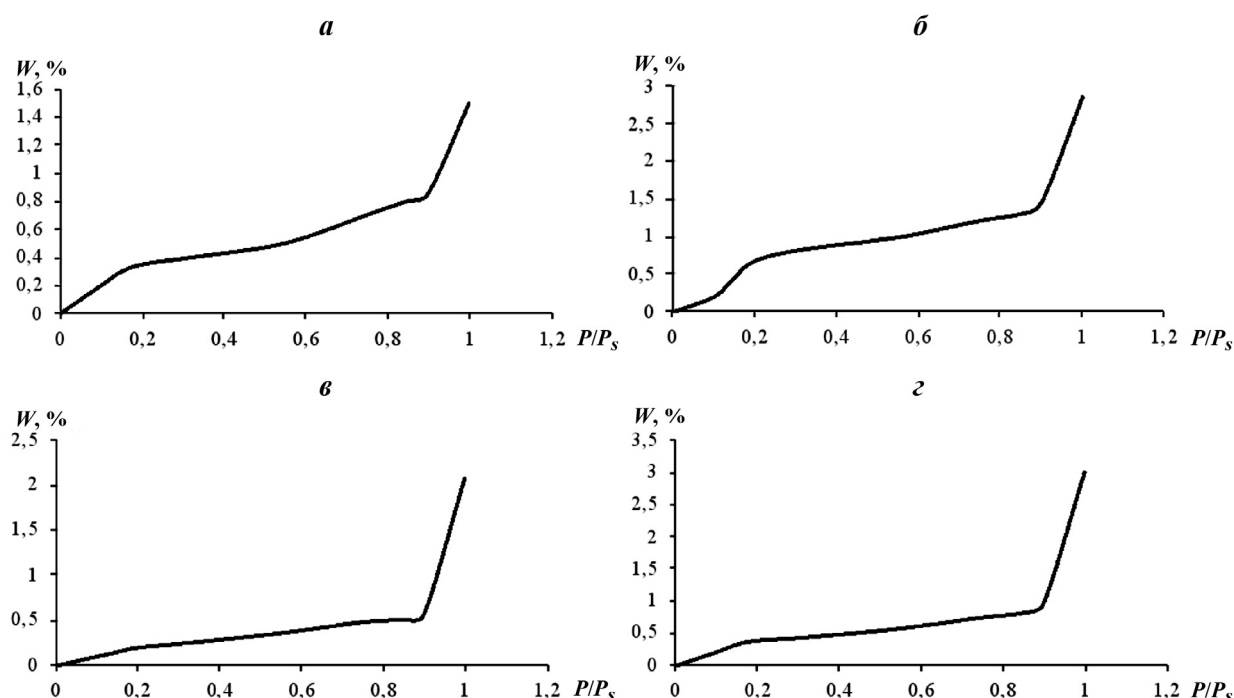


Рис. 4. Общий вид изотермы сорбции паров воды для групп образцов пород баженовской свиты: *а* — образцы 12–14; *б* — образцы 16, 17; *в* — образцы 5, 6; *г* — образцы 8, 9

лярной адсорбции — от 1,45 до 1,46 масс.%. Общее же количество воды моно-, поли- и капиллярной конденсации в этих образцах варьирует от 2,85 до 2,89 масс.%. Количество остаточной воды в этих образцах составляет ~1,22 масс.%, т.е. практически все приведенные здесь влажностные характеристики этих горных пород в 2 раза превосходят таковые для образцов 12, 13 и 14. В минеральном же составе также есть значительные отличия: количество кварца невелико (22 до 32 масс.%), присутствуют гидрослюды, смешанослойные минералы, плагиоклаз присутствует в большем количестве, чем в первой группе, в не очень большом количестве отмечен пирит, а также появляются хлориты (5–7 масс.%), каолинит и кальцит (2–4 масс.%) (рис. 3).

