

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Д. А. ШАПИРО

О ЗАВИСИМОСТИ ЭДС ДИФФУЗИИ В СКВАЖИНАХ  
ОТ АДсорбционных свойств пород

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 5 II 1951)

Вопрос о диффузионных потенциалах на границах адсорбирующих сред (горных пород) рассматривался В. Н. Дахновым<sup>(3)</sup>, но их количественная теория, насколько нам известно, не разрабатывалась. Некоторые стороны этой проблемы затрагиваются в настоящей работе.

Пусть имеются две соприкасающиеся пористые среды с различными адсорбционными свойствами, насыщенные растворами различной концентрации полностью диссоциированной одно-одновалентной соли. Величина эдс диффузии на границе сред в общем случае не подчиняется закону Нернста. Например, раствор заряжается положительно при соприкосновении с глиной, насыщенной более соленой водой<sup>(2)</sup>.

Это объясняется адсорбцией анионов зернами породы<sup>(3)</sup>, причем согласно Гуи, эквивалентное количество катионов лишь частично входит в состав неподвижного двойного ионного слоя, другая же их часть образует диффузную атмосферу, в значительной степени сохраняя свою подвижность. Таким образом, при возникновении эдс диффузии в ионном обмене участвует больше катионов, чем анионов, что компенсирует большую подвижность последних в случае NaCl. Этот эффект возрастает с уменьшением размера пор.

На поверхности некоторых пород (например, каолина) наблюдается возникновение эдс, совпадающих по знаку с эдс диффузии Нернста, но резко превышающих последние по абсолютной величине<sup>(3)</sup>. Повидимому, здесь внутреннюю обкладку двойного слоя образуют катионы.

Примем в первом приближении, что ионы диффузного слоя обладают полной электрохимической подвижностью и при дальнейшем изложении не будем считать их адсорбированными.

Выделим в пограничном слое элементарный объем  $dS dx$ , достаточно большой по отношению к зернам породы, причем ось  $x$  перпендикулярна границе сред. Сечению с координатой  $x$  приписываем значения  $c$ ,  $p_a$  и  $p_k$  соответственно, молярной концентрации соли и парциальных давлений анионов и катионов, сечению  $x + dx$  — значения  $c + dc$ ,  $p_a + dp_a$ ,  $p_k + dp_k$ . Здесь и далее величины с индексом  $a$  относятся к анионам, с индексом  $k$  — к катионам.

Под действием сил  $-dp_a dS$  и  $-dp_k dS$  через площадку  $dS$  за время  $dt$  проходит  $a_a$  и  $a_k$  ионов, где

$$a_a = -v \frac{dp_a}{dx} dt dS, \quad a_k = -u \frac{dp_k}{dx} dt dS; \quad (1)$$

$v$  и  $u$  — подвижности. При этом между сечениями  $x$  и  $x + dx$  возникает разность потенциалов  $dE$ , под действием которой через  $dS$  за время  $dt$  проходит  $b_a$  и  $b_k$  ионов, где

$$b_a = Fv\mu_a c \frac{dE}{dx} dS dt, \quad b_k = -Fu\mu_k \frac{dE}{dx} dS dt; \quad (2)$$

$\mu_a$  и  $\mu_k$  — отношения числа подвижных ионов к общему числу ионов данного знака.

При установившемся процессе

$$a_a + a_k = b_a + b_k. \quad (3)$$

Пренебрегая взаимодействием ионов, имеем:

$$\frac{pa}{\mu_a c} = \frac{pk}{\mu_k c} = RT. \quad (4)$$

Из (1), (2), (3) и (4) получаем дифференциальное уравнение диффузионного потенциала в адсорбирующей среде при  $T = \text{const}$

$$dE = \frac{RT}{F} \left[ \frac{v\mu_a - u\mu_k}{v\mu_a + u\mu_k} \frac{dc}{c} + \frac{v d\mu_a - u d\mu_k}{v\mu_a + u\mu_k} \right]. \quad (5)$$

Уравнение (5) интегрируется различно в зависимости от вида функций  $\mu(c)$ . В простейшем случае, когда адсорбция ионов каждого знака подчиняется закону Ленгмюра (адсорбция на однородной поверхности), имеем:

$$x_{0a} = \frac{x_a q}{S} = A \frac{b_a c_a}{1 + b_a c_a}, \quad x_{0k} = \frac{x_k q}{S} = A \frac{b_k c_k}{1 + b_k c_k}, \quad (6)$$

где  $x_{0a}$  и  $x_{0k}$  — количества ионов неподвижного слоя, адсорбированных единицей поверхности пор;  $A$  — то же при полном насыщении адсорбента;  $x_a = (1 - \mu_a)c$  и  $x_k = (1 - \mu_k)c$  — количество ионов, адсорбированных из единицы объема раствора;  $S$  — удельная поверхность пор;  $q$  — их водонасыщенность;  $c_a = \mu_a c$  и  $c_k = \mu_k c$  — концентрации подвижных ионов;  $b_a$  и  $b_k$  — коэффициенты адсорбции, зависящие от температуры и минерального состава породы.

