

УДК 550.4.02

ЛАБОРАТОРНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДОСОДЕРЖАНИЯ НИЗКОПРОНИЦАЕМЫХ ПОРОД-КОЛЛЕКТОРОВ

**Екатерина Сергеевна Казак¹✉, Ирина Алексеевна Родькина²,
Яна Владиславовна Сорокоумова³**

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; Kanigu@mail.ru

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; Irina-Rodkina2007@yandex.ru

³ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; Yana1992@gmail.com

Аннотация. Количество содержание пластовой воды при разведке и разработке низкопроницаемых сланцевых коллекторов с трудноизвлекаемыми запасами углеводородов входит в число ключевых параметров в этом процессе, его достоверное определение обеспечивает надежную оценку запасов углеводородов. Представлен обширный литературный обзор прямых и косвенных лабораторных методов для определения водонасыщенности нетрадиционных сланцевых коллекторов. Подробно описаны их суть, преимущества, недостатки и ограничения. Показано, что прямые лабораторные методы (методы реторты, Закса, Дина-Старка), разработанные изначально для традиционных пород-коллекторов, в случае использования для образцов нетрадиционных пород с трудноизвлекаемыми запасами дают результат с ошибкой до 50%. Альтернативой может служить метод испарения, разработанный специально для слабопроницаемых пород. Метод испарения позволяет быстрее, точнее (ошибка до 6,8%) и эффективнее альтернативных методов количественно оценить содержание свободной и связанной воды, более того, требует в 5 раз меньше кернового материала на определение.

Ключевые слова: водонасыщенность, водосодержание, метод испарения, метод Закса, метод Дина-Старка, метод реторты, сланцы, трудноизвлекаемые запасы (ТрИЗ), слабопроницаемые отложения

Для цитирования: Казак Е.С., Родькина И.А., Сорокоумова Я.В. Лабораторные методы определения водосодержания низкопроницаемых пород-коллекторов // Вестн. Москв. ун-та. Сер. 4. Геология. 2022. № 6. С. 56–70.

LABORATORY EVALUATION METHODS OF WATER SATURATION IN SHALES

Ekaterina S. Kazak¹✉, Irina A. Rodkina¹, Yana V. Sorokoumova¹

¹ Moscow State University, Moscow, Russia; Kanigu@mail.ru

² Moscow State University, Moscow, Russia; Irina-Rodkina2007@yandex.ru

³ Moscow State University, Moscow, Russia; Yana1992@gmail.com

Abstract. The reservoir water content is one of the key parameters to following reliable hydrocarbon reserves estimation of low-permeable shale reservoirs with unconventional hydrocarbon reserves. The extensive review of applied direct and indirect laboratory methods for determining the water saturation in unconventional shale reservoirs is presented in this article. The essence, advantages, disadvantages and limitations of methods are described in detail. It was demonstrated that direct laboratory methods (retort method, Zaks, Dean-Stark) which were originally developed for traditional reservoir rocks, give results with an error of up to 50% for rocks samples of unconventional reservoirs. On the other hand the Evaporation Method specifically developed for low-permeable rocks takes less time and provides more accurate (error up to 6.8%) gravitational and bonded water determination moreover, it requires up to 5 times less rock material for analysis.

Key words: water saturation, initial water content, Evaporation method, Zaks method, Dean-Stark method, Retort method, shales, unconventional reservoir, low permeability rocks

For citation: Kazak E.S., Rodkina I.A., Sorokoumova Y.V. Laboratory evaluation methods of water saturation in shales. *Moscow University Geol. Bull.* 2022; 6: 56–70. (In Russ.).

Введение. В ходе образования залежи углеводородов поровая (пластовая) вода полностью не может быть вытеснена из горной породы, часть воды все равно останется в порах вследствие действия поверхностно-молекулярных и капиллярных сил в виде пленок на стенках поровых каналов, каверн и трещин. Воду, оставшуюся в углеводородной залежи после ее формирования, принято называть *остаточной водой* [Зубков, 2015]. Содержание остаточной воды характеризуют величиной *остаточной водонасыщенности* (об.%) или *остаточного водосодержания* (масс.%). Остаточная вода определяется

в любых породах с различными фильтрационными свойствами, даже в пластах, в которых никогда не происходил процесс поровой фильтрации в собственном смысле этого слова.

Впервые работы, отмечающие существование остаточной воды в коллекторах нефти и газа, появились в начале XIX в. Первое упоминание о сосуществовании воды с нефтью отмечено для нефтяных песков в Баку в 1909 г., но результаты этих работ не были опубликованы [Закс, 1947]. В 1927 г. геолог К. Феттке [1927] установил наличие остаточной воды в образцах нефтяного песка в районе Ойл-Сити,

Пенсильвания (водонасыщенность от 35 до 69%) и объяснил ее наличие существованием мелких субкапиллярных пор. В Советском Союзе присутствие оставшейся («первоначальной») воды наряду с нефтью впервые было подтверждено экспериментально в 1929 г. грозненскими геологами Н.Т. Линдропом и В.М. Николаевым на образцах нефтяного песка из Шуббининской шельхи в Бакинском районе (содержание воды 10,6–13,8 об.% или 5–7% от объема пласта), тогда же был поставлен вопрос о необходимости учитывать количество погребенной воды при оценке запасов углеводородов.

Разработкой же методов определения содержания остаточной воды на образцах керна нефтегазовых месторождений начали заниматься с 1930 г. американские ученые О. Торnton и Д. Макшелл [1947]. Практически одновременно эти задачи стали решать советские геологи [Закс, 1947; Котяхов, 1976; Рубинштейн, 1950; Ханин, Корчагин, 1962] и др. В настоящее время исследование количества и состава остаточных поровых вод не потеряло актуальность.

Содержание остаточной воды и ее распределение в пустотном пространстве пласта-коллектора зависит от многих факторов: состава, гидрофильтности и геометрической формы минерального скелета, состава обменных катионов и емкости катионного обмена, структуры пустотного пространства породы, состава и свойств флюидов, заполняющих поры, и др.

Формы нахождения, виды и проблемы поведения поровых вод в осадочной оболочке Земли изучали многие отечественные и зарубежные ученые (работы Э. Зюсса, А.Ф. Лебедева, А.В. Думанского, С. Маттсона, В.И. Вернадского, Ф.П. Саваренского, Г.Н. Каменского, О.К. Ланге, Н.Ф. Погребнова, А.А. Роде, Р. Мартина, А.Н. Семихатова, Н.Н. Славянова, Н.И. Толстихина, А.М. Овчинникова, В.А. Сулина, Р.И. Злочевской, А.Д. Воронина, А.В. Щербакова, А.А. Карцева, Е.А. Баскова, П.А. Крюкова, С.Л. Шварцева и многих других). Несмотря на то что существуют различные мнения о видах воды в горных породах [Гудок и др., 2007; Злочевская, Королев, 1988; Зубков, 2015; Котяхов, 1976; Лебедев, 1936; Сергеев, 1959; Ханин, 1969], все они сводятся к тому, что по природе и условиям образования выделяются три вида воды: свободная, физически связанная и химически связанная. Учитывая, что сланцевые породы характеризуются низким водосодержанием (<5 масс.%) [Handwerger et al., 2011], природа сохранения остаточной воды в нетрадиционных пластах указывает на то, что это часть воды, которая не могла быть вытеснена в процессе фильтрации вновь пришедшими флюидами, поскольку находилась в иммобилизационном или связанном состоянии. Поэтому мы считаем, что в сланцевых отложениях с трудноизвлекаемыми запасами (ТРИЗ) углеводородов можно выделить свободную (иммобилизационную, капиллярную), физически связанную и химически связанную воду (рис. 1).

Лабораторные методы определения остаточного водосодержания слабопроницаемых сланцевых пород должны обеспечить получение исходных данных для дальнейшего подсчета запасов и проектирования разработки месторождений углеводородов.

Большинство методов определения содержания остаточной поровой воды было разработано для традиционных пород коллекторов, однако благодаря модификации эти методы могут быть использованы и для нетрадиционных (сланцевых) отложений. В целом выделяются прямые и косвенные методы оценки остаточного водосодержания.

Прямые методы определения водосодержания. Среди прямых методов определения содержания остаточной поровой воды в лабораториях на сегодняшний день активно используются три метода: метод Дина–Старка (ДС, метод Закса), метод реторты [API, 1998; Handwerger et al., 2011; Handwerger et al., 2012; Закс, 1947] и метод испарения [Kazak, Kazak, 2019; Казак и др., 2019]. В целом все прямые методы основаны на непосредственном измерении количества извлеченной поровой воды из образцов керна путем только теплового воздействия (метод реторты, метод испарения), а также путем теплового воздействия, выщелачивания органическим растворителем, например, толуолом, метанолом, тетрагидрофураном и др. (метод Дина–Старка (Закса)).