На рис. 4, *в* приведены графики сорбции воды на образцах 5 и 6. Полученные изотермы не имеют ярко выраженной S-образной формы, первая точка перегиба определяется лишь математически и соответствует $P/P_s=0,32$, вторая же точка отчетливо видна на графиках при $P/P_s=0,9$. Содержание воды мономолекулярной адсорбции в этих образцах составляет 0,28 для образца 5 и 0,30 масс.% для образца 6. Воды полимолекулярной и мономолекулярной адсорбции находится суммарно 0,56 в образце 5 и 0,60 масс.% в образце 6. Суммарное же количество воды моно-, поли- и капиллярной конденсации в этих образцах отвечает 2,07 и 1,93 масс.% соответственно. Количество остаточной воды в этих образцах составляет 0,25 и 0 масс.% соответственно. По минеральному же составу эти породы достаточно близки (рис. 3): содержание кварца 69 и 59 масс.%, гидрослюды 8 и

10 масс.%, в значительном количестве в образце 5 отмечены гётит (4 масс.%) и пирит (9 масс.%), а в образце 6 — гётит (7 масс.%), пирит же отсутствует.

На рис. 4, *г* приведены графики изотерм сорбции образцов 8 и 9. Полученные графики имеют S-образную форму, однако первая точка перегиба соответствует $P/P_s=0,19$, вторая же точка отчетливо видна на графиках при $P/P_s=0,9$. Содержание воды мономолекулярной адсорбции составляет 0,39 масс.% (как для образца 8, так и для образца 9). Количество воды полимолекулярной и мономолекулярной адсорбции суммарно составляет 0,97 и 0,93 масс.% соответственно. Затем изотерма резко идет вверх, суммарное количество воды моно-, поли- и капиллярной конденсации в этих образцах варьирует от 3,01 и 2,83 масс.%. Количество остаточной воды в этих образцах разное и составляет 0,00 масс.% для образца 8 и 0,24 масс.% для образца 9. В минеральном составе эти породы достаточно близки (рис. 3): содержание кварца ~70 масс.%, плагиоклаза — 7 масс.% и пирита ~7 масс.%. В образце 8 содержится значительное количество гидрослюды и смешанослойных минералов, суммарно около 20 масс.% (рис. 3).

Выделяются образцы 11 и 23: в образце 11 — наименьшее количество адсорбированной влаги (рис. 5, *д* и *к*).

Как видно на рис. 5, *д*, изотерму также можно отнести к S-образным, присутствуют две точки перегиба (при $P/P_s=0,20$ и $0,9$). В этих образцах содержится 0,01 масс.% воды мономолекулярной адсорбции, воды полимолекулярной и мономолекулярной адсорбции суммарно — 0,02 масс.%.

