

Рахматулина Юлия Шамилевна

**МЕХАНИЗМЫ И НЕГАТИВНЫЕ ПОСЛЕДСТВИЯ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ
ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ СЛЮДА-СМЕКТИТ
ПРИ ТЕХНОЛОГИЯХ ЗАВОДНЕНИЯ КОЛЛЕКТОРОВ НЕФТИ**

Специальность 25.00.05 – Минералогия, кристаллография

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Казань – 2014

Работа выполнена на кафедре минералогии и литологии Института геологии и нефтегазовых технологий Казанского федерального университета.

Научный руководитель: кандидат геолого-минералогических наук, доцент кафедры минералогии и литологии ИГиНГТ КФУ, Кринари Георгий Александрович

Официальные оппоненты: доктор геолого-минералогических наук, профессор кафедры кристаллографии Санкт-Петербургского государственного университета, Котельникова Елена Николаевна

кандидат геолого-минералогических наук, начальник научно-исследовательского отдела литологии Тюменского отделения «Сургутнефтегаз» ОАО «Сургутнефтегаз»

Коровина Татьяна Альбертовна.

Ведущая организация: Институт геологии Коми научного центра УрО РАН

Защита состоится «25» декабря 2014 г. в 14-30 часов на заседании Диссертационного совета Д 212.081.09 при Казанском федеральном университете по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 4/5, Институт геологии и нефтегазовых технологий КФУ, ауд. 211.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. Н.И. Лобачевского Казанского федерального университета. Электронная версия автореферата размещена на официальном сайте Казанского федерального университета (<http://kpfu.ru/>).

Ваш отзыв на автореферат просим направлять по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18, Казанский федеральный университет, отдел аттестации научно-педагогических кадров. Факс: (843) 2337867. E-mail: 1aotdel@kpfu.ru.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



А.А. Галеев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Многолетний опыт эксплуатации крупнейших месторождений нефти в Татарстане и ряде других регионов с применением технологий закачки пресной воды в пласт выявил явления, не объяснимые в рамках традиционной гидродинамики. Происходило снижение фильтрации в терригенном коллекторе, особенно при его высокой глинистости. В толще продуктивного девона Татарстана этот процесс мог иметь катастрофические масштабы. Установлено, что при снижении плотности пластовых вод до $1,09 \text{ г/см}^3$ песчаник или алевролит, насыщенные нефтью, с глинистостью более 5% переставал участвовать в эксплуатации. Изучения минерального состава коллектора не проводилось, так как главной причиной снижения фильтрации считали эффект набухания глинистого цемента, из-за смены гидрохимии пласта, либо минеральной взвеси, попадающей в коллектор с нагнетаемой водой. Такие эффекты имеют место, но проницаемые породы, на глубинах, превышающих 1,5 км, не могут содержать способного к набуханию смектита (монтмориллонита), включая смешанослойные фазы с его высокой долей. Было показано, что в пластах Д₀ – Д₃ Ромашкинского месторождения, при их глинистости $\approx 2,5\text{-}5\%$ снижение пористости коллектора за счёт набухания крайне мало. Затем был установлен процесс обратной трансформации вторичных слюд (иллита) в исходный смектит за счёт падения концентрации пластовых вод и жизнедеятельности пластовой микрофлоры. Как следствие, в системе растёт доля смектитовых фаз, а частицы слюды расщепляются на блоки, у которых общая поверхность намного выше исходной и несёт высокий заряд, который в отсутствие K^{1+} не способен компенсироваться. Фиксируясь на неоднородностях пространства пор, они создают при обводнении пласта обратный электроосмотический поток, резко тормозящий фильтрацию.

Предложено много способов противодействия снижению фильтрации, но без учёта специфики техногенных изменений глинистой компоненты их трудно оптимизировать для разработки конкретных промысловых объектов, так как механизм процесса оставался почти неизученным, и не было методов анализа продуктов обратной трансформации вторичных слюд.

Основная цель диссертационного исследования – выявление механизмов изменений минерального скелета коллектора в ходе обратной трансформации вторичных, образованных из смектита слюд на различных этапах формирования или эксплуатации нефтяных залежей с применением обводнения для оптимизации технологий добычи нефти и выявления самых ранних, ещё не фиксируемых стандартным ГИС, стадий обводнения по

минералогическим критериям. Для достижения поставленной цели решались **следующие задачи:**

- для системы иллит-сметит разработан метод «разностных спектров», отражающих только структуру смешанослойных фаз, и проведён их теоретический расчёт в реальном диапазоне концентраций компонент сметита (pS) и слюды (pM) при факторе ближнего порядка $R = 0; 1; 2; 3$ и сеткой $1 H_2O$ или $2 H_2O$ в межслоевом пространстве;
- проведён анализ параметров разностных спектров от смешанослойных фаз для реальных пород на различных этапах их обводнения;
- разработан механизм формирования фаз с $R = 0$ и $R = 3$, в ходе реализации технологий обводнения;
- предложен механизм образования фаз с $R = 1$ и $R = 2$ в объектах из зон позднего катагенеза.

Научная новизна:

1. Предложена процедура получения разностных спектров для анализа структуры смешанослойных фаз, освобождающая от требования полной статистической однородности параметров чередования пакетов разных слоёв; у гетерогенных природных систем определены величины, характеризующие разностные спектры: минимум (d_{\min}), максимум (d_{\max}), высота нулевой линии Lz ; установлено, что только разностные спектры коллекторов, испытавших наложенные процессы, имеют дополнительные экстремумы от фаз-примесей.

2. Анализом разностных спектров глинистой фракции многих образцов из частично обводнённых пластов установлено, что при $R \neq 0$ и найденном по $d_{\min} = f(pM)$ значении pM положения локальных максимумов d_{\max} на экспериментальном спектре, всегда попадают точно на кривые $d_{\max} = f(pM)$ или для фаз с $1 H_2O$, или для фаз с $2 H_2O$, в отличие от $R = 0$, где точки с координатами d_{\max} и pM локализованы между ними, чему дано объяснение.

3. Показано, что разрыв частиц вторичных слюд по границам между отдельными наноблоками проявляется в дифракции как появление фазы иллит-сметит с фактором $R = 3$ и разным числом сеток H_2O , что служит подтверждением возможности проявления в ходе двухфазной фильтрации эффектов перколяции и является критерием интенсивности обводнения.

4. Показано, что сильно обводнённые зоны коллекторов содержат как сохранившиеся на месте, так и перемещённые потоком продукты обратной трансформации слюд с широким, почти непрерывным спектром изменений в содержании компоненты сметита.

5. Установлено, что появление структур с $R = 1$ и с $R = 2$ фиксируется по разностным спектрам даже при отсутствии выраженных сверхпериодных отражений на картинах базальной дифракции, оно задаётся механизмом роста винтовых дислокаций в условиях позднего катагенеза.

Практическая значимость:

Методом разностных спектров установлено, что в ходе обводнения пластов изменения структуры минеральных фаз происходят раньше, чем появление воды может фиксироваться стандартными методиками ГИС. В принципе, это позволяет прогнозировать участки прорыва воды в эксплуатируемый коллектор с целью их блокирования для снижения обводнённости добываемого продукта. Осуществлён анализ минералогических причин как позитивных, так и негативных последствий применения известных методов повышения КИН, что поможет оптимизировать выбор технологий добычи нефти с использованием заводнения на конкретных промышленных объектах.

Защищаемые положения:

1. Разработана методика определения основных параметров структуры смешанослойных фаз иллит-сметтит разной степени упорядоченности, возникающих на уровне примесей при обводнении нефтяных коллекторов, когда в неравновесной системе применение известных процедур фитинга спектров дифракции не вполне корректно, и на её основе подтверждён экспериментально эффект разрыва частиц вторичных слюд по границам наноблоков с образованием упорядоченных фаз с $R = 3$.

2. Выявлены механизмы последовательного формирования смешанослойных фаз иллит-сметтит при обводнении, которые можно обнаружить намного раньше, чем появление воды в локальной зоне пласта по данным стандартного ГИС, и установлено совместное присутствие упорядочено смешанослойных фаз, где каждая слоёвая последовательность с $R = 3$, $R = 2$, $R = 1$, в отличие от фаз с $R = 0$, имеет лабильные пакеты или только с одной, или только с двумя сетками H_2O , что служит экспериментальным подтверждением эффекта перколяции, когда при двухфазной фильтрации вода и нефть движутся по независимым локальным каналам, создавая гетерогенную пористую среду.