Отметим, что определение остаточного водосодержания прямыми методами необходимо проводить на своевременно и хорошо герметизированном керне, оптимально на керне, отобранным из необводненного продуктивного интервала с использованием в качестве промывочных жидкостей растворов на нефтяной основе (РНО) или нефильтрующихся в пористую среду систем.

Метод реторты. Определение водонасыщенности образца керна с использованием классического метода реторты основано на нагреве образца породы при атмосферном давлении без растворителя и измерении объемов извлеченной воды и нефти [API, 1998]. Метод реторты после небольшой модификации (дробление и взвешивание образцов перед загрузкой в ретортную печь) широко используется для образцов сланцевых пород [Handwerger et al., 2012]. Процедура определения состоит из подготовки образца (дробления и взвешивания), загрузки его в реторту и нагревания (ступенчато или сразу до 700 °C). Во время нагрева испарившиеся жидкости поступают в приемную пробирку, где конденсируются, разделяются по плотности (рис. 2). Затем измеряется объем выделившихся жидкостей и интерпретируются результаты в зависимости от температуры. Общая продолжительность определения водосодержания не превышает 10 ч. В табл. 1 отражены основные достоинства и недостатки метода.

В методе реторты применяются разные температурные ступени и диапазоны нагрева. В некоторых работах считается [API, 1998; Hensel, 1982], что достаточно нагреть образец до температуры

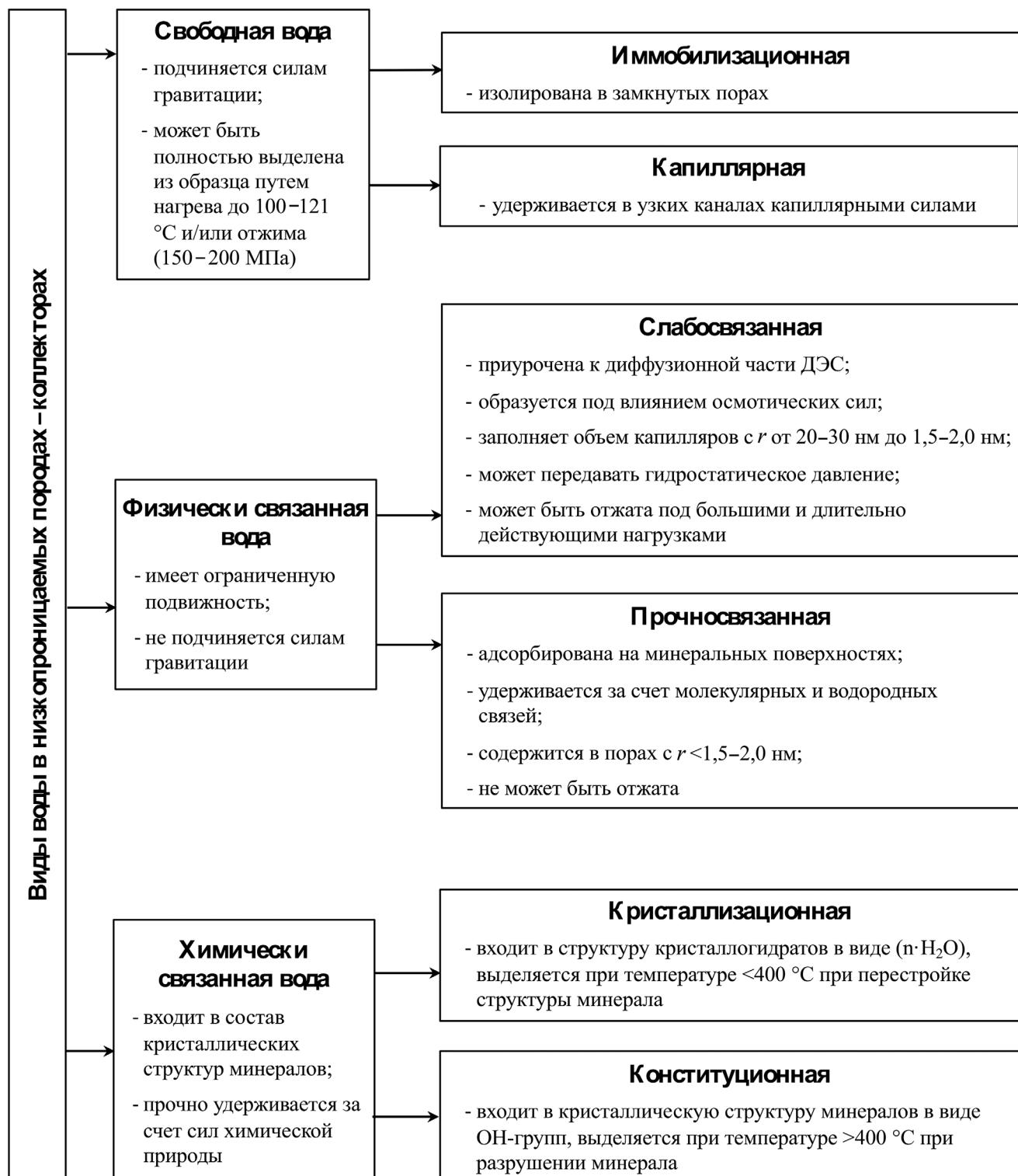


Рис. 1. Виды воды в слабопроницаемых сланцевых породах с трудноизвлекаемыми запасами углеводородов

177 °С, чтобы удалить свободную поровую воду, слабосвязанную воду глин (например, из смектита) и воду кристаллогидратов (например, из гипса), но при этом остается прочно связанная вода глин. Другие рекомендуют нагревать образцы породы в три этапа (рис. 3) [Dandekar, 2013; Handwerger et al., 2011; Handwerger, Willberg et al., 2012; Mavor, 2009]:

- до 110–121 °С для извлечения свободной воды;

- до 315–350 °С для извлечения физически связанный воды глин и кристаллогидратов;
- до 700 °С для извлечения прочно связанный физической и химически связанный воды.

На практике для оценки остаточного водосодержания не требуется нагреть образец до температуры > 350 °С, поскольку содержание прочно связанный воды не используется при оцен-

Таблица 1

Преимущества, ограничения, недостатки и точность прямых методов определения водосодержания сланцевых пород

	Модифицированный метод дистилляционной экстракции (метод Дина–Старка, Закса)	Модифицированный метод реторты	Метод испарения
Преимущества	Применим для образцов пород с высоким содержанием керогена	Напрямую измеряется объем выделившейся жидкости (воды, нефти и пр.) с учетом объема воды и общей потери веса образца	
	После определения водосодержания образец породы можно использовать в дальнейших лабораторных испытаниях	Напрямую можно получить содержание различных типов воды (свободной, физически и химически связанный)	
	Образцы горных пород подвергаются воздействию относительно низкой температуры (100–111 °C); выделяется незначительное количество физически связанный воды глин	Аналитический процесс относительно прост, среднее время анализа 5–10 ч	Аналитический процесс относительно прост, среднее время анализа 3–5 ч
	Относительно простая лабораторная процедура, требующая незначительных усилий и минимальной занятости лаборанта		Высокая точность (0,2–6,8 отн.%) и небольшая масса образца породы (20–60 г) для анализа
Ограничения и недостатки	Величина общего водосодержание будет завышена, если образцы породы содержат минералы группы смектита или гипса (более 5–10 масс.%)		
	Осторожное обращения с образцом породы при пробоподготовке для минимизации потерь воды (особенно в лабораториях с низкой влажностью)		
	Низкие точность и воспроизводимость результатов измерений при использовании образцов породы небольшой массы (<50 г) и/или с изначально низким нефте- и водосодержанием (менее 1 масс.%), и/или относительно высокой газонасыщенностью	Возможно образование водонефтяной эмульсии при нагревании выше 350 °C, что отражается на точности измерения связанный воды	
	Длительность определения (до 2–6 недель, но не менее 15 ч)	Низкие точность и воспроизводимость результатов измерений при использовании образцов породы небольшой массы (<50 г) и/или с изначально низким водосодержанием (<1 масс.%)	
Точность	Сложность прибора — наличие большого количества соединений и комплектующих, для обеспечения заявленной точности необходимо соблюдать чистоту стекла, герметичность соединений и пр.	Громоздкость (более 10 кг) и низкая мобильность оборудования с загрузкой большого количества образца породы (100–175 г)	
	Метод позволяет получить валовое содержание остаточной воды без разделения на свободную и физически связанный воду	После полного цикла реторты образец породы нельзя использовать в дальнейших лабораторных испытаниях	
	Использование растворителей (толуол, метанол, тетрагидрофуранол и др.)		
	Необходимо учитывать минерализацию поровой воды. В ходе определения водосодержания соли остаются в пустотном пространстве образца, что приводит к недооценке общего содержания воды, пористости и плотности		
	±50% в случае образца небольшой массой (<50 г), и/или с изначально низким нефте- и водосодержанием (<1 масс.%), и/или относительно высокой газонасыщенностью	±33 отн.% в случае небольшой массы образца (<50 г) и/или низкого водосодержания (<1 масс.%)	±0,2–6,8 отн.%
		±2,5–5% в других случаях	

Примечания. По данным [(MPMS), 2010; 1998; Dandekar, 2013; Emdahl, 1952; Konoshonkin и Parnachev, 2014; Гудок, Богданович, Мартынов, 2007; Закс, 1947; Котяхов, 1976].