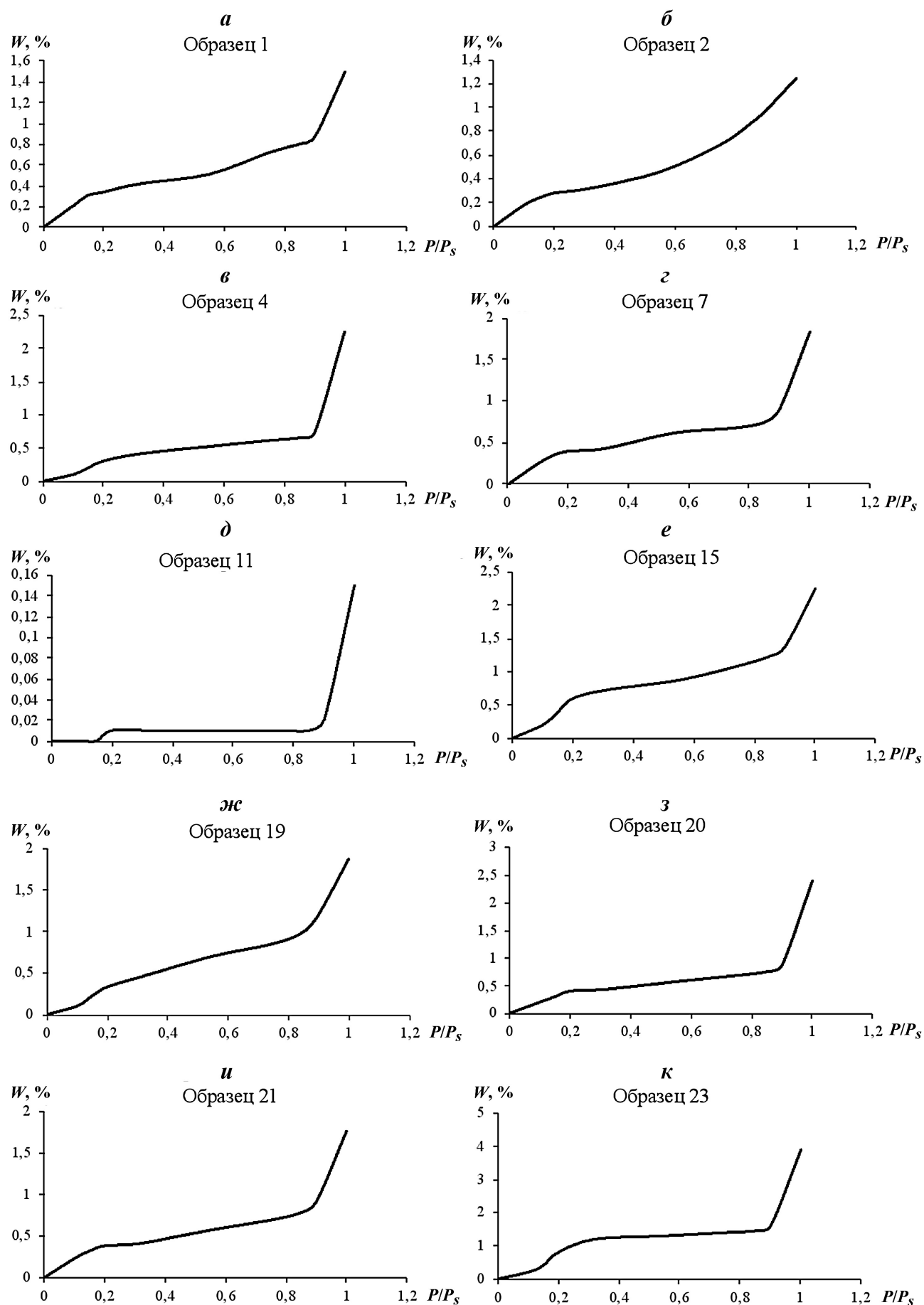


Рис. 5. Общий вид изотермы сорбции паров воды для образцов пород баженовской свиты

Суммарное же количество воды моно-, поли- и капиллярной конденсации в этих образцах соответствует 0,15 масс.%. Содержание остаточной воды в образце не установлено. Образец, действительно, уникален по отношению к другим и на 85 масс.% состоит из кальцита (рис. 3).

Образец 23, наоборот, отличается максимальными значениями влажностных характеристик (рис. 5, κ). Изотерма имеет S-образный вид, но первая точка перегиба несколько сместилась и стала ближе к $P/P_s=0,25$. Содержание воды мономолекулярной адсорбции в этих образцах составляет 1,2 масс.%, воды полимолекулярной и мономолекулярной адсорбции суммарно — 1,6 масс.%. Суммарное же количество воды моно-, поли- и капиллярной конденсации в этих образцах практически достигает 4 масс.%. Количество остаточной воды в этих образцах также выше, чем для всех остальных образцов и составляет 1,87 масс.%. В минеральном составе образец принципиально не отличается от образцов 16 и 17 (рис. 3), единственное отличие — в нем присутствует смектит, который обнаружен также в других образцах, но в них не отмечено такое большое количество связанной воды.

На рис. 6 приведено фото образцов 11 и 23 с нанесенной на них каплей дистиллированной воды. Безусловно, это фото не определяет смачиваемость горных пород, но наглядно показывает, что смачиваемость у образца 23 выше, чем у образца 11, с поверхности которого капли воды скатывались.