3. На основании полученных в ходе исследований, как и установленных ранее, представлений о причинах снижения фильтрации при реализации заводнения продуктивных пластов, дан анализ эффективности используемых технологий повышения нефтедобычи, которые создавались и применялись без учёта возможности изменений структуры глинистой составляющей эксплуатируемых коллекторов.

Апробация работы и публикации. Основные положения работы докладывались на IX научно-практической конференции к 50-летию НГДУ «Джалильнефть» (Джалиль, 2009), «Clay, clay minerals and layered materials - CLML 2009» (Москва, 2009), I-й Всероссийской конференции «Геология в развивающемся мире» (Пермь, 2010), Международной конференции,

«Увеличение нефтеотдачи приоритетное направление воспроизводства запасов углеводородного сырья» (Казань, 2011), II Российском рабочем совещании «Глины и глинистые минералы» (Москва, 2012), «Clay, clay minerals and layered materials – CLML 2013» (Санкт Петербург, 2013). Результаты исследований отражены в 5 опубликованных рецензируемых статьях, в научных изданиях, рекомендуемых ВАК РФ и 9 работах, опубликованных в сборниках материалов научных конференций.

Фактический материал. Диссертационная работа построена на основании научных исследований автора в области минералогии и геологии месторождений нефти Татарстана и ряда объектов в Западной Сибири. Было проанализировано около сотни образцов керна из терригенных отложений продуктивного девона Татарстана, меловых и юрских отложений Западной Сибири. Использовался комплекс минералогических, литологических и петрофизических методов. Для изучения структуры глинистой компоненты и минерального состава пород применялась рентгеновская дифрактометрия на ориентированных препаратах из фракции $\leq 2,5$ мкм.

Структура диссертации. Общий объём работы 106 страниц, состоит из введения, четырех глав и заключения, 1 таблицы, иллюстрирована 45 рисунками. Библиографический список содержит 55 наименования.

Работа выполнена под научным руководством кандидата геолого-минералогических наук Г.А. Кринари, которому автор выражает искреннюю благодарность. Автор признателен доктору физико-математических наук, профессору М.Г. Храмченкову, доктору геолого-минералогических наук, профессору В.П. Морозову за помощь в анализе фактического материала, также ведущему инженеру Г.М. Ескиной за большую помощь в проведении рентгенографических исследований.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во «ВВЕДЕНИИ» описаны объект изучения, актуальность, цель, задачи, научная новизна, практическая значимость и достоверность результатов диссертации, сведения об апробации работы, сформулированы защищаемые положения и кратко охарактеризована структура работы.

1. ОБЪЕКТЫ, МЕТОДИКА ИЗУЧЕНИЯ И СПЕЦИФИКА СОСТАВА МИНЕРАЛОВ В НЕФТЕНОСНЫХ ТЕРРИГЕННЫХ ПОРОДАХ

Объектом исследований послужил керновый материал в количестве 91 образца, отобранный из продуктивных пластов Д₀ и Д₁ ряда площадей Татарстана (Восточно-Сулеевская, Абдрахмановская, Алькеевская, Сармановская и др.) и доступный нам керн из ряда мест Западной Сибири

(Крапивинская, Уренгой, Восточно-Перевальное и др.). Основным методом исследования являлась рентгеновская дифрактометрия. Съемка осуществлялась на автоматическом модифицированном дифрактометре на базе серийного ДРОН-3М, и на порошковом дифрактометре «Shimadzu» 7.0. Дифрактограммы регистрировались в линейной шкале модуля дифракционного вектора $[\tilde{r}]$ в интервале обратных межплоскостных расстояний от 0,02 до 0,42 $1/\text{Å}$, с шагом 0,0008 $1/\text{Å}$. Обработка и интерпретация совокупности дифракционных спектров от каждого препарата проводилась с помощью интерактивной компьютерной системы «xrautool».

В главе указан метод получения экспериментального материала и дана таблица всех изученных образцов с их характеристиками, изложена специфика минерального состава осадочных пород, содержащих нефть, и биокосного эпигенеза; обосновано наличие эффекта перколяции за счёт проявления в коллекторах двухфазной фильтрации.

2. ОСНОВЫ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛОХИМИИ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ ВКЛЮЧАЯ ГЛИНИСТЫЕ МИНЕРАЛЫ

В главе обобщены сведения о структуре и кристаллохимии слоистых силикатов, включая смешанослойные фазы, дана классификация. Изложены представления о генезисе и методах изучения слоистых силикатах на основе работ, авторы которых В.А. Дриц, Л.Г. Дайняк, Б.Б. Звягин, Б.Б. Звягина, А.Г. Коссовская, Б.А. Сахаров, Э.П. Солотчина, В. Lanson, D. McCarty, A. Meunier, J. Środoń, В. Velde. Приведены необходимые для дальнейшего рассмотрения результаты изучения структуры и генезиса вторичных слюды, полученные в КФУ ранее и опубликованные в статьях Г.А. Кринари и М.Г. Храменкова за 2005-2011гг, где на базе спектров 3D дифракции методом сканирования обратного пространства текстур показано, что вторичные слюды имеют частично упорядоченную 3D структуру $2M_1$ и $1M$ из наноблоков.

3. МЕТОДЫ АНАЛИЗА И СТРУКТУРЫ СМЕШАНОСЛОЙНЫХ ФАЗ ИЛЛИТ-СМЕКТИТ В ОТКРЫТЫХ СИСТЕМАХ

Для анализа процессов обратной трансформации вторичных слюды в смектит, снижающих проницаемость в технологиях заводнения коллекторов, необходимо знать структуру смешанослойных фаз иллит-смектит. Известен метод фитинга спектров базальной дифракции, основанный на формализме цепей Маркова, при котором теоретическим спектрам базальной дифракции глинистых минералов подбирают такие параметры, при которых они близки экспериментальным кривым, включая различные обработки объекта и состав обменных катионов. (Drits, Tchoubar, 1990; Sakharov et al., 1999, Lanson et al.,

2009; Солотчина, 2009). Принимается, что изучаемая система статистически однородна. Такие условия полностью выполнимы в объектах, возникающих при катагенезе, в закрытых системах, либо слабо проницаемых осадках, где структура фаз относительно равновесна со средой. Но для объектов, где идёт фильтрация, он не вполне корректен, так как система становится открытой, её параметры и состав продуктов реакции, частично увлекаемых потоком, непрерывно меняются (Храмченков, 2008), нарушая статистическую однородность. Для объектов, содержащих различные фазы с пакетами как 1 H₂O, так и 2 H₂O, базальная дифракция на воздухе часто создаёт сплошной максимум в широкой области обратного пространства, но спектры станут идентичными при насыщении этиленгликолем. Возможны сочетания разных структур с близкими спектрами, которые трудно интерпретировать даже при использовании вычитания теоретического спектра из экспериментального (Lanson et al., 2009). Нужен ещё экспериментальный параметр, задаваемый структурой фаз, включая число сеток H₂O, который можно смоделировать.

Предложена альтернативная процедура получения «разностных спектров», основанная на анализе картин дифракции, фиксируемых в линейной системе координат, при вычитании спектра насыщенного этиленгликолем препарата, из спектра воздушно-сухого объекта. Разностный спектр не даёт вклада в дифракцию от собственно слюды, каолинита, хлорита, и содержит информацию лишь об смешанослойных фазах с лабильными промежутками, независимо от соотношения компонент. Этот спектр мало зависит от состава 2:1 слоёв и аппаратурной функции, а основная его часть есть прямая линия. Высоту этой «нулевой линии» по отношению к оси ординат, обозначаемую L_z , для спектра «воздух минус этиленгликоль», в интервале 0,05-0,15 1/Å задаёт соотношение интенсивностей в двух экстремумах: d_{\max} и d_{\min} . Их положение и высоту L_z определяет соотношение компонент слюды (pM) и смектита (pS), число сеток молекул H₂O в лабильных пакетах, как и фактор ближнего порядка R. Наши задачи не нуждаются в количественной оценке концентраций фаз, как и вероятностей чередования в них 2:1 слоёв с разным межслоевым промежутком, так как структура смешанослойных фаз в ходе трансформации постоянно меняется. Достаточно фиксировать сам факт либо появления либо исчезновения неких определённых структур, которые можно считать индикаторами конкретных этапов процесса трансформации (рис.1).