Подставляя в (6) значения  $x_a$ ,  $x_k$ ,  $c_a$  и  $c_k$ , положив

$$\frac{AS}{q} = \alpha, \quad \frac{1}{b_a} = \beta_a, \quad \frac{1}{b_k} = \beta_k \quad (7)$$

и решая полученные уравнения относительно  $\mu_a$  и  $\mu_k$ , имеем

$$\mu_a = \frac{c - \beta_a - \alpha + R_a}{2c}, \quad \mu_k = \frac{c - \beta_k - \alpha + R_k}{2c}, \quad (8)$$

где  $R_a = \sqrt{(c - \beta_a - \alpha)^2 + 4c\beta_a}$ ,  $R_k = \sqrt{(c - \beta_k - \alpha)^2 + 4c\beta_k}$ .

Величина  $\alpha$  определяется количеством вещества, адсорбированным из единицы объема раствора при полном насыщении адсорбента.

Основываясь на данных Ленгмюра (5) о величине  $A$  и А. А. Ливневского (4) об  $S$ , можно считать, что порядок величины  $\alpha$  колеблется от  $10^{-6} N$  (грубозернистые пески) до  $1 N$  (глины). Если бы линейный закон адсорбции для высоких степеней разведения экстраполировался на более концентрированные растворы, то при  $c_a = \beta_a$  и  $c_k = \beta_k$  адсорбент достиг бы насыщения ионами данного знака. Отсюда ориентировочно можно считать, что  $\beta_k$  меньше концентрации  $0,1 - 1 N$ , при которой  $\zeta$ -потенциал на поверхности силикатов приближается к нулю (максимальное сжатие диффузной атмосферы катионов), а  $\beta_a$  — меньше концентрации  $0,001 - 0,01 N$ , при которой его абсолютная величина достигает максимума (2) (поверхность адсорбента насыщается анионами).

Подставляя (8) в (5), получим:

$$dE = \frac{RT}{F} \frac{1}{(c - \beta_a - \alpha + R_a)v + (c - \beta_k - \alpha + R_k)u} \left\{ \left( 1 + \frac{c + \beta_a - \alpha}{R_a} \right) v - \right.$$

$$-\left(1 + \frac{c + \beta_k - \alpha}{R_k}\right) u \Big] dc - \left[\left(1 + \frac{c - \beta_a - \alpha}{R_a}\right) v - \left(1 + \frac{c - \beta_k - \alpha}{R_k}\right) u \right] \times \\ \times d\alpha - \left(1 - \frac{c + \beta_a + \alpha}{R_a}\right) v d\beta_a + \left(1 - \frac{c + \beta_k + \alpha}{R_k}\right) u d\beta_k \Big\}. \quad (9)$$

При отсутствии адсорбции ( $\alpha = 0$ ), а также в случае весьма минерализованных вод ( $c \gg \alpha$ ,  $\beta_a$ ,  $\beta_k$ ) (9) преобразуется в уравнение Нерста.

При интегрировании (9) введем два упрощающих предположения. Поскольку адсорбция ионов в большинстве пород обусловлена содержанием в них глинистых примесей, примем, что  $\beta_a$  и  $\beta_k = \text{const}$ . Будем считать также, что в первом приближении концентрация раствора на границе двух сред равна его концентрации в более проницаемой среде. Тогда, например, на границе глины и проницаемой породы изменение  $\alpha$  совершается при постоянном  $c = c_n$ , а изменение  $c$  — при постоянной  $\alpha = \alpha_2$ . Здесь и далее величины с индексами  $z$ ,  $n$  и  $o$  относятся, соответственно, к глине, проницаемой породе и буровому раствору.

Пусть скважина проходит через проницаемый пласт, залегающий в глинистой толще. Интегрируя (9), получим:

$$E_{oz} = \int_{c_2}^{c_o} \frac{\partial E}{\partial c} (c, \alpha_2) dc + \int_{\alpha_2}^{\alpha_o} \frac{\partial E}{\partial \alpha} (c_o, \alpha) d\alpha, \\ E_{nz} = \int_{c_2}^{c_n} \frac{\partial E}{\partial c} (c, \alpha_2) dc + \int_{\alpha_2}^{\alpha_n} \frac{\partial E}{\partial \alpha} (c_n, \alpha) d\alpha, \quad (10) \\ E_{on} = \int_{c_n}^{c_o} \frac{\partial E}{\partial c} (c, \alpha_n) dc + \int_{\alpha_n}^{\alpha_o} \frac{\partial E}{\partial \alpha} (c_o, \alpha) d\alpha,$$

где  $E_{oz}$ ,  $E_{nz}$ ,  $E_{on}$  — эдс диффузии на поверхностях раздела, соответственно, глина — скважина, глина — проницаемая порода, проницаемая порода — скважина.