Данные, полученные для остальных образцов пород, не представляется возможным как-либо систематизировать, но отметим, что все полученные изотермы имеют хорошо выраженную S-образную форму, первая точка перегиба наблюдается в диапазоне P/P_s от 0,18 до 0,23, вторая точка перегиба во всех образцах фиксируется при $P/P_s=0,9$.

На рис. 5, а приведена изотерма сорбции воды для образца 1, содержание воды мономолекулярной адсорбции в этих образцах составляет

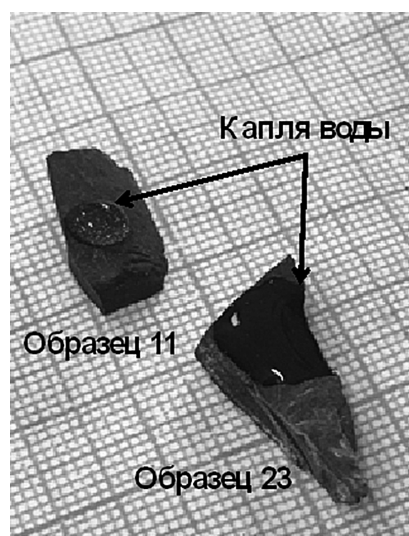


Рис. 6. Фото образцов пород БС с нанесенной на их поверхность каплей дистиллированной воды

0,32 масс.%, воды полимолекулярной и мономолекулярной адсорбции суммарно — 0,87 масс.%. Суммарное же количество воды моно-, поли- и капиллярной конденсации в этих образцах составляет 1,49 масс.%. По приведенным данным эта изотерма близка к изотермам, полученным на образцах 12, 13 и 14, однако содержание остаточной воды в этих образцах выше и составляет 0,81 масс.%. В минеральном же составе присутствует большое количество пирита (26 масс.%) и кальцита (24 масс.%), кварца (23 масс.%), а также отмечены сидерит (6 масс.%), гидрослюда, хлорит, каолинит и плагиоклаз (рис. 3).

Содержание воды мономолекулярной адсорбции в образце 2 (рис. 5, б) составляет 0,28 масс.%. Количество воды полимолекулярной и мономолекулярной адсорбции суммарно определяется по графикам математически и составляет 0,98 масс.%. Суммарное же количество воды моно-, поли- и капиллярной конденсации в этом образце равно 1,25 масс.%. В минеральном составе преобладает кварц (45 масс.%), содержатся пирит (14 масс.%), смешанослойные минералы (9 масс.%), смектит (8 масс.%) и доломит (6 масс.%) (рис. 3).

Содержание воды мономолекулярной адсорбции в образце 4 (рис. 5, в) составляет 0,30 масс.%, количество воды полимолекулярной и мономолекулярной адсорбции суммарно — 0,72 масс.%. Суммарное количество воды моно-, поли- и капиллярной конденсации достигает 2,24 масс.%. Содержание остаточной воды в образце 4 составляет 0,29 масс.%. В минеральном составе преобладает кварц (78 масс.%), отмечены гидрослюда (15 масс.%) и пирит (5 масс.%) (рис. 3).

На рис. 5, г показана изотерма сорбции воды образцом 7. Содержание воды мономолекулярной адсорбции в нем составляет 0,35 масс.%. Количество воды полимолекулярной и мономолекулярной адсорбции суммарно определяется по графикам и равно 0,91 масс.%. Суммарное количество воды моно-, поли- и капиллярной конденсации составляет 1,84 масс.%. Содержание остаточной воды — 0,47 масс.%. В минеральном составе преобладает кварц (37 масс.%), гидрослюда, смектиты и смешанослойные минералы вместе составляют около 45 масс.% (рис. 3). Отметим, что это единственный образец, в котором присутствуют цеолиты (до 6 масс.%) и апатиты (4 масс.%).