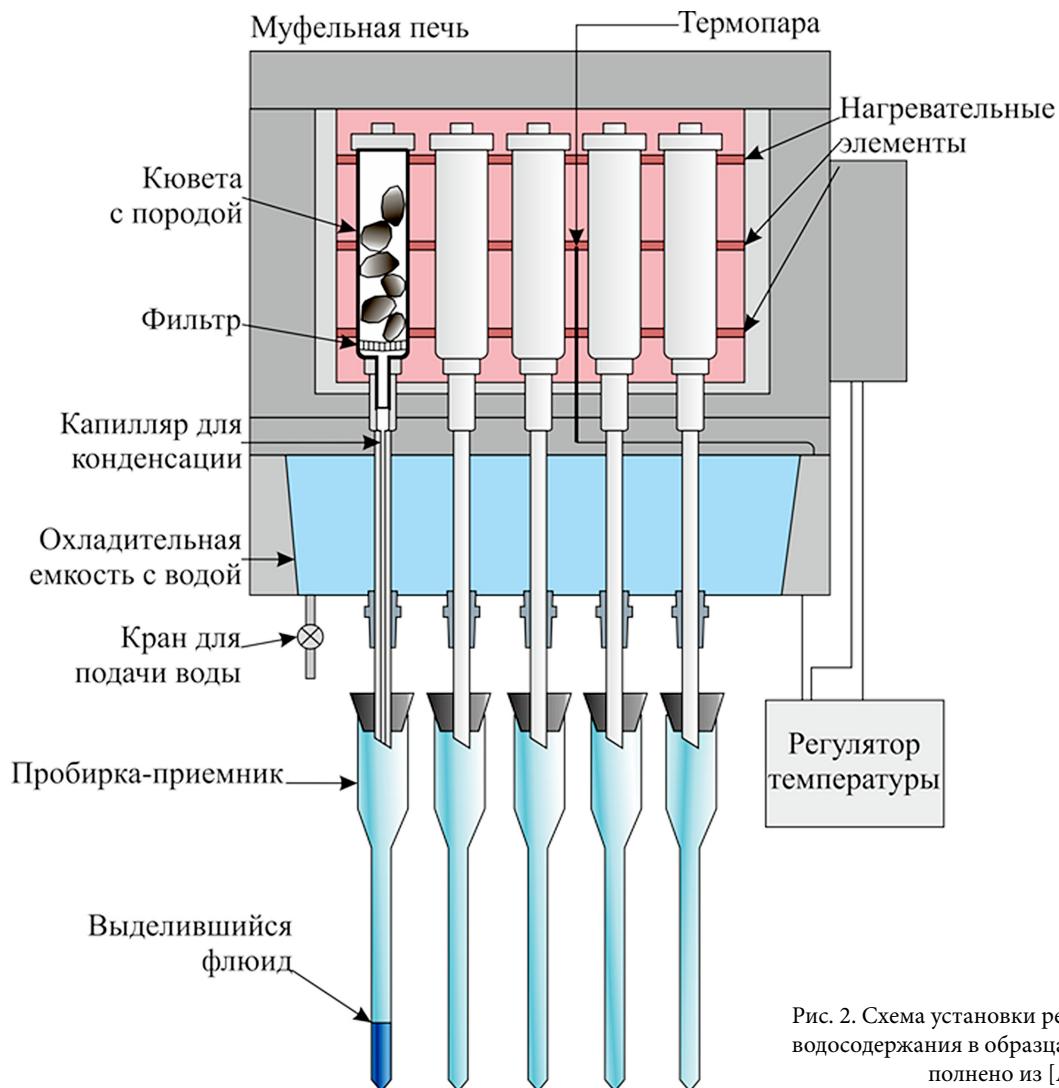


Рис. 2. Схема установки реторты для определения водосодержания в образцах сланцевых пород (дополнено из [API, 1998])

ке запасов углеводородов. Более того, нагревание образца до температуры >350 °C может привести к образованию водонефтяной эмульсии, которая не позволяет точно измерить количество связанной воды [Dandekar, 2013]. Обычно коммерческие лаборатории, специализирующиеся на анализе сланцевого керна, используют свои запатентованные температурные ступени для метода реторты и, как правило, не передают их конкретные значения в общее пользование, хотя предоставляют информацию об экспериментальных параметрах своим клиентам по запросу.

Правильное применение метода реторты требует точного знания общего минерального состава образца, особенно сведений о содержании глинистых минералов и гипса. Причина этого требования заключается в том, что на стадии нагревания некоторые минералы, такие как гипс, смектит и монтмориллонит, активно дегидратируют уже при температуре >80 °C. Согласно экспериментальным данным [Handwerger et al., 2011], при температуре 121 °C выделяется незначительное количество воды из иллита, хлорита, каолинита и монтмориллонита и значительное — из смектита. По данным [Che et

al., 2011; Hensel, 1982], доля воды, которую теряет монтмориллонит в ходе нагрева до 121 °C, ничтожно мала по сравнению с потерей при 200 °C. Получается, что в сланцевых породах, содержащих гипс и/или смектит, метод реторты будет показывать завышенное содержание свободной воды.

Типичная лабораторная установка реторты стационарная и громоздкая (рис. 4), она рассчитана в основном на загрузку образца массой 100–175 г [API, 1998; Labus et al., 2015; McPhee et al., 2015], так как установлено, что в случае сланцевых пород больший образец обеспечивает более высокую точность. К сожалению, после ретортного испытания образцы породы не пригодны для дальнейших экспериментов. В то же время ретортная дистилляция позволяет обеспечить последовательное разделение всех флюидов в породе с контролируемым повышением температуры [Labus et al., 2015].

Ошибка метода реторты для образцов традиционных пород-коллекторов с водонасыщенностью 10–40% составляет всего $\pm 5\%$ [API, 1998]. Для сланцевых пород с изначально низким водосодержанием ($<1-1,5 \text{ см}^3$ на 50 г образца породы) ошибка возрастает до 33 отн.% [Dandekar, 2013; Emdahl, 1952].

Рис. 3. Температурные диапазоны, которые используют для определения различных видов воды в компании Weatherford Laboratories, по [Mavor, 2009]

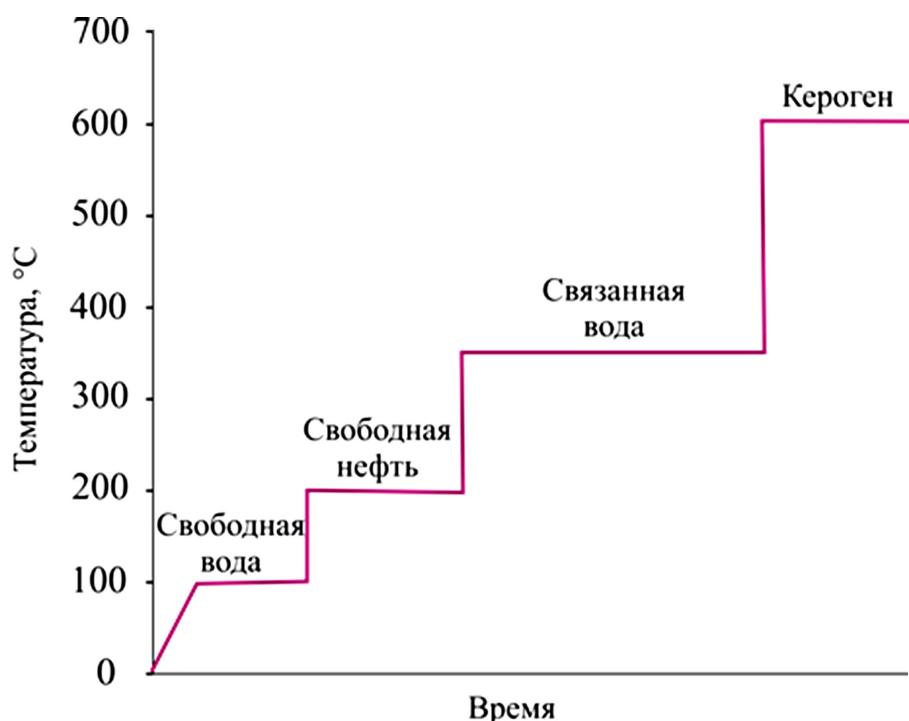


Рис. 4. Фото некоторых промышленных установок реторт: а — ретортная печь VICI Technologies масса 50 кг, размер 104x88x32 см, нагрев до 650 °C (фото из <https://www.vinci-technologies.com/products-explo.aspx?IDR=82292&idr2=82545&IDM=601152>); б — ретортная установка Seba HOCS1, размер 142x71x33 см (фото из <https://www.seba.co.uk/products/retort-ovens/>); в — ретортная установка по [McPhee, Reed, Zubizarreta, 2015]

Метод реторты широко используется в зарубежных петрофизических лабораториях для оценки водосодержания как традиционных, так и сланцевых пород, хотя некоторые исследователи [Handwerger et al., 2011; Handwerger et al., 2012; Sondergeld et al., 2010] экспериментально подтверждают его низкую эффективность по сравнению с методом Дина–Старка. Возможно поэтому в отечественных лабораториях метод реторты применяется редко для характеристики остаточного водосодержания сланцевых пород.