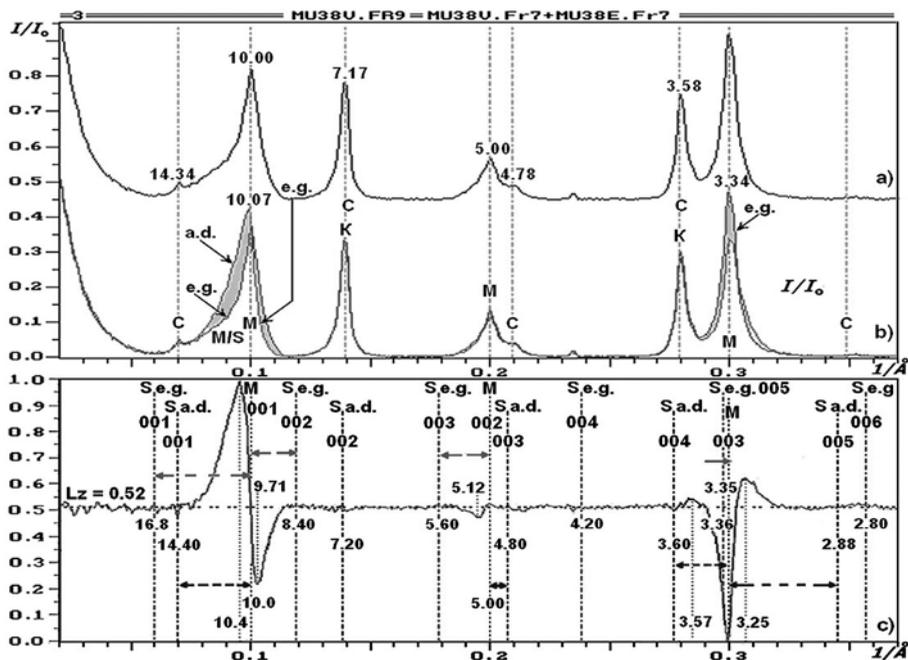


Рис.1 Процедуры получения разностных спектров; а) спектр от препарата с этиленгликолем; б) наложение спектров от воздушно-сухого препарата (a.d.) и насыщенного этиленгликолем (e.g.), нормированных по отражению 7,18Å; в) результат вычитания спектра e.g. из спектра a.d.; S – смектит, М – слюда, К – каолинит, С – хлорит, М/С – смешанослойный иллит-смектит.

По программам “newmod” и “sybilla”, предоставленной компанией «Шеврон», рассчитаны теоретические спектры неупорядочено, с фактором ближнего порядка $R = 0$, и упорядоченных, с фактором $R = 1; 2; 3$ фаз иллит-смектит для разных соотношений компонент: 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.

Значения d_{001} смектита взяты соответственно с учётом преобладания либо одно-, либо двухвалентных обменных катионов. Их состав должен отражать, до некоторой степени, величину слоевого заряда, поскольку в ходе обратной трансформации необходимо, кроме удаления K^{1+} , его снижение за счёт частичной замены Al^{3+} в тетраэдрах на Si^{4+} . Очевидно, что оба процесса может реализовать лишь микрофлора пласта, и её метаболиты тоже будут присутствовать в межслоевом пространстве, но пока не учитывались. Состав 2:1 слоёв принимался постоянным с $\text{Fe} = 0,5$ и $\text{K} = 0,95$ формульных единиц для слюд. Введение минимального дефицита K^{1+} позволило выявлять фазы

иллит-сметтит с крайне малой долей сметтита pS. Для названных фаз, после нормировки по внешнему 7 \AA рефлексу, получены разностные спектры.

Для разностного, как и для обычного спектра от смешанослойных фаз, выполнимо правило Меринга-Дрица (Drits, Tchoubar, 1990): максимум дифракции от смешанослойных структур локализируются в обратном пространстве между теми положениями 00L рефлексов от гомогенных фаз, чьи пакеты, либо их регулярные сочетания вдоль оси c^* , задают переслаивание, рис. 2.

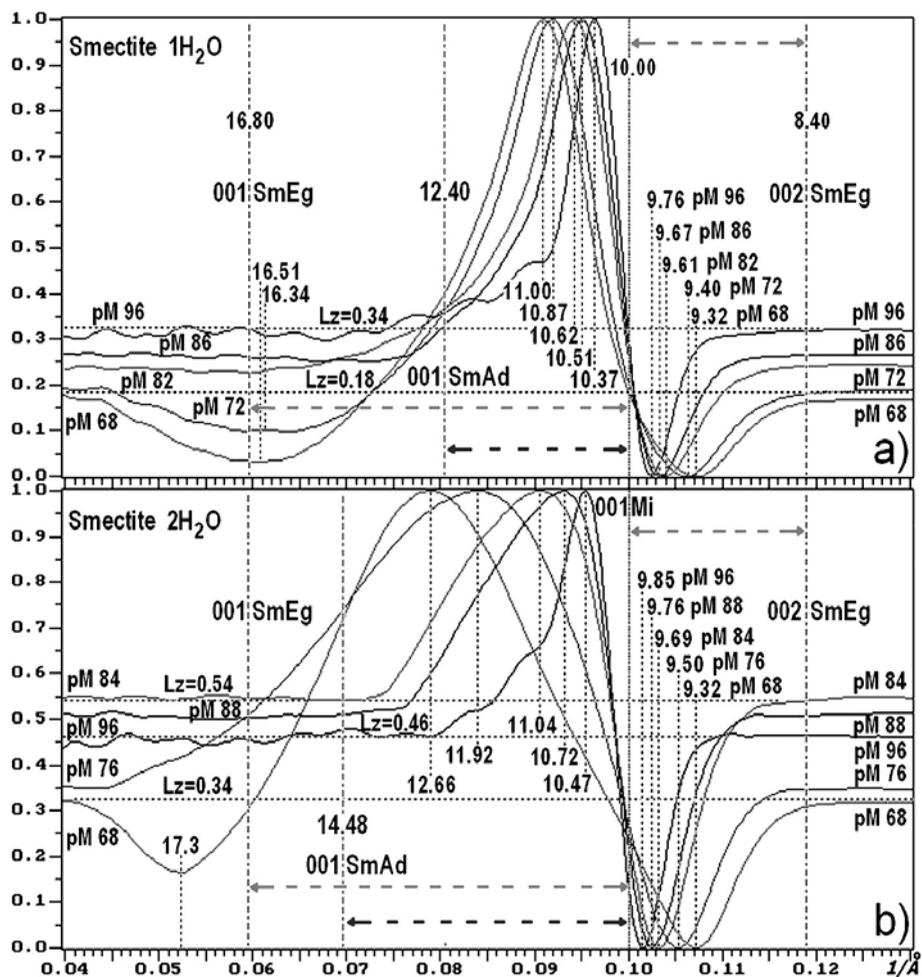


Рис. 2. Разностные спектры фаз с $R = 0$, $P_m > P_s$ и двумя сетками воды в пакетах сметтита.

Независимо от числа сеток H_2O , толщина пакетов смектита с этиленгликолем равна $16,8 \text{ \AA}$ при любых межслоевых катионах. Большое расстояние между 001 рефлексом слюды и 001 насыщенного смектита ведёт при $pM \gg pS$ к резкому снижению дифракции, и локальный максимум на спектре задаёт значение pM . Интенсивность и форма максимумов зависят от числа сеток H_2O в лабильных промежутках, так как при $R = 0$ расстояние между отражениями 001 слюды (10 \AA) и 001 смектита с 1 H_2O ($12,4 \text{ \AA}$) меньше, чем у 2 H_2O ($14,5 \text{ \AA}$). Локальный минимум фаз с $R = 0$ локализуется между 001 слюды ($10,0 \text{ \AA}$) и 002 смектита с этиленгликолем ($8,4 \text{ \AA}$), рис. 2.

Среди упорядочено смешанослойных фаз структуры с $R = 1$ и $R = 2$ в породах девона не выявлены. Наличие структур с $R = 3$ ожидалось, так как именно эти последовательности должны возникать при внедрении воды по границам наноблоков, тогда положение любого пакета смектита зависит от трёх соседних пакетов слюды. Это создаёт аномальное усиление дифракционного максимума вблизи 10 \AA после насыщения этиленгликолем, так как в структуре с $R = 3$ максимум на разностном спектре локализуется не 002 отражение от смектита с этиленгликолем ($8,4 \text{ \AA}$), а отражение 005 от сверхпериода $46,8 \text{ \AA}$. Сначала эффект обнаружился в скв. 12130 Сармановской площади, где возникло аварийное смятие арматуры на уровне «кыновских глин» после пяти лет закачки воды в пласт D_0 , что объясняется внедрением сеток воды между блоками слюды, которое способно вызывать огромные механические напряжения (Кринари и др. 2001). На рис. 3а даны разностные спектры образца М 130, взятого из зоны смятия колонны по сравнению с аналогом Му 39 вне зоны аварии (рис. 3б). В песчаниках горное давление воспринимают обломочные, а не глинистые частицы, и рост напряжений ведёт к диспергированию пластин слюды. На рис. 3с приведён наложенный спектр обводнённого песчаника, образец Му 44. В обоих случаях происходит рост амплитуды 10 \AA рефлекса после насыщения препарата этиленгликолем.