Содержание воды мономолекулярной адсорбции в образце 15 составляет 0,60 масс.%. (рис. 5, е). Количество воды полимолекулярной и мономолекулярной адсорбции суммарно равно 1,37 масс.%, а суммарное количество воды моно-, поли- и капиллярной конденсации — 2,25 масс.%. Остаточной воды содержится 0,99 масс.%. В минеральном составе преобладает кварц (49 масс.%), плагиоклаз (14 масс.%), гидрослюда, смектиты, смешанослойные и каолинит составляют суммарно 28 масс.% (рис. 3).

Содержание воды мономолекулярной адсорбции в образце 19 равно 0,30 масс.% (рис. 5, ж). Количество воды полимолекулярной и мономолекулярной адсорбции суммарно определяется по графикам (1,20 масс.%), суммарное количество воды моно-, поли- и капиллярной конденсации составляет 1,87 масс.%, а остаточной воды — 1,00 масс.%. В образце содержится кварц (28 масс.%), в составе есть плагиоклаз (18 масс.%), кальцит (15 масс.%) и полевые шпаты (10 масс.%) (рис. 3). Количество гидрослюд, смешанослойных, хлоритов и каолинита составляет 22 масс.%.

В образце № 20 содержание воды мономолекулярной адсорбции равно 0,40 масс.% (рис. 5, з). Количество воды полимолекулярной и мономолекулярной адсорбции — 0,87 масс.%, суммарное количество воды моно-, поли- и капиллярной конденсации — 2,40 масс.%, остаточной воды — 0,96 масс.%. Содержание (масс.%) кварца в образцах — 53, гидрослюды, смешанослойные и хлориты — 16; в составе присутствуют плагиоклаз (до 10), полевые шпаты (9) и пирит (9) (рис. 3).

На рис. 5, и представлена изотерма сорбции воды образцом 21. Содержание воды мономолекулярной адсорбции в этом образце составляет 0,35 масс.%. Количество воды полимолекулярной и мономолекулярной адсорбции — 0,91 масс.%, суммарное количество воды моно-, поли- и капиллярной конденсации — 1,76 масс.%. Остаточной воды содержится 0,88 масс.%. Кварц присутствует в образце в количестве 41 масс.%, гидрослюды, смешанослойные, хлориты и каолинит в сумме составляют 30 масс.%. В составе есть плагиоклаз (13 масс.%), полевые шпаты (9 масс.%) и пирит (9 масс.%) (рис. 3).

Количество остаточной воды в образцах пород БС по данным метода испарения составляет 0–1,9 масс.% и определяется минералогическим составом, строением порового пространства, соотношением мелких и крупных фильтрующих каналов, их извилистостью, плотностью породы и др. Остаточная вода может покрывать поверхность мелких сообщающихся пор, заполнять мельчайшие капиллярные каналы, удерживаться молекулярно-поверхностными силами от участия в общем движении пластовой жидкости к скважинам. Измеренные величины остаточного водосодержания получены для образцов с максимально сохранной природной водонасыщенностью, поэтому их можно считать максимально близкими к реальным значениям содержания остаточной воды в пласте БС. В то же время количество воды моно-, поли- и капиллярной конденсации получено гигрометрическим методом, характеризует максимальный потенциал влаги для исследованных образцов БС и должно включать в себя остаточную воду. Это находит подтверждение в полученных корреляционных зависимостях с коэффициентом корреляции

0,77 для содержания воды моно-, полислоистой адсорбции и остаточной воды (рис. 7). Характер линейной зависимости на графиках (рис. 7) показывает, что для определения максимальной влагоемкости пород БС можно использовать гигрометрический метод. В дальнейшем, измерив изотермы адсорбции на образцах БС после экстракции углеводородов, можно оценить значения коэффициента максимальной водо- и нефтенасыщенности.