Метод дистилляционной экстракции (метод Дина–Старка (Закса)). Метод был предложен в 1920 г. американскими химиками Е. Дином и Д. Старком для определения содержания воды в нефти [Dean, Stark, 1920]. В отечественную практику рассматриваемый метод введен С.Л. Заксом [Закс, 1947] и впоследствии получил его имя. В последующем этот метод был немного модифицирован М.А. Гейманом, А.Д. Столяровым и Н.И. Васильевым. Метод Дина–Старка (Закса) заключается в следующем [API, 1998; Закс, 1947; ОСТ, 1986]: образец взвешивают и помещают в специальный стеклянный прибор, состоящий из колбы, ловушки-приемника, ходильника и стеклянного цилиндра (рис. 5). Затем происходит испарение водной фракции кипящим растворителем (часто толуолом или метанолом, тетрагидрофураном и др.), залитым в колбу примерно на 2/3, в ходе нагревания до 111 °C (точка кипения толуола, по [Sondergeld et al., 2010]). Вода конденсируется и собирается в откалиброванной ловушке-приемнике. Конденсированный растворитель рециркулирует в нагревательную колбу до тех пор, пока вся вода не будет извлечена. После прекращения прибавления воды в ловушке образец высушивают и взвешивают или помещают в аппарат Сокслета и экстрагируют от тяжелых углеводородов и органических остатков более сильными экстрагентами (спирто-бензольная смесь, четыреххлористый углерод и др.).

В так называемом модифицированном методе Дина–Старка используется не цилиндрический образец породы, а дробленый, при этом содержание нефтяной фракции измеряется, а не вычисляется, как в первоначальном методе [Handwerger et al., 2012].

Метод Дина–Старка обладает некоторыми преимуществами по сравнению с другими прямыми методами анализа водосодержания в сланцевых породах, например, его можно применять для образцов с высоким содержанием дебитуминизированного ОВ, минимальная занятость человеческих ресурсов при дистилляции и др. (табл. 1). Однако основное преимущество заключается в возможности использовать образец после определения водосодержания в последующих лабораторных испытаниях, таких как полная экстракция углеводородов, исследование фильтрационных параметров (пористость и пр.). На практике часто кернового сланцевого материала мало для проведения комплексных исследований,

поэтому оптимизация его использования для дальнейших измерений важна и актуальна.

Так как этот метод имеет ряд существенных недостатков, необходимо рассмотреть корректность применения метода Дина–Старка для определения содержания остаточной воды в слабопроницаемых сланцевых породах (табл. 1). В частности, метод имеет большую относительную погрешность при определении водосодержания в образцах пород из нетрадиционных коллекторов — ±50 отн.%. Повторяемость метода Дина–Старка составляет 0,1 мл воды или 2% от среднего содержания воды при общем содержании воды 0–25 мл [MPMS, 2010]. Это относится к испытаниям, выполняемым одним и тем же лаборантом с использованием одного и того же оборудования. При этом ошибка измерения может составлять от 0,1 до 0,3 мл воды, что критично при низком содержании остаточной влаги (<1 мл) в образце сланцевой породы, в том числе в породах БС.

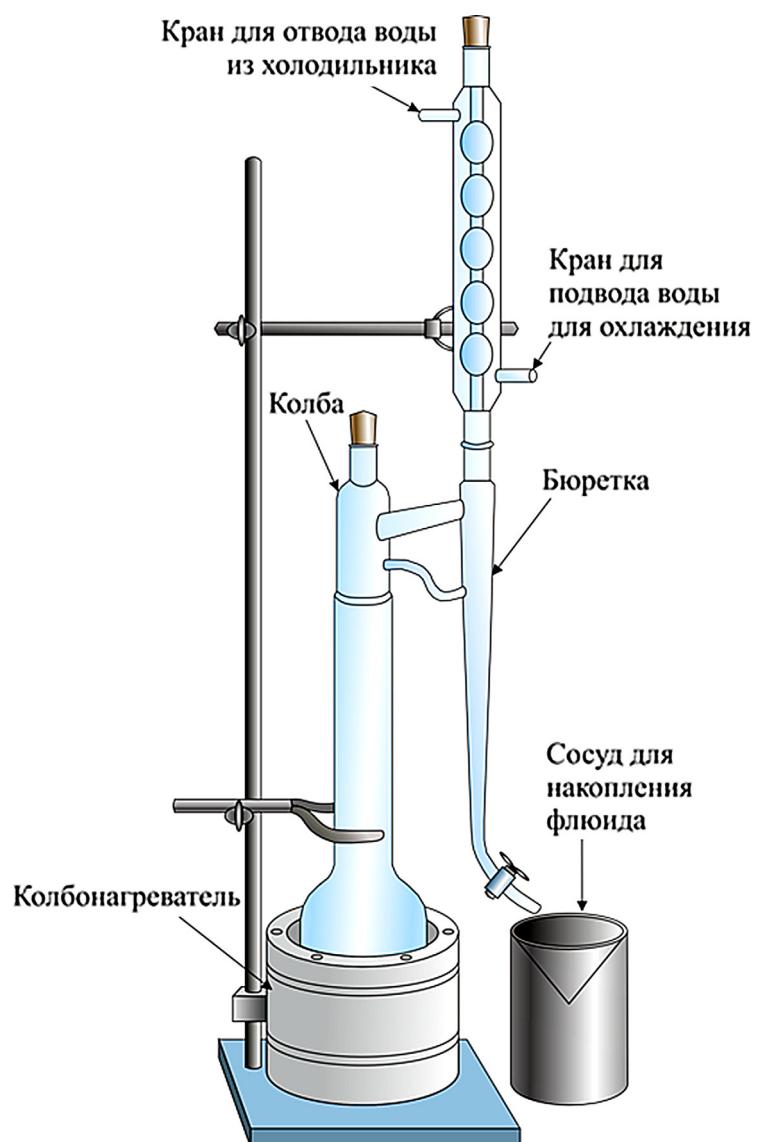
Другой слабый момент метода Дина–Старка — сложность прибора, а вернее, наличие большого количества соединений и комплектующих. В результате эксперимента возможна конденсация атмосферной воды в конденсаторе при высокой влажности воздуха или капли могут собираться (прилипать) к недостаточно чистому стеклу конденсатора; более того, может быть потеря воды в местах соединения экстракционной колбы и пр., что отражается на точности измерения.

Помимо проблем с точностью результатов измерения к существенным недостаткам или ограничениям метода также относится невозможность разделить содержание свободной и физически связанный воды в образце, тогда как метод реторты позволяет это. Длительное время эксперимента, в некоторых случаях доходящее до 2-х недель, даже при минимальных затратах времени лаборантами во время опыта — еще один недостаток метода. Часто на практике применяется экспресс-метод Дина–Старка длительностью около суток, однако такое время эксперимента для получения достоверных результатов для слабопроницаемых сланцевых отложений углеводородов сомнительно.

Несмотря на недостатки и ограничения, в настоящее время метод Дина–Старка является промышленным стандартом для определения флюидонасыщенности согласно рекомендациям Gas Research Institute (GRI method) [API, 1998; Handwerger et al., 2012].

Метод испарения. Метод испарения (ИМ) был специально разработан для слабопроницаемых сланцевых пород с изначально низким водосодержанием (<5 масс.%), он позволяет быстро и точно определять содержание как свободной, так и физически связанный воды, а также содержание остаточной поровой воды в небольшом образце породы (25–70 г) [Kazak, Kazak, 2019; Казак и др., 2019]. ИМ предусматривает ступенчатый нагрев образца породы в закрытой кювете до высокой температуры

Рис. 5. Схема установки прибора Дина-Старка для дистилляционной экстракции воды (переработано из [API, 1998])



(350 °C), испарение из образца воды, пары которой конденсируются и собираются в мерной пробирке (рис. 6), также определяется массовое водосодержание и/или общая водонасыщенность [Kazak, Kazak, 2019; Казак и др., 2019].