Установлено, что теоретические разностные спектры иллит-смектита с $R = 0$ и $R = 3$ содержат в интервале $12,5-9,4 \text{ \AA}$ при $pM \geq 0,7$ только два главных экстремума: минимум d_{\min} и максимум d_{\max} . У расчётных разностных спектров структур с $R = 0$, и $0,7 \leq pM \leq 0,9$ оба экстремума по форме относительно симметричны. Но такие спектры никогда не фиксировались на объектах из зон обводнения продуктивных коллекторов девона Татарстана. Их экспериментальные кривые всегда содержат на фоне фазы с $R = 0$ некие локальные максимумы и минимумы. Они отвечают фазам, малым примесям, для которых важна не их концентрация, а сам факт присутствия. Поэтому расчётные разностные спектры могут накладываться

на экспериментальный без учёта их амплитуд, если все спектры зафиксированы в линейной системе координат и предварительно нормированы к единице, как показано на рисунке 4.

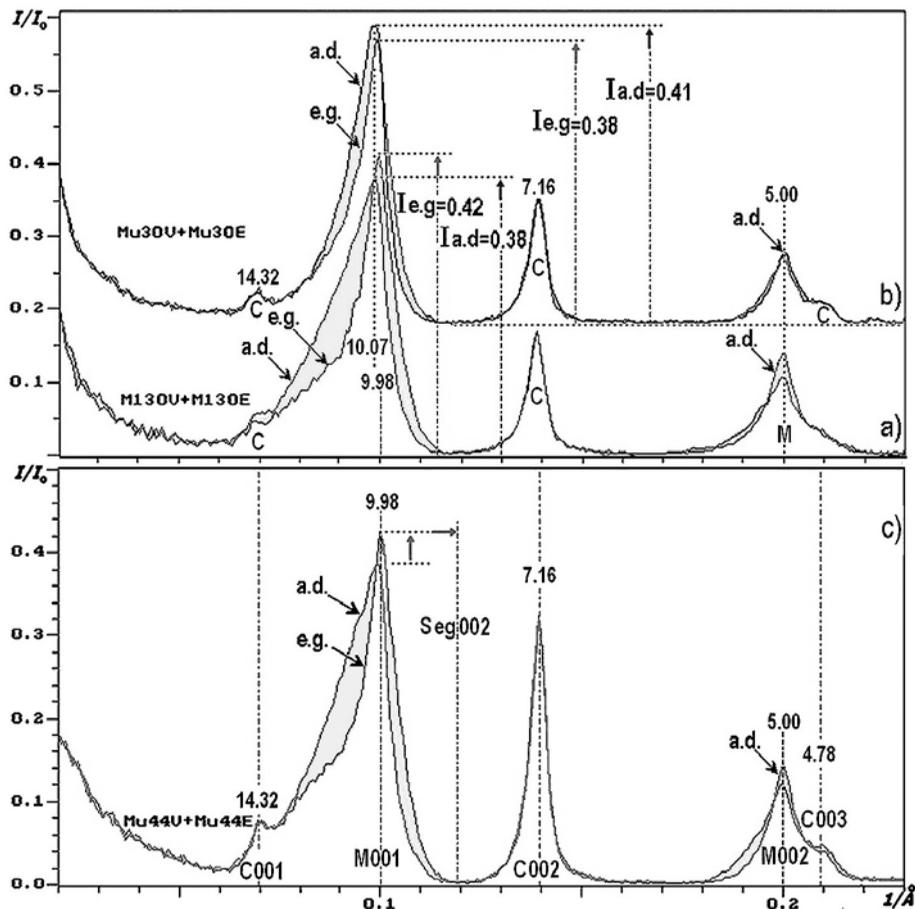


Рис. 3. Эффект усиления 10 Å рефлекса за счёт расщепления частиц вторичной слюды по границам наноблоков с появлением механических напряжений; а) аргиллит из зоны смятия колонны; б) тот же аргиллит вне зоны аварии; в) обводняемый продуктивный песчаник из пласта Д₁.

Критерием выбора спектра модели для каждой фазы является близкое совпадение расчётного положения максимума с локальным максимумом d_{max} на экспериментальной кривой, поскольку диапазон вариаций d_{min} намного меньше, чем у d_{max} , и два локальных минимума могут накладываться, вызывая смещение d_{min} . Чтобы надёжно отличить структуру с 1 H_2O от 2 H_2O

в пакетах смектита при $R = 0$ используется высота Lz , так как у любых теоретических разностных спектров их значение Lz заметно различны. Для структур с $R = 3$ прямая, опущенная на ось абсцисс из точки, отвечающей d_{\min} на зависимости $d_{\min} = f(pM)$, должна пересечь $Lz = f(pM)$ на высоте, отвечающей значению Lz на теоретическом спектре.

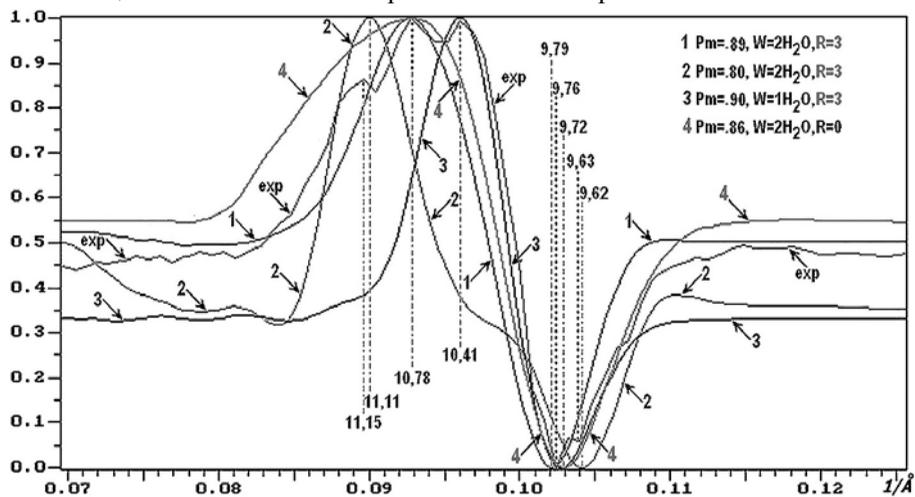


Рис. 4. Разностный спектр фракции ≤ 2 мкм обводняемого коллектора; экспериментальные положения экстремумов в Å – пунктир, экстремумов для расчётных моделей – штрих пунктир.

Если концентрация компоненты смектита (pS) с 1 H_2O больше 35%, а с 2 H_2O больше 60%, на разностном спектре возникает минимум ($d_{\min 1}$), рис. 2, локализованный положениями рефлекса 001 смектита в насыщенном этиленгликолем и воздушно сухом состоянии, которые имеют намного большую структурную амплитуду по отношению к рефлексу 002. Тогда диапазон высот Lz варьирует в широких пределах, но у гомогенных структур с $R = 0$ всегда $Lz \leq 0,6$. Положение этого минимума при $pS > pM$ почти не меняется для структур иллит-смектит с 1 H_2O и близко $16,8 \text{ Å}$. Но у структур с 2 H_2O , оно почти линейно зависит от pS , достигая $17,7 \text{ Å}$ при $pS = 0,45$, позволяя оценить долю лабильных пакетов с 2 H_2O в реальном образце. Обычные 00L спектры дифракции природных объектов не позволяют выявлять структуру фаз с высокой долей компоненты смектита без применения фитинга, так как положение рефлекса $\approx 17 \text{ Å}$ с этиленгликолем сохраняется в широком диапазоне вариаций лабильных и стабильных пакетов, а максимумы в воздушно сухом состоянии плохо разрешены. Общее содержание компонент смектита

можно оценить по значениям ещё двух локальных минимумов на разностных спектрах фаз с $pS > pM$ и не зависящих от числа сеток воды в смектите. Положение первого (d_{min2}) задают отражения 001 слюды и 002 смектита с этиленгликолем, оно почти линейно возрастает к $8,97 \text{ \AA}$ при $pS = 0,5$. Второй (d_{min3}) почти линейно смещается между рефлексами 003 смектита с этиленгликолем и 002 слюды. Максимумы на теоретических разностных спектрах в диапазоне pS 48 – 90% линейно смещаются от $11,45$ до $12,25 \text{ \AA}$ для структур с $1 \text{ H}_2\text{O}$ и от $12,95$ до $14,15 \text{ \AA}$ структур с $2 \text{ H}_2\text{O}$ (рис. 5).