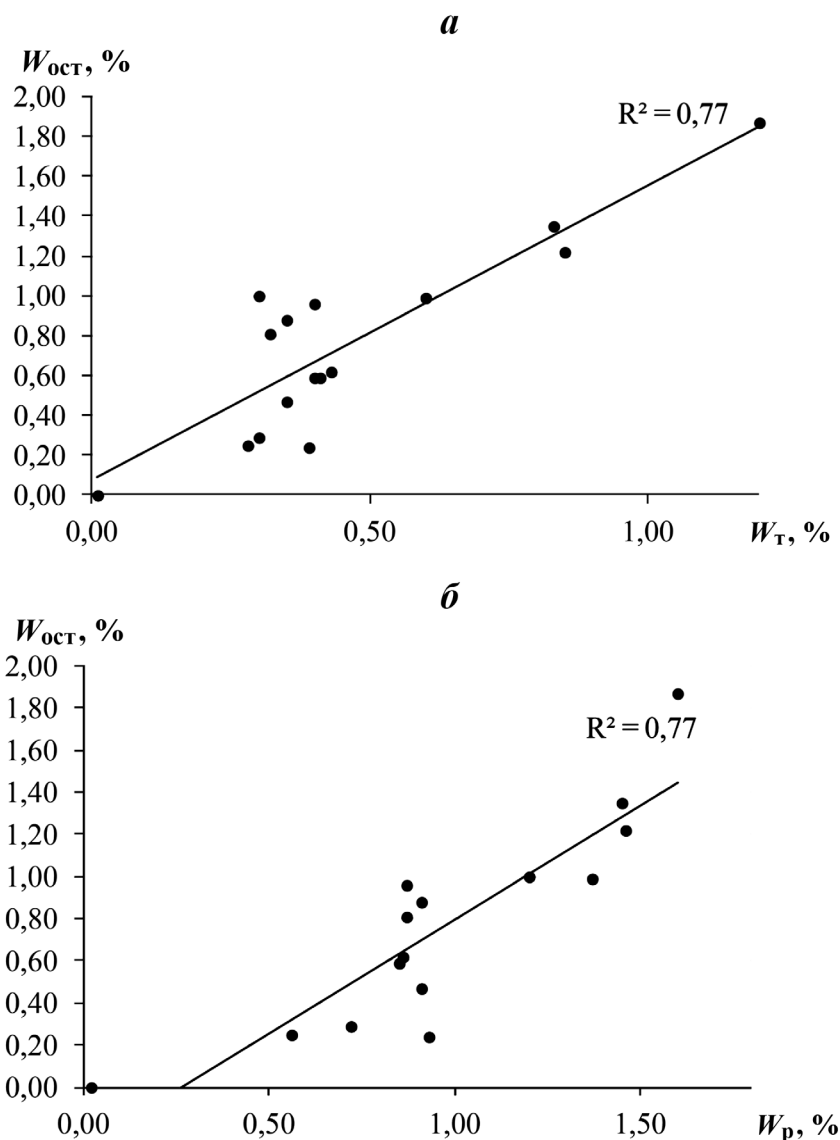
Заключение. В результате исследований впервые получены изотермы адсорбции воды для образцов пород БС (рис. 4, 5). Все изотермы имеют хорошо выраженную S-образную форму, что легко (по точкам перегиба) позволяет определить максимально возможное количество связанной воды различных типов — моно-, поли- и капиллярной конденсации. В большинстве образцов присутствует от 0,3 до 0,4 масс.% мономолекулярно связанной воды, от 0,6 до 1,0 масс.% — моно- и полимолекулярной воды совместно и от 1,5 до 3 масс.% воды моно-, поли- и молекулярной конденсации. Измеренное количество остаточной воды в образцах пород БС по данным применения метода испарения составляет 0–1,9 масс.% и имеет положительную линейную корреляцию с содержанием моно- и полислоистой воды (рис. 7), что указывает на возможность использовать гигрометрический метод для дальнейших исследований максимальной влагоемкости пород БС.

По форме изотерм сорбции и количеству связанной воды удалось объединить 9 образцов в 4 группы, к остальным же образцам требуется «индивидуальный» подход, причем два образца (11 и 23) разительно отличаются от других, что, возможно, объясняется минеральным составом и смачиваемостью этих пород (рис. 5, 6).