Диапазон ошибок ИМ в зависимости от истинного содержания воды сильно изменяется в случае использования пустых кювет, кювет, заполненных кварцевым песком, и кювет, заполненных предварительно высушенными до постоянного веса кусочками пород БС разного размера (от 0,5 до 3 см). На рис. 7 показано, что в случае использования пустых кювет относительная ошибка определения водосодержания изменяется от 1,4 до 31,6 отн.%; при использовании кювет, заполненных кварцевым песком, — от 0,8 до 22,7 отн.%, а для кювет с образцами пород БС — от 0,2 до 6,8 отн.%. При этом во всех случаях чем ниже водосодержание, тем больше ошибка определения. Уменьшение ошибки в случае с использованием образцов пород БС может быть связано с содержанием в них органического вещества и углеводородов, которые при нагревании испаряются

и создают дополнительное давление внутри кюветы, помогая тем самым выталкивать пары воды в пробирку-приемник. При содержании остаточной воды <1,5 мл в исследуемом образце относительная ошибка определения ее количества методом испарения в худшем случае составит 6,8 отн.% [Kazak, Kazak, 2019; Казак и др., 2019].

Для точной оценки относительной ошибки определения остаточного водосодержания (δW) методом испарения может быть использована следующая формула [Kazak, Kazak, 2019; 2021]:

$$\delta W = \exp(-0,22W)5,98.$$

Косвенные методы определения водосодержания. К косвенным методам определения водосодержания сланцевых пород относится следующий набор методов: метод капиллярного вытеснения, метод центрифугирования, метод ЯМР, термогравиметрический метод, гигрометрический метод, метод сушки с повышением температуры (метод Мессера), метод аспирационной термомассометрии, метод выпаривания, хлоридный метод, метод по данным

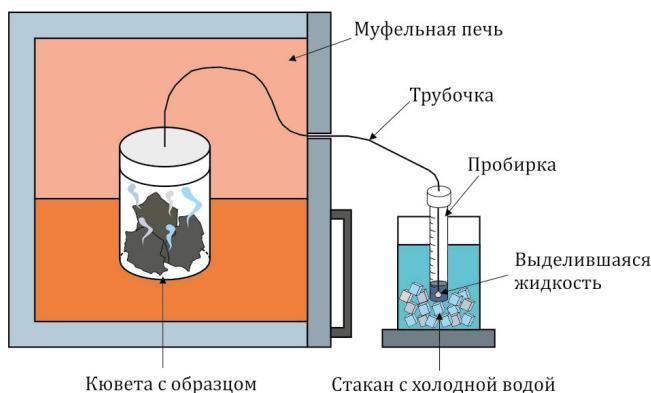


Рис. 6. Принципиальная схема метода испарения [Kazak, Kazak, 2019; Казак и др., 2019]

электропроводности, метод по количеству обменных катионов, по остаточной керосинонасыщенности и др. Их суть изложена во многих работах [Гудок и др., 2007; Закс, 1947; Котяков, 1976; Ханин, 1969], ниже кратко рассмотрим наиболее часто применяемые косвенные методы для сланцевых пород.

В табл. 2 обобщены основные достоинства и недостатки рассматриваемых косвенных методов определения водосодержания. Особенность косвенных методов заключается в связи между водосодержанием пород и их физическими свойствами. Косвенные методы требуют верификации по прямым методам и несут еще **большие** погрешности при измерении остаточной водонасыщенности.

При определении остаточного водосодержания косвенными методами можно использовать образцы

пород, отобранные на любой стадии разработки месторождения и при применении любых промывочных растворов, обеспечивающих сохранение характеристики смачиваемости породы-коллектора. Перед исследованиями большинством косвенных методов образец породы, извлеченный из скважины, подвергается экстракции в аппарате Сокслета, для чего чаще всего используют спиртобензольную смесь, а также дополнительно другие органические растворители — хлороформ, толуол. Затем экстрагированный образец высушивают при постоянной температуре (обычно 105 °C) и насыщают водой (в зависимости от варианта косвенного метода насыщают либо моделью пластовой воды, либо дистиллированной водой). Затем удаляют воду из образца, фиксируя в конце эксперимента содержание оставшейся воды в образце.

Метод капиллярного вытеснения (капилляриметрия) для определения содержания связанной воды керна используется с 1947 г. [Thornton, Marshall, 1947]. Сегодня это один из наиболее распространенных и широко применяемых косвенных методов определения водонасыщенности [Гудок и др., 1986]. Для определения водосодержания изучаемый образец, полностью насыщенный водой, помещают в специальную ячейку на полупроницаемую мембрану с порами определенного размера. Под действием перепада давления, не превышающего того, на который рассчитана мембрана, вытесняют воду либо воздухом, либо жидкостью. Вода, которая в итоге остается в образце, — остаточная [Михайлов,

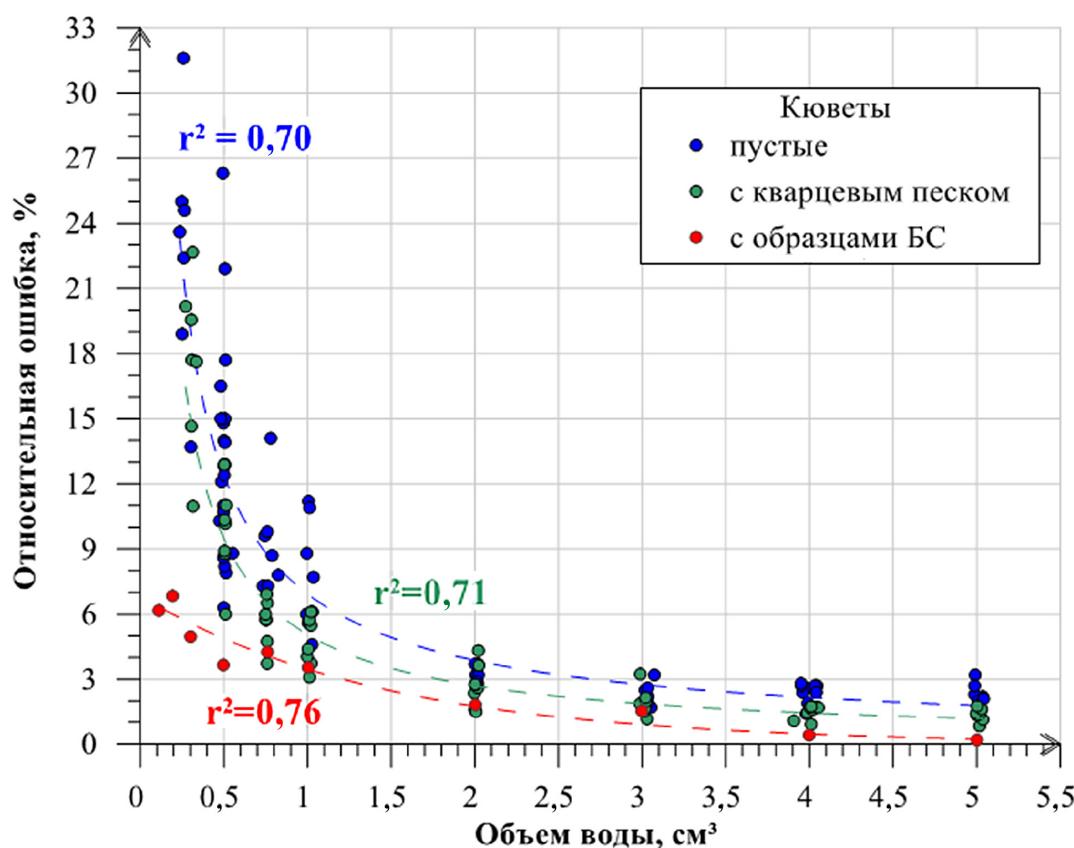


Рис. 7. Диапазон изменения погрешностей метода испарения в зависимости от водосодержания [Kazak, Kazak, 2019; Казак и др., 2019]

Таблица 2

Основные преимущества и ограничения наиболее часто используемых косвенных методов определения водосодержания сланцевых пород

	Капилляриметрия	Центрифугирование	ЯМР	Термогравиметрический	Гигрометрический
Преимущества	Допускается использование образцов пород, отобранных из продуктивного интервала на любой стадии разработки месторождения и при использовании любых промывочных растворов, обеспечивающих сохранение характеристики смачиваемости породы-коллектора, или после проведения щадительной их экстракции, практически не изменяющей естественную характеристику смачиваемости, которая присуща породам конкретного литологического состава		Высокая точность, возможность определения отдельно свободной и связанной воды	При исследовании методом абсорбционного инфракрасного (ИК) анализа высокое качество спектров поглощения позволяет установить содержание отдельных молекулярных групп в составе пробы по положению и интенсивности их аналитической полосы в спектре, благодаря чему можно разделить воду на физически и химически связанную	При строгом соблюдении методики очень высокая точность экспериментов; возможность получить водосодержание различных видов воды (моно-, поли- и вода капиллярной конденсации); по полученным данным можно рассчитать удельную поверхность образцов и содержание прочносвязанной нефти
	Меньшая продолжительность эксперимента по сравнению с капилляриметрическим методом				
Ограничения	Завышение значений водосодержания. Сложность определения различных видов воды		Высокая стоимость оборудования. Сложности в разделении различных типов воды. Отсутствие рабочей методики интерпретации полученных данных		Длительность экспериментов
Точность	±2,5 отн.%	±6,5 отн.%	±0,2–±7,0 отн.% (зависит от типа и марки оборудования)		±0,4 абс. %

Примечания. По данным [Adams et al., 2012; Chenevert, 1970; Hammervold, Skjæveland, 1992; Konoshonkin, Parnachev, 2014; Odusina et al., 2011; Slobod, 1951; Sulucarnain et al., 2012; Аксельрод, 2000; Андреева, 2016; Борисенко и др., 2017; Зубков, 2015; Михайлов, Мавлет, 2018].