Согласно А. М. Альпину и С. М. Шейнману (1), для достаточно мощного проницаемого горизонта имеем:

$$E_{PS} = E_{nz} + E_{on} - E_{oz} = \int_{c_n}^{c_o} \left[ \frac{\partial E}{\partial c} (c, \alpha_n) - \frac{\partial E}{\partial c} (c, \alpha_2) \right] dc - \\ - \int_{\alpha_2}^{\alpha_n} \left[ \frac{\partial E}{\partial \alpha} (c_o, \alpha) - \frac{\partial E}{\partial \alpha} (c_n, \alpha) \right] d\alpha, \quad (11)$$

где  $E_{PS}$  — амплитуда аномалии  $PS$ . Положив

$$E_c(c, \alpha) = \int_{c_\gamma}^c \frac{\partial E}{\partial c} (c, \alpha) dc, \quad E_\alpha(c, \alpha) = \int_0^\alpha \frac{\partial E}{\partial \alpha} (c, \alpha) d\alpha, \\ E(c, \alpha) = E_c(c, \alpha) - E_\alpha(c, \alpha), \quad (12)$$

где  $c_\gamma = \text{const}$  — произвольно выбранная концентрация, получим:

$$E_{PS} = E(c_o, \alpha_n) - E(c_n, \alpha_n) - E(c_o, \alpha_2) + E(c_n, \alpha_2). \quad (13)$$

Кривые  $E_c = f(c)$  при  $\alpha = \text{const}$  и  $E_\alpha = f(\alpha)$  при  $c = \text{const}$  получены графическим интегрированием соответствующих членов уравнения (9). Это позволяет построить графики  $E_\alpha = f(c)$  и  $E = f(c)$  при  $\alpha = \text{const}$ .

На рис. 1 приведены примерные графики функций  $E = f(c)$  для NaCl при различных  $\alpha$ .

При  $\beta_k < \beta_\alpha$  кривые  $E = f(c)$  располагаются ниже прямой с шифром  $\alpha = 0$ .

Величина  $E(c_1, \alpha_1)$  характеризуется эдс на границе раствора ( $c = c_1, \alpha = 0$ ) и породы ( $c = c_\gamma, \alpha = \alpha_1$ ) или в лабораторных условиях — разность потенциалов на гранях образца породы с  $\alpha = \alpha_1$ , соприкасающегося с двумя растворами кон-

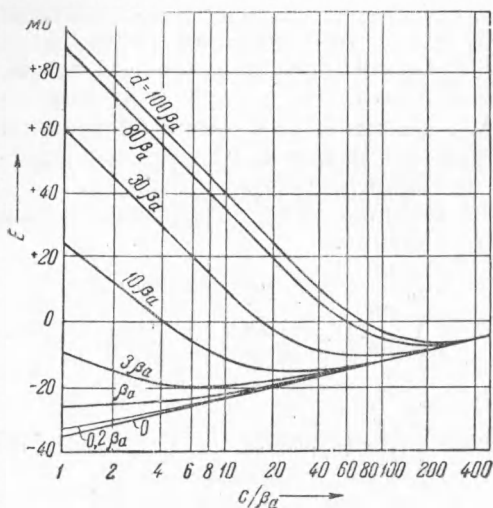


Рис. 1. Графики функций  $E = f(c)$  для NaCl при  $18^\circ$  ( $\beta_k = 100 \beta_\alpha$ ;  $c_\gamma = 1000 \beta_\alpha$ )

вой согласуется с теоретической (до  $0,001 N$ ).

Из (13), (7) и рис. 1 следует:

1. Для возникновения аномалии диффузионной  $PS$  необходимо различие в соленостях пластовых вод и бурового раствора и величинах  $\alpha$  соседних пластов; амплитуда аномалии не зависит от минерализации вод в глинах и  $\alpha$  бурового раствора.

2. Амплитуда аномалии  $PS$  в общем случае не является линейной функцией логарифма концентраций; линейность нарушается при концентрациях, близких к  $\alpha$ , одного из пластов.

3. Для NaCl при  $18^\circ$   $0 < \frac{dE_{PS}}{d \lg c} < 69,4$  мв.

4. Амплитуда аномалии  $PS$  падает с уменьшением размера пор проницаемой породы (обусловленным, главным образом, наличием в ней глинистых примесей) и с увеличением ее газо- и нефтенасыщенности; влияние последней слабо сказывается в крупнозернистых, а также в олеофильных породах.

5. Амплитуда резко падает, если минерализации пластовых вод и бурового раствора превышают  $\alpha$  глин.

Эти выводы согласуются с практикой кароттажа  $PS$  (3).

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

Поступило  
11 I 1951

- <sup>1</sup> А. М. Альпин и С. М. Шейнман, Бюлл. нефт. геофиз., в. 3 (1936).  
<sup>2</sup> В. Н. Дахнов, Кароттаж, М.—Л., 1941. <sup>3</sup> В. Н. Дахнов, Промысловая геофизика, М.—Л., 1947. <sup>4</sup> А. А. Линевский, Глинистые растворы в бурении, Баку, 1940. <sup>5</sup> П. П. Песков, Физико-химические основы коллоидной науки, М.—Л., 1934.