Для всех образцов не удалось выявить какую-либо очевидную корреляцию между количеством связанной воды по гигрометрическому методу и минеральным составом. Это можно объяснить тем, что минеральный состав образцов БС очень неоднороден — в некоторых образцах присутствует кальцит, в других — наблюдается достаточно большое количество кварца или же глинистых минералов.

Установлено, что все образцы (за исключением образца 11, содержащего до 83 масс.% кальцита) относятся к гидрофильным. Таким образом, на поверхности минеральных частиц, слагающих исследованные породы БС, распределены как гидрофобные, так и гидрофильные участки, число которых и чередование зависят от природы породообразующих минералов, физико-химических свойств насыщающих жидкостей и содержания в образцах остаточной воды. В целом полученные результаты заставляют пересмотреть широко принятое утверждение о гидрофобности пород БС.

Рис. 7. Зависимость содержания остаточной воды и воды моно- (а) и полислоистой (б) адсорбции для неэкстрагированных образцов БС



Наши данные могут стать основой для дальнейших исследований по изучению природы и количества связанной воды в породах БС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Грунтоведение / Под ред. В.Т. Трофимова. 6-е изд., перераб. и доп. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2005. 1024 с.
- Дорофеева Т.В., Краснов С.Г., Лебедев В.А., Петрова Г.В. Коллекторы нефти баженовской свиты Западной Сибири. М.: Недра, 1983. 131 с.
- Злочевская Р.И., Королев В.А. Электроповерхностные явления в глинистых породах. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1988. 177 с.
- Казак Е.С., Богданович Н.Н., Казак А.В. и др. Оценка содержания остаточной поровой воды и анализ состава водных вытяжек пород баженовской свиты Западной Сибири // Нефтяное хоз-во. 2017. Т. 4. С. 48–52.
- Королев В.А. Связанная вода в горных породах: новые факты и проблемы // Соросовский образ. журн. 1996. № 9. С. 79–85.
- Моисеенко А.С., Мельников И.Г., Плюшина И.И. Количественное определение связанной воды в породах терригенного типа // Геология нефти и газа. 1987. № 1. С. 38–49.

Финансирование. Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 17-77-20120).

- Никольский Б.П. Справочник химика. Т. 3. Химические равновесия и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы. М.: Химия, 1966. 1008 с.
- Физико-химические свойства грунтов и методы их исследования. СПб.: Изд-во СПбГУ, 1999. 68 с.
- Шеин Е.В. Курс физики почв: Учебник. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2005. 432 с.
- Шеин Е.В., Скворцова Е.Б. Новые приборы и методы изучения физических свойств почв: 3D томография, лазерная дифрактометрия, реологические характеристики и контактный угол // Современные методы исследования почв и почвенного покрова: Мат-лы Всеросс. конф. с междунар. участием. М.: Почвенный институт имени В.В. Докучаева, 2015. С. 15–148.
- Andrade R.D., Lemus R., Perez C.E. Models of sorption isotherms for food: Uses and limitations // VITAE. 2011. Vol. 18, N 3. P. 325–334.
- Kuligiewicz A., Derkowski A. Tightly bound water in smectites // Amer. Mineral. 2017. N 5. P. 28–35.

Likos W. J., Ning Lu. Water vapor sorption behavior of smectite-kaolinite mixtures // *Clays and Clay Minerals*. 2002. Vol. 50, N 5. P. 553–561.

Prado J.R., Vyazovkin S. Activation energies of water vaporization from the bulk and from laponite, montmorillonite, and chitosan powders // *Thermochimica Acta*. 2011. Vol. 524. P. 197–201.

Smagin A.V. Physically based mathematical models of the water vapor sorption by soils // *Eurasian Soil Scie*. 2011. Vol. 44, N 6. P. 659–669.

Xu W., Johnston C.T., Parke P., Agnew S.F. Infrared study of water sorption on Na-, Li-, Ca- and Mg-exchanged (SWy-1 and SAz-1) montmorillonite // *Clays and Clay Minerals*. 2000. Vol. 48. P. 120–131.

Поступила в редакцию 06.12.2018

Поступила с доработки 27.02.2019

Принята к публикации 27.02.2019