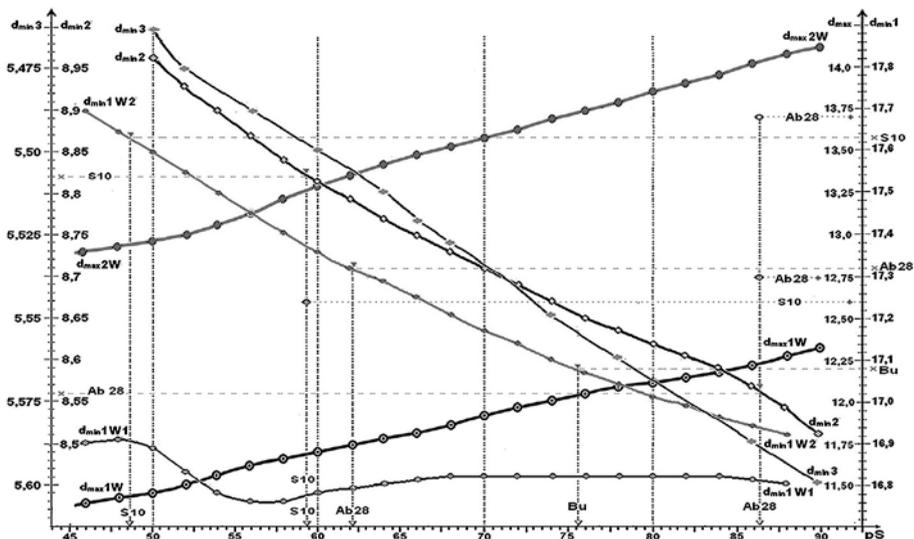


Рис. 5. Зависимости параметров разностных спектров структур фаз с $pS \geq 45\%$ от величины pS .

В главе проанализированы ограничения методов изучения структуры смешанослойных фаз и предложена оригинальная методика определения структурных параметров фаз иллит-смектит, возникающих в виде примесей при обводнении коллекторов нефти. Материал главы обосновывает первое защищаемое положение работы.

4. МЕХАНИЗМЫ И ДИНАМИКА ТРАНСФОРМАЦИИ ВТОРИЧНЫХ СЛЮД В ОБВОДНЯЕМЫХ КОЛЛЕКТОРАХ

Расщепление экстремумов экспериментальных разностных спектров на ряд локальных говорит о наличии в объекте нескольких совокупностей глинистых частиц с физически различными структурами, что можно интерпретировать как результат поэтапной реализации различных механизмов трансформации с различной интенсивностью. Динамику изменения структур фаз иллит-смектит при технологическом обводнении удобно выявлять на

примере коллекторов девона Ромашкинского месторождения. Рассмотрим разрез слабо продуктивных песчаников из горизонта Д_{1А}, образцы Му 41-Му 49. По данным ГИС и появлению фазы с $pS > pM$ обводнён лишь образец Му 47. Для Му 43-Му 46 амплитуда рефлекса $\approx 10 \text{ \AA}$ с гликолем растёт, в отличие от Му41 и Му42, которые расположены дальше от зоны обводнения. В шлифах породы различаются только изменениям их пористости (рис. 6).

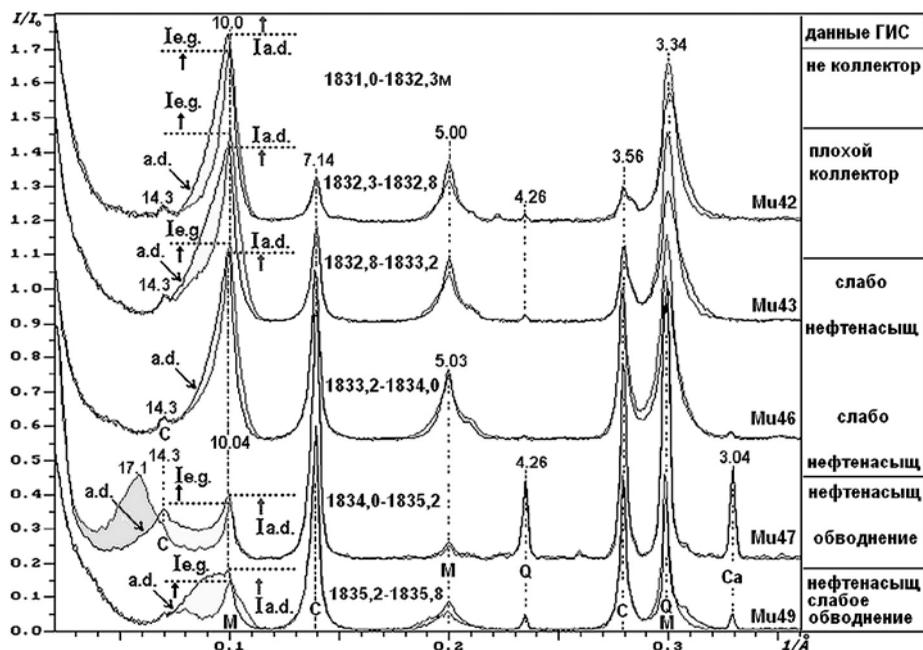


Рис.6. Изменения 00L дифракции по разрезу частично обводнённого пласта.

На рисунке 7 приведены разностные спектры для наиболее типичных образцов этого разреза. Кроме них на рисунке 7а демонстрируется разностный спектр слабо проницаемого водоносного песчаника, который не подвергался внешним воздействиям. На его спектре нет расщепления экстремумов, а завышенная в отношении к экспериментальной высота Lz отражает наличие двух, как и одной сетки H_2O в лабильных пакетах гомогенной фазы с $R = 0$. На разностном спектре образца Му 41 присутствует две неупорядочено смешанослойные фазы с общим минимум: одна с $pM = 0,85$ и $2 H_2O$, другая с $pM = 0,88$ и $1H_2O$ при $R = 0$ (рис. 7b). Образец Му42 тоже содержит две фазы с $R = 0$ и такой, как для Му 41 величиной pM у компоненты $1 H_2O$, но вторая с $2H_2O$ и $pM = 0,89$ имеет

расщепление и максимума, и минимума (рис. 7с). При дальнейшем сближении с зоной обводнения в глинистой фракции фиксируется появление фаз с $R = 3$. На спектре образца Mu 44 (рис. 7d) вполне надёжно выделяются три фазы, две с $R = 3$ при $2H_2O$ и одна с $R = 0$. Спектр образца Mu 46 интерпретируется наложением кривых четырёх разных фаз: две с $R = 3$ и две с $R = 0$, и разным числом сеток H_2O , каждая из них даёт локальные максимумы, а локальные минимумы фаз с $R = 3$ при $pM = 0,88$ с $2 H_2O$ и $pM = 0,97$ с $1 H_2O$ совпадают (рис. 7е).

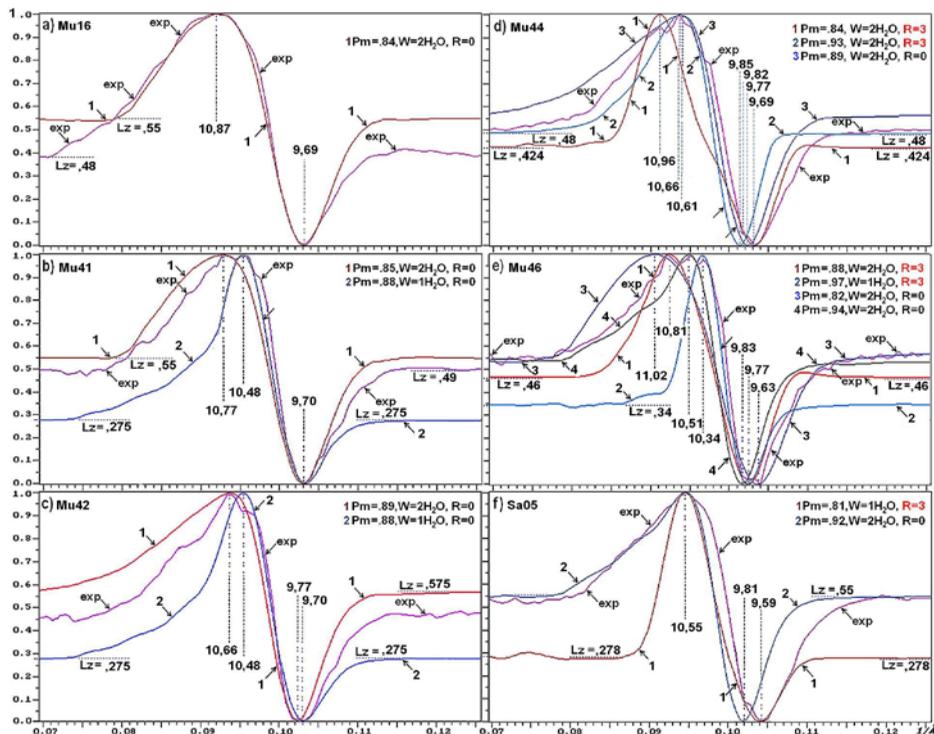


Рис. 7. Характер изменений структуры смешанослойных фаз иллит-сметтит по разрезу обводняемого коллектора. $W = 2H_2O$ и $W = 1H_2O$ – число сеток воды в пакетах сметтита.