Мавлет, 2018; Ханин, 1969]. К основным недостаткам метода капиллярных давлений относится длительность опыта, которая составляет не менее 2–3 недель и более (табл. 2).

В **методе центрифугирования** полностью водонасыщенный образец, прошедший такую же подготовку, как и перед исследованием капилляриметрическим методом, помещают в ячейку ротора центрифуги и центрифугируют в течение некоторого времени с заданной частотой вращения. Под действием центробежной силы вода вытесняется из образца. Остается только вода, объем которой и определяет остаточное водосодержание [Андреева, 2016; Adams et al., 2012; Slobod, 1951]. Для анализа нефтесодержащих пород метод используется с 1950 г.

Основное преимущество метода центрифугирования по сравнению с капилляриметрическим — значительно меньшая продолжительность эксперимента (табл. 2). Однако считается, что этот метод обладает более низкой точностью определения [Adams et al., 2012].

Капиллярный метод и метод центрифугирования характеризуют в основном предельное содержание остаточной воды в керне, в реальности остаточное водосодержание может быть больше или меньше, поэтому желательно сравнивать полученные результаты с содержанием воды по прямым методам анализа образцов хотя бы из одной контрольной скважины исследуемого продуктивного горизонта

(табл. 2). Считается, что метод центрифугирования позволяет определить предел подвижности воды.

Метод ядерно-магнитного резонанса (ЯМР) обладает большими возможностями для определения величины водосодержания и дифференциации его на компоненты по степени связи с поверхностью твердой фазы. Метод заключается в изучении подвижности воды в неподвижной матрице. При наличии свободной и связанной влаги получают две линии в спектре ЯМР вместо одной для объемной воды. Метод очень интересен и достаточно точен. Однако есть ряд недостатков, основные из которых — стоимость оборудования, отсутствие единой методики определения и низкая чувствительность (для усреднения шумов сигнал надо накапливать долгое время, вплоть до нескольких недель, табл. 2). Помимо этого, метод сложно применим для определения водосодержания нетрадиционных коллекторов из-за отсутствия однозначной интерпретации полученных данных [Konoshonkin, Parnachev, 2014; Odusina et al., 2011; Sulucarnain et al., 2012; Аксельрод, 2000; Борисенко и др., 2017].

Термогравиметрический метод. Метод основан на определении скорости высушивания. В контролируемых условиях граница между областью постоянной скорости высушивания и областью, где эта скорость снижается, характеризует связанную влагу. Однако применение термогравиметрического метода для количественной оценки связанной воды

в горных породах сложного состава ограничивается наличием термически неустойчивых компонентов (например, глинистых минералов), что затрудняет интерпретацию дериватограмм и снижает точность определения искомых характеристик (табл. 2). Этот недостаток устраняется путем применения адсорбционного инфракрасного (ИК) анализа или ИК Фурье-спектроскопии, так как высокое качество спектров поглощения позволяет установить содержание отдельных молекулярных групп в составе пробы по положению и интенсивности их аналитической полосы в спектре. Для определения физически и химически связанный воды используется область валентных колебаний гидроксильных групп в диапазоне длины волн 3000–3750 см^{-1} . Область деформационных колебаний молекул воды с полосами поглощения 1600–1640 см^{-1} характерна только для химически связанный воды. Использование интегральной интенсивности полос поглощения исследуемого образца в указанном диапазоне связано с тем, что вследствие различного механизма взаимодействия и величины энергии связи гидроксильных групп с кристаллической решеткой положение аналитических полос, соответствующих этим связям, смещается в ту или иную сторону по шкале частот. Это обстоятельство затрудняет проведение количественного анализа по экстремальным значениям (пикам, максимумам) исследуемых полос, а также ограничивает применение метода с аппаратурой фильтровального типа [Prado, 2011].

Этот метод достаточно часто применяется к нетрадиционным коллекторам, однако есть ряд особенностей (табл. 2). Во-первых, отсутствует общая методика определения, так, одни специалисты проводят эксперимент на кусочках породы, другие измельчают породу до пудрообразного состояния, проводят эксперименты на образцах до экстракции или после. Основание для выбора методики — задача исследования: если необходимо определить водосодержание породы, то эксперименты целесообразно проводить на кусочках породы до экстракции, если же специалистам необходимо изучить максимально возможное водосодержание породы, то эксперименты проводятся на порошке породы после экстракции. Кроме того, существуют сложности в интерпретации полученных данных, например, очень сложно обосновать выделение химически и физически связанный воды отдельно [Prado, 2011].

Гигрометрический метод (метод адсорбции паров воды). При адсорбции породой воды из падообразного состояния определяют зависимость содержания адсорбированной воды (W) от равновесного давления (P) или относительного давления пара (P/P_s) 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 меняется в пределах от 0 (для абсолютно сухого воздуха) до 1 (для

предельно водонасыщенного воздуха) [Шеин, 2005; van Genuchten et al., 1991].

Изотерму адсорбции горной породы воды обычно строят в координатах $W=f(P/P_s)$ при $T=\text{const}$ и имеет характерную S-образную форму. На рис. 8 представлена такая изотерма в общем виде. На кривых адсорбции исследователи выделяли различные области.

На начальном этапе роста P/P_s (приблизительно до 0,05) количество водяного пара, адсорбированного горной породой, увеличивается практически линейно. На следующем этапе 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 содержание адсорбированной воды соответствует монослою (W_m). Выделить этот участок относительно сложно, так как он не приурочен к какому-либо конкретному граничному (пороговому) значению P/P_s и определяется или по графику, если пик очевиден, или математическим расчетом (исходя из правила нахождения точек перегиба графика функции). 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 [Шеин, 2005]) соответствующей области полимолекулярной адсорбции. В этом режиме формируется полимолекулярная пленка воды (W_p), сначала по внутренней поверхности (поры, каналы, трещины), а затем по внешней (скол породы). Когда внутреннее пространство (пор, каналов, трещин) уже заполнено, проникновение молекул воды в него весьма затруднено, и сорбирующиеся молекулы воды формируют второй и последующие слои связанный воды, окончательно закрывая поверхность твердой фазы от газовой. Водосодержание горной породы при этом соответствует содержанию адсорбированной воды.

В диапазоне значений $P/P_s=0,6 \div 0,9$ кривая довольно резко растет (рис. 8): при небольшом увеличении относительного давления паров водосодержание горной породы начинает очень быстро увеличиваться, завершается процесс адсорбции влаги, и начинает интенсивно развиваться уже другой процесс — капиллярная конденсация. Области адсорбции и капиллярной конденсации разделяются по количеству выделенного тепла. Сначала в процессе адсорбции тепло выделяется за счет понижения энергии молекул воды при их адсорбции на поверхности [Смагин, 2006]. По мере развития процесса капиллярной конденсации заметное количество тепла уже не выделяется. Окончанию процесса адсорбции соответствует максимальная адсорбционная влагоемкость ($W_{\text{МАВ}}$).