Пока объём коллектора не вовлечён в процесс фильтрации, соотношение компонент у фаз иллит-сметтит меняется мало и не выходит за предел значений pM 80-95%. Движение воды в пласте интенсифицирует обратную трансформацию, вызывая появление фаз с более высокой долей компонент сметтита, их деградацию и механическое перемещение вдоль проникаемого

ниже кривой $d_{\max} = f(pM)$ для $R = 3$ с $2 H_2O$, что можно интерпретировать как результат дальнейшей трансформаций блочной структуры слюды. У всех фаз с $R = 3$ прямая, опущенная на ось абсцисс из точки, отвечающей d_{\min} на зависимости $d_{\min} = f(pM)$, действительно пересекает зависимость $Lz = f(pM)$ на высоте, отвечающей значению Lz на выбранном теоретическом спектре.

Таким образом, изменения структуры фаз иллит-смектит возникают намного раньше обнаружения воды стандартными методиками ГИС. Они начинаются с замены состава обменных катионов в лабильных пакетах с Na^{1+} на Ca^{2+} , обладающего более высокой селективностью. Затем начинается разрыв частиц слюды по границам блоков. Появляются структуры с $R = 3$ как с $1H_2O$, так и с $2H_2O$, образование которых требует заметно больших затрат энергии, снижая возможность формирования в гомогенной системе. Факт их совместного присутствия в одном макро-объёме пористой среды доказывает наличие эффекта перколяции (Hunt, Ewing, 2009), когда в ходе двухфазной фильтрации вода и нефть движутся по разобъённым локальным каналам, создавая гетерогенную пористую систему (Кринари и др. 2013).

Продолжение обратной трансформации вторичных слюд с изначально существовавшими смешанослойными фазами иллит-смектит увеличивает долю компоненты смектита вплоть до появления базального рефлекса 001 с $d \geq 17 \text{ \AA}$ при насыщении этиленгликолем. Разностные спектры этих объектов имеют высокую степень разнообразия структур с $R = 0$, включая $pM > pS$. Их максимумы отражают плавное изменение интенсивности в диапазоне от ≈ 14 до $\approx 10,5 \text{ \AA}$, на их фоне фиксируются отдельные локальные максимумы, что говорит о почти непрерывном изменении соотношения компонент в системе.

На рисунке 9 приведены наиболее контрастные разностные спектры обводнённых песчаников. Образец «9а» является объединённой пробой из 18 глинистых фракций интенсивно промытых песчаников пласта D_1 . Использовались цилиндры, по которым определялись ФЕС. Его можно принять за предельный случай дегградации и переноса продуктов реакции при фильтрации, так как разностный спектр представляет плавную кривую, лишённую в интервале $14-8,4 \text{ \AA}$ локальных экстремумов. Доля компоненты смектита с $2H_2O$, найденной по значению $d_{\min 1}$, составляет $\approx 76\%$. Отражения слюды на спектрах его 00L дифракции почти отсутствуют. Другой крайний случай представлен образцом «9б» из скважины-дублёра 3260Д Абдрахмановской площади. Проведённый методами ГИС мониторинг показал, что начало обводнение этого пласта D_{1b2} было за три месяца до взятия керна (Кринари, Храмченков 2009). Разностный спектр образца 16b, кроме плавного спада к малым углам, фиксирует локальные экстремумы, которые соответствуют

самостоятельным структурам. Фаза с $d_{\min} = 9,605 \text{ \AA}$, $d_{\max} = 10,71 \text{ \AA}$ отвечает структуре $R_m \approx 82\%$ и $1 \text{ H}_2\text{O}$ при $R = 0$; фазе с $d_{\min} = 9,715 \text{ \AA}$ и $d_{\max} = 11,05 \text{ \AA}$ отвечает структура $R_m \approx 86\%$ и $2 \text{ H}_2\text{O}$ при $R = 0$. Минимум с $d_{\min} = 8,56 \text{ \AA}$ может создаваться только структурами с $pS > pM$. Содержание компоненты смектита в них, найденное по кривой $d_{\min 2} = f(pS)$ равно 86% . Очевидно, они принадлежат двум фазам с $1 \text{ H}_2\text{O}$, так и $2 \text{ H}_2\text{O}$, создающими локальные максимумы с $d_{\max} = 12,75 \text{ \AA}$ и $13,70 \text{ \AA}$. Доля структуры, где доминирует фаза с $2 \text{ H}_2\text{O}$, найденная по значению $d_{\min 1}$ составляет $\approx 62\%$. Третий образец «16с», отобранный метром ниже уже упоминавшегося образца Sa 05. Он представляет промежуточный случай, где разностный спектр с локальными экстремумами имеет платообразный максимум с наклоном к малым углам. Для фазы с $d_{\min} = 9,73 \text{ \AA}$ и $d_{\max} = 10,51 \text{ \AA}$ преобладает структура с $1 \text{ H}_2\text{O}$ при $R_m \approx 91\%$; другая фаза с $d_{\min} = 9,41 \text{ \AA}$ отвечает структуре с $1 \text{ H}_2\text{O}$ и $R = 0$, при $d_{\max} = 10,95 \text{ \AA}$ и $R_m \approx 71\%$. Экстремумы третьей фазы имеют: $d_{\min} = 8,82 \text{ \AA}$ и $d_{\max} = 12,52 \text{ \AA}$, отвечая, судя по зависимости $d_{\min 2} = f(pS)$, фазе с $pS \approx 60\%$ при доле пакетов с $2 \text{ H}_2\text{O} \approx 49\%$, по значениям $d_{\min 1} = 17,63 \text{ \AA}$ (рис. 5).

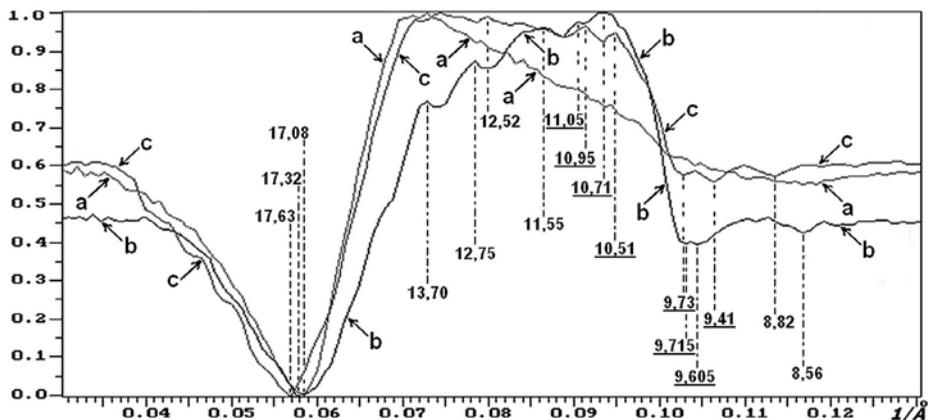


Рис. 9. Контрастные разностные спектры обводнённых песчаников с высоким содержанием компонент смектита; подчеркнуты значения d у фаз с $R_m > 0,7$.

Начиная с таких участков, фиксируемых по данным ГИС как обводнённые, идёт обогащение коллекторов смешанослойными фазами с $R = 0$. В итоге сильно обводнённые зоны пород содержат как перемещённые, так и сохранившиеся на месте продукты обратной трансформации вторичных слюд с широким, почти непрерывным спектром структурных параметров при наличии фаз как с $pM < 0,7$ так и с $pM > 0,7$.

Структуры с $R = 1$ или $R = 2$ обнаружены только в нефтеносной толще Западной Сибири и, за исключением редких находок ректорита, они плохо проявляются на спектрах базальной дифракции, если присутствуют в виде примеси и способны давать заметный вклад в дифракцию только при концентрации компоненты слюды, близкой к идеальной (Šrodoň J., 1984). Но должно наблюдаться усиление амплитуды отражения $\approx 10 \text{ \AA}$ после обработки этиленгликолем, вызванное смещением максимума дифракции к положению сверхпериодного рефлекса 004 фазы с $R = 1$ или 005 фазы с $R = 2$, который много интенсивнее. В нашей статье (Рахматулина, 2013) даны примеры этого эффекта, включая образец с Na ректоритом, где по разностным спектрам удалось выделить ещё три фазы с $R = 1$ и $Pm = 0,78; 0,83; 0,9$ с 1 и 2 H_2O .

Особенности структур смешанослойных иллит-сметитов, возникших при заводнении коллекторов из зоны позднего катагенеза, были исследованы на примере продуктивного пласта АС9 в пределах Восточно-Перевального месторождения (Западная Сибирь), где велось законтурное заводнение. В керне скважин 291 и 311 по данным рентгеновской дифрактометрии установлены участки, отвечающие разной интенсивности процесса. На рисунке 10 приведены их спектры базальной дифракции на воздухе и при насыщении этиленгликолем. Кровля пласта в скважине 311 проходит на 12,5 метра ниже, чем в скважине 291. Глубины отбора керна указаны над спектрами.

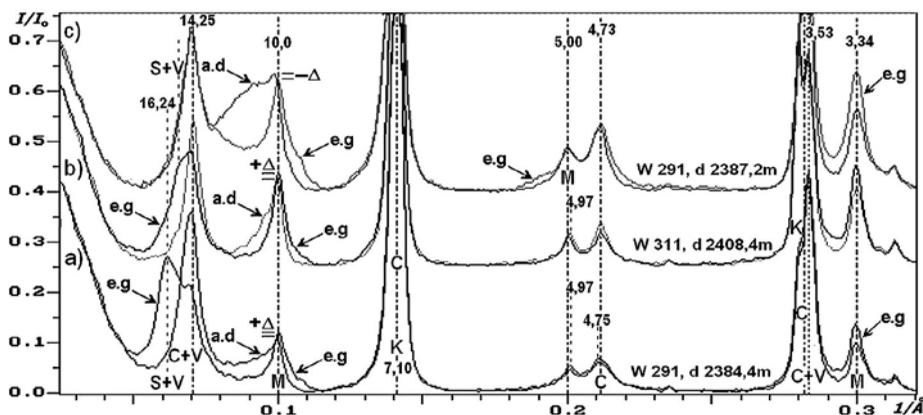


Рис. 10. Спектры базальной дифракции глинистой фракции песчаников пласта АС9, в разной степени обводнения. Восточно-Перевальная площадь. Обозначения: К – каолинит, М – слюда, С + V – смешанослойная фаза хлорит-вермикулит (диоктаэдрический), С – хлорит; + Δ и – Δ отвечают отношению амплитуд 10 \AA рефлекса на воздухе (a.d) и в этиленгликоле (e.g).

Наблюдаются те же закономерности, что и в обводняемых коллекторах девона, но продукты отрицательной трансформации слюд, кроме смектита, содержат здесь и компоненту диоктаэдрического вермикулита, что отражают максимумы 16,2 Å и 14,2 Å. Разностный спектр обр. 10b приведён на рис. 11.

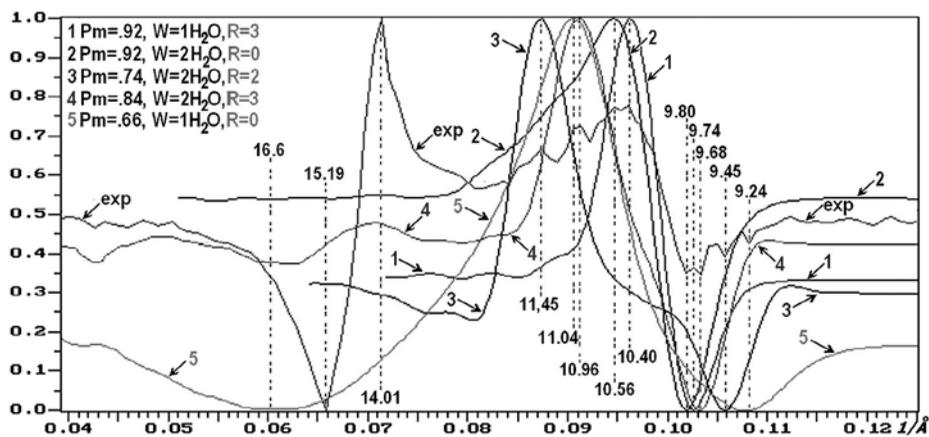


Рис. 11. Разностный спектр образца 311-13, пояснения в тексте.

Как видно из рисунка 11, разностный спектр слабо обводнённого объекта содержит ряд минимумов и максимумов, с понятной природой. Присутствие фаз с $R = 2$ указывает на принадлежность разреза к зоне позднего катагенеза, а появление фаз с $R = 3$ на разрыв частиц слюды по границам блоков. Как и для большинства предыдущих объектов, кроме фаз с $R > 0$, присутствуют или доминируют фазы с $R = 0$. Рост амплитуд 10 Å рефлекса с этиленгликолем не может в таких коллекторах однозначно указать на обводнение, так как аналогичный эффект способно вызвать присутствие фаз с $R = 2$. Но, как видно из сопоставления спектров рис. 10 и рис.11, доминирует вклад от структур с $R = 3$. В итоге для большинства реальных объектов увеличение амплитуды 10 Å рефлекса при насыщении этиленгликолем может служить универсальным критерием наличия процесса технологического обводнения.

Механизмы торможения фильтрации. Физическое описание явлений, вызывающих торможение фильтрации при технологиях закачки, дано в работах Кринари, Храмченкова 2003, 2011. Показано, что падение скорости фильтрации зависит от разбавления раствора и параметров системы крайне нелинейно. Закон Дарси в присутствии наноблоков слюд, несущих высокий заряд поверхности, можно в первом приближении выразить соотношением:

$$V = -\frac{K\nabla P}{\mu} \left(1 - \frac{\alpha}{C^2}\right),$$

где V – скорость фильтрации, K – коэффициент проницаемости, ∇P – градиент давления, μ – вязкость, C – концентрация раствора в пласте; коэффициент α зависит от диэлектрической постоянной жидкости ϵ_0^2 , среднего радиуса пор, пористости, удельной электропроводности, концентрации и потенциала поверхности частиц. При $C = \sqrt{\alpha}$ фильтрация кончается.

На рисунке 12 даны заимствованные из книги Кинари, Храмченкова (2009 г) зависимости процессов от времени, рассчитанные по предложенной модели двухфазной фильтрации в коллекторе с $m = 15\%$: а) концентрации наночастиц слюды, б) соотношения воды и нефти в обводняемом пласте. Видно, что при закачке в пористой среде образуются электроосмотические экраны, сжимающие водный поток по вертикали. Начиная с некоего этапа, поток воды в двумерной модели разделяется на два, сохраняя в центральной части пласта не обводнённый участок, целик. Этот эффект хорошо известен на объектах Ромашкинского месторождения и проявлялся достаточно часто.

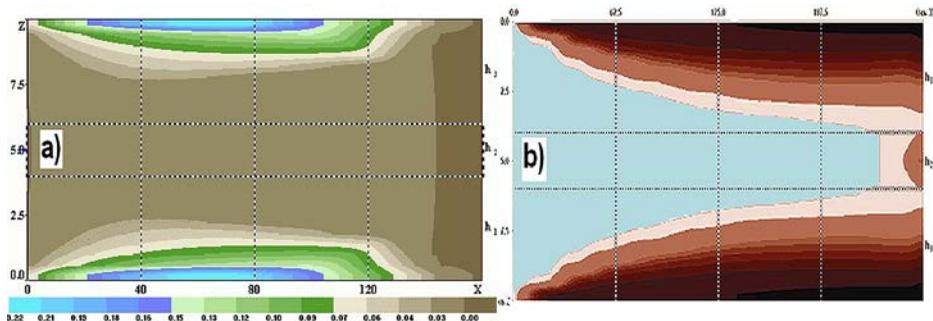


Рис. 12. Проникновение: а) наночастиц слюды, б) опреснённой воды в заводняемый однородный коллектор.