В работах Е.В. Шеина можно найти известные физические модели и уравнения адсорбции для описания

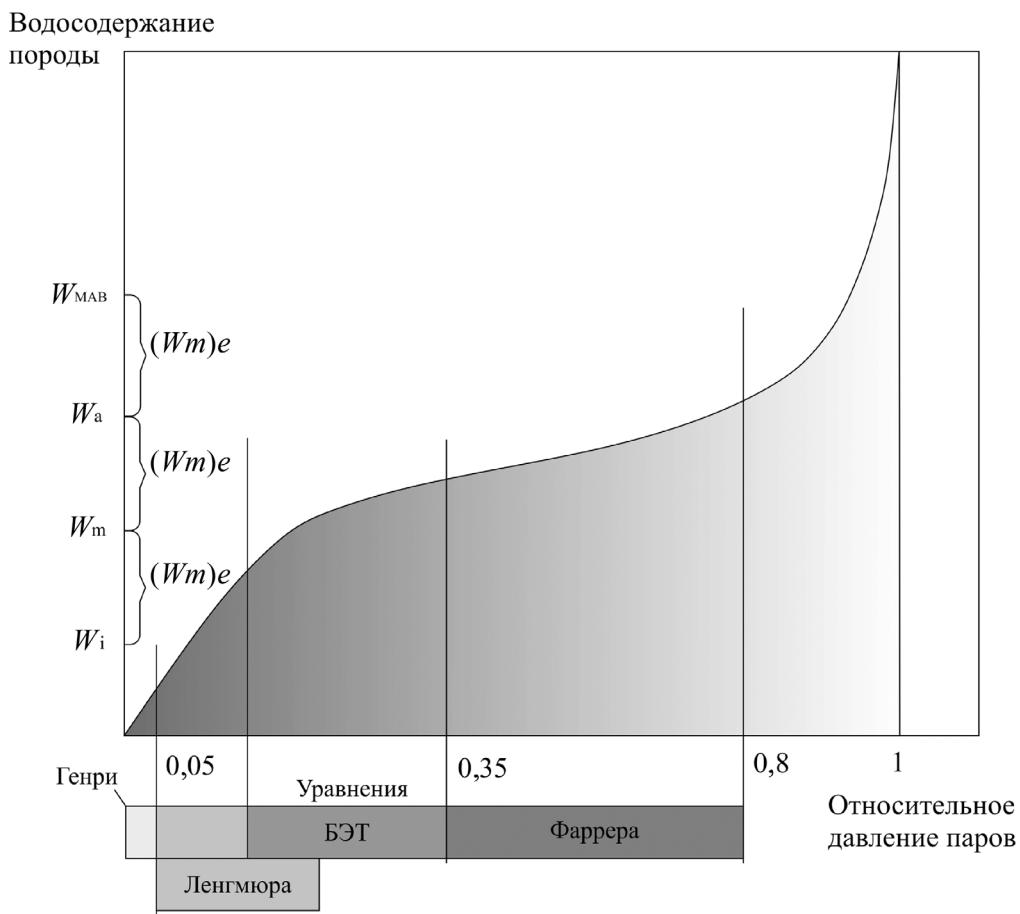


Рис. 8. Кривая адсорбции паров воды на поверхность горной породы с указанием диапазонов применения уравнений адсорбции (переработано из [Шеин, 2005])

кривой адсорбции паров воды, по которым сначала определяется водосодержание монослоиной адсорбции, а затем по этой величине рассчитывается удельная поверхность образца [Смагин, 2006; Шеин, 2005].

Сами изотермы можно получить двумя способами. Первый — эксикаторный, второй — при помощи специальных приборов, принцип работы которых сходен с описанной выше методикой (например Меттлер Толедо Дайнамик Вайпор Сорпшн, США). Прибор строит изотерму сорбции (как адсорбции, так и десорбции) воды в динамических условиях (Dynamic Vapor Sorption, DVS). Внутрь DVS-прибора помещают воздушно-сухой образец, а затем последовательно изменяют концентрацию водяного пара вокруг образца; температура при этом остается постоянной; в процессе исследований изменяют массу образцов пород БС. Главное достоинство использования подобных приборов — существенное сокращение продолжительности экспериментов.

Этот метод нашел широкое применение у зарубежных специалистов по отношению к сложнопостроенным коллекторам. Адсорбция водяного пара на сланцевых породах рассматривается как критерий подбора оптимального состава бурового раствора [Chenevert, 1970].

Расчетные методы определения водосодержания хотя и используются, но, по нашему мнению,

дают сомнительные результаты. Расчетный метод через содержание обменных катионов позволяет оценить содержание физически связанной воды (не выделяемой при нагревании образца при 105 °C) через содержание обменных катионов при температуре 100–130 °C [Гудок и др., 2007]. При расчете используется значение числа молекул воды, связанных с тем или иным катионом обменного комплекса породы, в зависимости от влажности и температуры образцов глины. Состав обменного комплекса может быть получен, например, с помощью солевых вытяжек спиртовым раствором хлорида аммония или другим эффективным для сланцевых пород методом. Этот метод был использован для оценки водосодержания пород БС Салымского месторождения, получены близкие результаты с прямым определением водосодержания методом Закса [Силич, 1985]. В целом метод дает довольно условные результаты.

Хлоридный метод (или метод кулонометрического определения экстрагированной в раствор этанола поровой воды после растирания керна) основан на расчете водонасыщенности через минерализацию погребенной воды при условии, что она в данной залежи углеводородов постоянна [Котяхов, 1976]. Зная содержание хлоридов в керне, можно установить его водонасыщенность. В этом методе [Li et al., 2021; 2022] небольшой взвешенный образец керна быстро

перетирают в ступке с раствором этанола отмеренного объема. После измельчения и перемешивания полученная суспензия отстаивается до осаждения твердой фазы, после чего отбирают образец раствора для определения влажности кулонометрическим титрованием (метод Фишера). Основное применение метода приходится на породы резервуаров со средней и высокой проницаемостью из-за того, что точность метода сильно зависит от длительности перетирания образца породы, которая для плотных, слабопроницаемых пород будет достаточно высокой и приведет к значительным потерям влаги при испарении. В работе [Liu et al., 2022] показано, что метод кулонометрического определения поровой воды, экстрагированной после растирания керна в растворе этанола, не рекомендуется для изучения водонасыщенности плотных песчаников из-за значительной величины относительной ошибки определения (от 35,8 до 72,3%). Кроме того, содержание хлора в поровой воде может варьировать в широком диапазоне даже в пределах одной скважины, поэтому мы считаем, что судить о водонасыщении пласта по анализу одного образца крайне недостоверно.

Заключение. В современной практике петрофизического лабораторного анализа керна из низкопроницаемых пород-коллекторов с ТРИЗ для определения водосодержания или водонасыщенности применяются методы, разработанные для традиционных коллекторов. Два основных традиционных метода — метод экстракции Закса (известный как метод Дина-Старка) и метод реторты. Проблема в том, что нетрадиционные породы-коллекторы выходят за рамки применимости традиционных методов. Следовательно, результаты характеризуются большой (часто неизвестной) ошибкой определения. Для достижения необходимой точности определения необходимо либо существенно дорабатывать методы, либо использовать неприемлемо большое количество кернового материала. Поэтому надежное определение водосодержания низкопроницаемых сланцевых пород-коллекторов с изначально низким содержанием воды (<5 масс.%) представляет собой отдельную проблему, едва ли решаемую традиционными петрофизическими методами.

Перспективным кажется метод испарения, разработанный специально для сланцевых пород и позволяющий довольно быстро и точно определять

содержание свободной, связанной, а также остаточной поровой воды в образце породы небольшой массы (25–70 г) с низким начальным массовым водосодержанием (<5%). Отметим, что определение остаточного водосодержания прямыми методами должно проводиться на своевременно и хорошо герметизированных образцах керна, по возможности отобранных из необводненного интервала с использованием в качестве промывочных жидкостей растворов на нефтяной основе (РНО) или нефильтрующихся в пористую среду систем.

Косвенные методы основаны на связях между водосодержанием пород и их физическими свойствами, тарируются по прямым, дают еще большие погрешности при измерении остаточной водонасыщенности и, как правило, показывают качественные результаты. Общее преимущество всех косвенных методов заключается в том, что при определении остаточного водосодержания могут быть использованы образцы пород, отобранные на любой стадии разработки месторождения и при использовании любых промывочных растворов, обеспечивающих сохранение характеристики смачиваемости породы-коллектора.

Капиллярный метод и метод центрифугирования характеризуют в основном предельное содержание остаточной воды в керне, что может существенно отличаться от реального. Для оценки содержания свободной и связанной воды в образцах сланцевых пород эффективнее применять сочетание термогравиметрического метода с ИК Фурье-спектроскопией. Однако отсутствие общей методики подготовки, определения и интерпритации данных анализа (учет минерального и геохимического состава, сложности при разделении различных типов вод на дерватограмме и пр.) может снизить точность определения.

Таким образом, при кажущемся многообразии косвенных методов для определения различных видов связанной воды в сланцевых породах лучше использовать гигрометрический метод или метод адсорбции паров воды. Полученные с их помощью данные дают возможность не только количественно оценить наличие различных типов связанной воды (моно-, полислойной адсорбции и воды капиллярной конденсации), но и рассчитать удельную поверхность исследуемых горных пород, что невозможно другими методами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Аксельрод С.М. Особенности определения ИСФ и объемного содержания связанной воды при ЯМР-исследованиях // Каротажник. 2000. № 68. С. 5–16.

Андреева Р.Ю. Сопоставление значений капиллярного давления, полученных методами центрифугирования и капилляриметрии // Геология. № 2(3). 2016. С. 10–15.

Борисенко С.А., Богданович Н.Н., Козлова Е.В. и др. Оценка лиофильности пород баженовской свиты методами адсорбции и ядерной магнитной релаксометрии // Нефтяное хозяйство. 2017. № 3. С. 12–17.

Гудок Н.С., Богданович Н.Н., Мартынов В.Г. Определение физических свойств нефтесодержащих пород. М.: Недра, 2007.

Закс С.Л. Остаточная вода нефтяных коллекторов // Изв. АН СССР. Отд. техн. наук. 1947. Т. 7. С. 787–794.

Закс С.Л. Отбор и исследование кернов на водо- и нефтенасыщенность // Нефтяное хозяйство. 1947. Т. 4. С. 24–30.

Закс С.Л. Погребенная вода и ее значение для нефтедобычи // Нефтяное хозяйство. 1947. Т. 3. С. 19–25.

- Злочевская Р.И., Королев В.А. Электроповерхностные явления в глинистых породах. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1988. 177 с.
- Зубков М.Ю. Понятие «остаточная водонасыщенность» и возможность ее определения в лабораторных условиях // Каротажник. 2015. Т. 7. С. 63–78.
- Казак Е.С., Казак А.В., Сорокоумова Я.В. и др. Оptимальный метод определения водосодержания нефтегазоматеринских пород баженовской свиты Западной Сибири // Нефтяное хозяйство. 2019. № 7. С. 73–78.
- Котяхов Ф.И. Физика нефтяных и газовых коллекторов. М.: Недра, 1976. 287 с.
- Лебедев А.Ф. Почвенные и грунтовые воды. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1936.
- Михайлов С.П., Мавлемов М.В. Повышение информативности капилляриметрических исследований методом полупроницаемой мембранны // Нефтяное хозяйство. 2018. № 7. С. 78–81.
- Нефть. Метод лабораторного определения остаточной водонасыщенности коллекторов нефти и газа по зависимости насыщенности от капиллярного давления. М.: Миннефтепром, 1986. 24 с.
- Рубинштейн Л.И. Об определении содержания погребенной воды // Башкирская нефть. 1950. Т. 2. С. 27–32.
- Сергеев Е.М. Грунтоведение. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1959.
- Силич В.Е. Поровые воды пород баженовской свиты Салымского нефтяного месторождения // Строение и нефтегазоносность баженитов Западной Сибири. Тюмень: ЗапСибНИГНИ, 1985. С. 87–91.
- Смагин А.В. Почвенно-гидрологические константы: физический смысл и количественная оценка на базе равновесного центрифугирования // Доклады по экологическому почвоведению. 2006. Т. 1, № 1. С. 31–56.
- Ханин А.А. Породы-коллекторы нефти и газа и их изучение. М.: Недра, 1969. 368 с.
- Ханин А.А., Корчагин О.А. Определение остаточной воды методом центрифугирования // Новости нефтяной и газовой техники, нефтепромысловое дело. 1962. Т. 1. С. 29–32.
- Шеин Е.В. Курс физики почв: Учебник. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2005.
- Adams J.W., Stocker C.D., La N.R. Emerging centrifugal technology in shale hydraulic fracturing waste management // Houston J. Intern. Law. 2012. Vol. 34, Iss. 3. P. 561–606.
- Che C., Glotch T.D., Bish D.L. et al. Spectroscopic study of the dehydration and/or dehydroxylation of phyllosilicate and zeolite minerals // J. Geophys. Res., 2011. Vol. 116, N E05007. P. 1–23.
- Chenevert M.E. Shale alteration by water adsorption // J. Petrol. Technology. 1970. Vol. 22, N 09. P. 1141–1148. URL: <https://doi.org/10.2118/2401-PA>.
- Dandekar A.Y. Petroleum reservoir rock and fluid properties. Boca Raton: CRC Press; Taylor & Francis Group, 2013. 502 p.
- Dean E.W., Stark D.D. A convenient method for the determination of water in petroleum and other organic emulsions // J. Industrial & Engineering Chemistry. 1920. Vol. 12, N 5. P. 486–490. URL: <http://dx.doi.org/10.1021/ie50125a025>.
- Emdahl B.A. Core analysis of Wilcox sands // World Oil. 1952. Iss. 6 (June).
- Fettke C.R. Core studies of the second sand of the wenango group, from Oil City, Pa // Petroleum Development and Technology, Amer. Inst. Mining Metall. Engineers, Petroleum Div. 1927. P. 219–234.
- Hammervold W.L., Skjæveland S.M. Improvement of diaphragm method for drainage capillary pressure measurement with micro pore membrane // EUROCAS Meeting. 1992. P. 8–10.
- Handwerger D.A., Suarez-Rivera R., Vaughn K.I. et al. Improved petrophysical core measurements on tight shale reservoirs using retort and crushed samples // SPE 147456. 2011. P. 1–21.
- Handwerger D.A., Willberg D.M., Pagels M. et al. Reconciling retort versus Dean Stark measurements on tight shales. SPE Ann. Technical Conference and Exhibition held, 8–10 October 2012, San Antonio, Texas, USA.
- Hensel W.M.J. An improved summation-of-fluids porosity technique // SPE-9376-PA. 1982. Vol. 22, N 02. P. 193–201.
- Kazak E.S., Kazak A. V. An integrated experimental workflow for formation water characterization in shale reservoirs: a case study of the bazhenov formation // SPE J. 2021. Vol. 1, N SPE-205017-PA. P. 1–16.
- Kazak E.S., Kazak A. V. A novel laboratory method for reliable water content determination of shale reservoir rocks // J. Petrol. Sci. and Engineering. 2019. Vol. 183. P. 106301. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410519307223>.
- Konoshonkin D.V., Parnachev S.V. Existing approaches to the tight rock laboratory petrophysics: a critical review // Intern. J. Engineering Res. & Technology (IJERT). 2014. Vol. 3, N 10. P. 710–715.
- Labus M., Labus K., Bujok P. Determination of the pore space parameters in microporous rocks by means of thermal methods // J. Petrol. Sci. and Engineering. 2015. Vol. 127. P. 482–489. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410515000662>.
- Li Y., Zhiming H., Changhong C. et al. Evaluation method of water saturation in shale: A comprehensive review // Marine and Petrol. Geol. 2021. Vol. 128. P. 105017. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0264817221001203>.
- Liu C., Litao M., Xueqing L. et al. Study and choice of water saturation test method for tight sandstone gas reservoirs // Frontiers in Physics. 2022. Vol. 10. URL: <https://www.frontiersin.org/article/10.3389/fphy.2022.833940>.
- Manual of Petroleum Measurement Standards (MPMS). U.S.A., Baltimore, MD: ASTM Intern., 2010. 86–91 p.
- Mavor M. Shale gas core analysis overview. SPWLA Topical Conference on Petrophysical Evaluation of Unconventional Reservoirs, Philadelphia, Pennsylvania, 15–19 March, 2009.
- McPhee C., Reed J., Zubizarreta I. Core Analysis: A best practice guide. Netherlands: Amsterdam: Elsevier, 2015. 852 p.
- Odusina E.O., Sondergeld C., Rai C.S. An NMR study of shale wettability // Canadian Unconventional Resources Conference. Calgary, Alberta, Canada. November 2011. URL: <https://doi.org/10.2118/147371-MS>.
- Prado J.R., Vyazovkin S. Activation energies of water vaporization from the bulk and from laponite, montmorillonite, and chitosan powders // Thermochimica Acta. 2011. Iss. 524. P. 197–201.
- Recommended practices for core analysis. Recommended practice 40. Dallas, TX: Amer. Petrol. Institute (API), 1998. 220 p.
- Slobod R.L., Chambers A., Prehn W.L. Use of centrifuge for determining connate water, residual oil and capillary curves of small core samples // J. Petrol. Technology. 1951. Vol. 3, Iss. 4. P. 127–134. URL: <https://doi.org/10.2118/951127-G>.
- Sondergeld C.H., Newsham K.E., Comisky J.T. et al. Petrophysical Considerations in Evaluating and Producing Shale

Gas Resources // Soc. Petrol. Engineers. SPE Unconventional Gas Conference, 23–25 February, Pittsburgh, Pennsylvania, USA. 2010. P. 1–34.

Sulucarnain I.D., Sondergeld C.H., Rai C.S. An NMR study of shale wettability and effective surface relaxivity // SPE Canadian Unconventional Resources Conference. Calgary, Alberta, Canada. 30.10.2012. SPE-162236-MS. URL: <https://doi.org/10.2118/162236-MS>.

Thornton O.F., Marshall D.L. Estimating interstitial water by the capillary pressure method // Transactions of

the AIME. 1947. Vol. 170, N 01. P. 69–80. URL: <https://doi.org/10.2118/947069-G>.

van Genuchten M.T., Leij F.J., Yates S.R. The RETC Code for quantifying the hydraulic functions of unsaturated soils. IAG-DW12933934. Robert S. Kerr Environmental Research Laboratory, Office Of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency Ada, Oklahoma, USA, 1991. P. 188–232.

Статья поступила в редакцию 06.06.2022,
одобрена после рецензирования 08.06.2022,
принята к публикации 26.01.2023