Следовательно, суждение о том, что прорыв воды из нагнетательной скважины в эксплуатационную проходит по более проницаемым участкам, справедливо частично. Прорыв может возникать по любому участку пласта и зависит от ряда параметров, включая и его петрофизическую однородность.

В свете предложенных концепций можно объяснять механизмы, вызывающие не только позитивные, но и негативные последствия от применения различных технологий увеличения извлекаемых запасов нефти. На поздней стадии выработки запасов из высоко обводнённых зон

наибольшее применение имеют методы повышения охвата пласта вытеснением путем блокирования промытых зон некими реагентами. К ним относят закачку гидрофобной эмульсии (ГЭР), волокнисто-дисперсной системы (ВДС), и ряд других. Среди применяемых в последние годы технологий закачки в нагнетательные скважины более эффективной оказалась ВДС на основе древесной муки (патенты RU 2062867 C1, RU 2116439 C1).

Как видно из рисунка 12, снижение фильтрационной способности на переднем фронте потока вод, сжимаемого электроосмотическими экранами, смещает экраны по вертикали, увеличивая тем самым объёмы коллектора, охваченного вытеснением. Поэтому термин «технологии управления потоками» имеет строгий физический смысл. Позитивные эффекты применения таких технологий многочисленны. Но возможен и другой вариант развития процесса. Если уже началось расщепление потока воды в объёме пласта на несколько направлений, то блокирование одного из них любыми реагентами приведёт к растягиванию электроосмотических экранов по другому с общим усилением прорыва вод в эксплуатационную скважину. Их примеров много.

Природу изученных явлений легко объяснит эффективность и других мероприятий при добыче нефти. Воздействие на пласт электрическим полем частично смещает и разрушает «электроосмотические экраны». Периодическая закачка аэрированной воды для подавления пластовой микрофлоры одновременно блокирует и её роль в обратной трансформации слюды, но может вызывать в пласте негативные окислительные процессы. Применение аэросилов, которые имеют противоположный по отношению к слюде заряд поверхности, сразу нейтрализует систему. Закачка попутных вод или солей калия восстанавливает общую солёность и снижает агрессивность пластовой микрофлоры к биокосному разложению всех силикатов. Поэтому сейчас на Ромашкинском месторождении используют воду из добываемого продукта.

В главе проанализированы механизмы обратной трансформации вторичных слюды и их негативные последствия в ходе обводнения. Установлено, что их изменения проявляются гораздо раньше, чем появление воды в пласте по данным ГИС. Материал главы обосновывает второе и третье защищаемые положение работы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При изучении структуры глинистой составляющей пород в системах, где возможна гетерогенность и перемещение продуктов реакции, метод разностных спектров позволяет, оценивать корректность обычных процедур фитинга на реальных объектах. Кроме коллекторов нефти к ним относятся водоносные пласты, слабо консолидированные осадки при реализации в них

явлений фильтрации. Кроме того, анализ разностных спектров позволяет выявить отличия смешанослойных фаз от минералов гомогенной структуры.

Рассмотренные особенности структур смешанослойных фаз характеризуют последовательность стадий обратной трансформации вторичных слюдов при обводнении – от катионного обмена и расщепления экстремумов на разностном спектре, до исчезновения фаз с $R = 3$ и появления в основном смектитового состава глинистой компоненты. Приведённые данные служат экспериментальным обоснованием эффекта перколяции, когда нефть и вода в породе мигрируют по локальным, изолированным друг от друга каналам. С приближением к полностью обводнённой зоне их объём растёт, а количество снижается, что усиливает сепарацию частиц с различной структурой. При фильтрации в такой природной пористой среде перколяционные эффекты усиливают электрокинетическое снижение проницаемости блокированием ряда каналов наночастицами вторичных слюдов. На базе понимания минералогической природы явлений реально разработать методы интерпретации ГИС, позволяющих выявлять самые ранние стадии обводнения коллектора и смещения его границ при выборе оптимальных технологий нефтедобычи на конкретных промысловых объектах.

Список опубликованных работ по теме диссертации

Публикации в изданиях, рекомендуемых ВАК

1. **Рахматулина Ю.Ш.** Выявление начальных стадий обводнения продуктивных коллекторов по изменениям структуры вторичных слюдов / Ю.Ш. Рахматулина, Г.А. Кринари // Георесурсы, 2012. – №2(44). – С. 35–39.
2. Кринари Г.А. Минералогические изменения в коллекторах нефти при их обводнении / Г.А. Кринари, **Ю.Ш. Рахматулина** // Нефтяное хозяйство, 2013. – № 6. – С. 56 – 59. (в базе Scopus).
3. Кринари Г.А. Механизмы обратной трансформации вторичных слюдов по структурным изменениям фаз иллит-смектит / Г.А. Кринари, М.Г. Храмченков, **Ю.Ш. Рахматулина** // Докл. РАН, 2012. – Т. 452. – № 4. – С. 431– 437. (в базе Scopus).
4. **Рахматулина Ю.Ш.** Роль механизмов образования вторичных слюдов на характер структуры фаз иллит-смектит при обводнении коллекторов / Ю.Ш. Рахматулина // Георесурсы, 2013. – №1 (53). – С. 41 – 44.
5. Krinari G.A. Changes in the structures of mixed-layer illite–smectite during flooding of terrigenous oil reservoirs / G.A. Krinari, M.G. Khranchenkov, **Y.S. Rakhmatulina** // Russian Geology and Geophysics, 2014 – V.55. – P. 915 – 928. (в базе Scopus, есть русскоязычный аналог).

Публикации в материалах конференций

6. **Рахматулина Ю.Ш.** Минералогические причины снижения нефтедобычи при закачке пресных вод / Ю.Ш. Рахматулина // *Материалы «IX научно практической конференции 50-лет НГДУ «Джалильнефть».* – Джалиль: Издательство ТатНИПИнефть, 2009. – С.35.

7. **Рахматулина Ю.Ш.** The reverse transformation of secondary micas in smectite: gears and practical applications / Ю.Ш. Рахматулина // *Материалы I международной конференции «Clay, clay minerals and layered materials-CLML 2009».* – Звенигород, 2009. – С.57.

8. **Рахматулина Ю.Ш.** О выявлении структурных изменений в системе иллит-сметтит при техногенном обводнении коллекторов / Ю.Ш. Рахматулина // *Материалы «I Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Геология в развивающемся мире».* – Пермь: ПГПУ, 2010. – С.134.

9. **Рахматулина Ю.Ш.** Стадийность изменений реальных структур глинистых минералов при заводнении продуктивных пластов / Ю.Ш. Рахматулина // *Материалы международной научно-практической конференции «Увеличение нефтеотдачи – приоритетное направление воспроизводства запасов углеводородного сырья».* – Казань: Изд-во «ФЭН», 2011. – С.408.

10. **Рахматулина Ю.Ш.** Минералогические критерии степени обводнённости продуктивных коллекторов девонского горизонта Ромашкинского месторождения / Ю.Ш. Рахматулина // *Материалы «XI молодежной научно-практической конференции ОАО "Татнефть"».* – Азнакаево: Издательство ТатНИПИнефть, 2011. – С.67.

11. **Рахматулина Ю.Ш.** Метод оценки структуры гетерогенных фаз в ходе обратной трансформации вторичных слюд / Ю.Ш. Рахматулина, Г.А. Кринари // *Материалы II Российского рабочего совещания «Глины и глинистые минералы».* – Пущино: ПущГЕНИ, 2012. – С.38 – 39.

12. **Рахматулина Ю.Ш.** Изменения структур смешанослойных фаз иллит-сметтит при обводнении нефтяных пластов / Ю.Ш. Рахматулина, Г.А. Кринари // *Материалы II Российского рабочего совещания «Глины и глинистые минералы».* – Пущино: ПущГЕНИ, 2012. – С.56 – 57.

13. **Рахматулина Ю.Ш.** Exposure of the initial stages of flooding productive reservoirs on changes in the structure of mixed layers phases illite-smectite / Ю.Ш. Рахматулина // *Материалы II международной конференции «Clay, clay minerals and layered materials».* – Санкт-Петербург: СПбГУ, 2013. – С. 129.

14. **Рахматулина Ю.Ш.** Possible ways of phases formation illite-smectite, with $R = 3$ and $R = 1$ in the reservoir / Ю.Ш. Рахматулина, Г.А. Кринари, М.Г. Храменков // *Материалы II международной конференции «Clay, clay minerals and layered materials».* – Санкт-Петербург: СПбГУ, 2013. – С. 125.