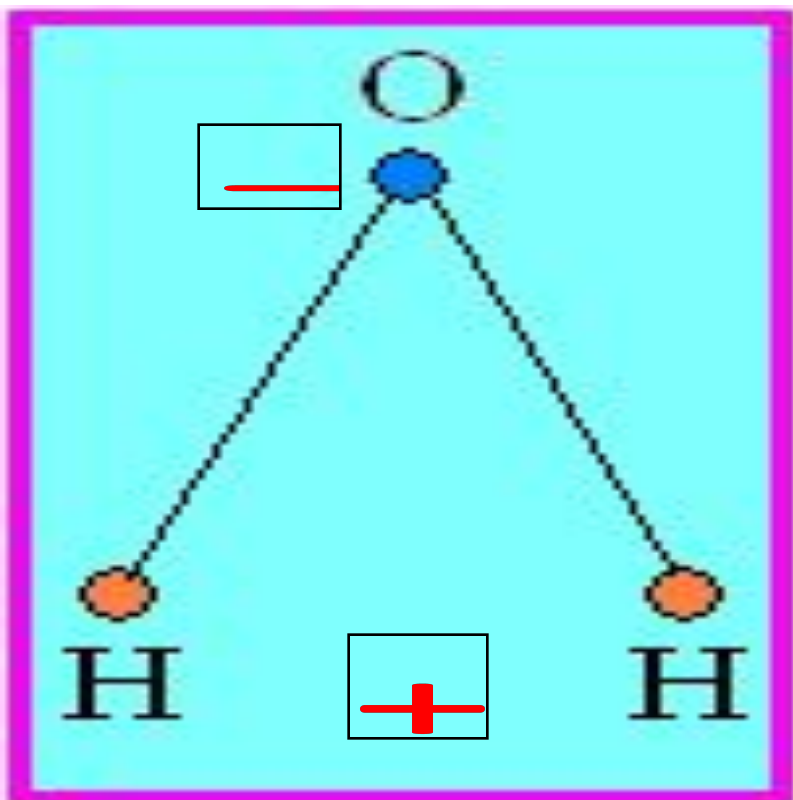


**Теоретические основы метода
потенциалов
самопроизвольной
поляризации - ПС**

ПС. Структура и свойства свободной, чистой воды. (1 нм = 10^{-9} м)



Ядра образуют треугольник, в основании которого находятся два протона (H), а в вершине — ядро атома кислорода (O). Межъядерное расстояние O-H близко к 0,1 нм, расстояние между ядрами атомов водорода равно примерно 0,15 нм. В результате смещения электронов (образующих связи O-H) к атому кислорода **молекула воды превращается в диполь**, на одной стороне которого **положительный заряд водорода**, на другой стороне — **отрицательно заряженный атом кислорода**.

ПС. Структура и свойства свободной, чистой воды.

Диссоциированные молекулы. (1 моль = $6.022 \cdot 10^{23}$ молекул)

В воде, помимо **ассоциированных** и мономерных молекул, присутствует небольшое количество **ионов водорода H^+ и гидроксид-ионов OH^-** .

При температуре $18^\circ C$ количество диссоциированных молекул воды составляет $0,78 \cdot 10^{-7}$ моль/л, а **ионное произведение**, характеризующее диссоциацию молекул воды на ионы, равно $6,16 \cdot 10^{-15}$.

С повышением температуры степень диссоциации возрастает. При $25^\circ C$ ионное произведение оказывается равным $1,04 \cdot 10^{-14}$, при $50^\circ C$ - $5,66 \cdot 10^{-14}$, а при $100^\circ C$ - $5,82 \cdot 10^{-13}$.

При температуре $1000^\circ C$ и давлении 100 Кбар количество диссоциированных молекул воды составляет 10^{-1} моль/л.

ПС. Структура и свойства свободной, чистой воды. Физические свойства.

Вода обладает измеримой **электрической проводимостью**.

Давление оказывает ограничивающее воздействие на тепловое движение молекул воды и тем самым увеличивает ее **вязкость**. При повышении температуры вязкость уменьшается.

Диэлектрическая проницаемость с повышением температуры уменьшается.

Вода характеризуется высоким **поверхностным натяжением**.

Вода характеризуется высокой способностью **смачивания**.

ПС. Структура и свойства свободной воды в присутствии ионов.

Кристаллы соли, в узлах решеток которых находятся ионы, попадая в воду, диссоциируют. Ионы притягивают к себе полярные молекулы воды. К положительным ионам (Na^+ , K^+ и др.) молекулы воды притягиваются своими отрицательными полюсами (OH^-), а к хлорид-ионам – положительными (H^+). Молекулы воды с такой же силой притягивают к себе ионы солей. Притянутые молекулы воды испытывают толчки со стороны других молекул воды, находящихся в движении. Эти воздействия, вместе с колебательными движениями ионов в кристалле, приводят к отделению ионов от кристалла и переходу их в раствор. В результате, образуются не свободные ионы, а соединения ионов с молекулами воды. Происходит гидратация ионов.

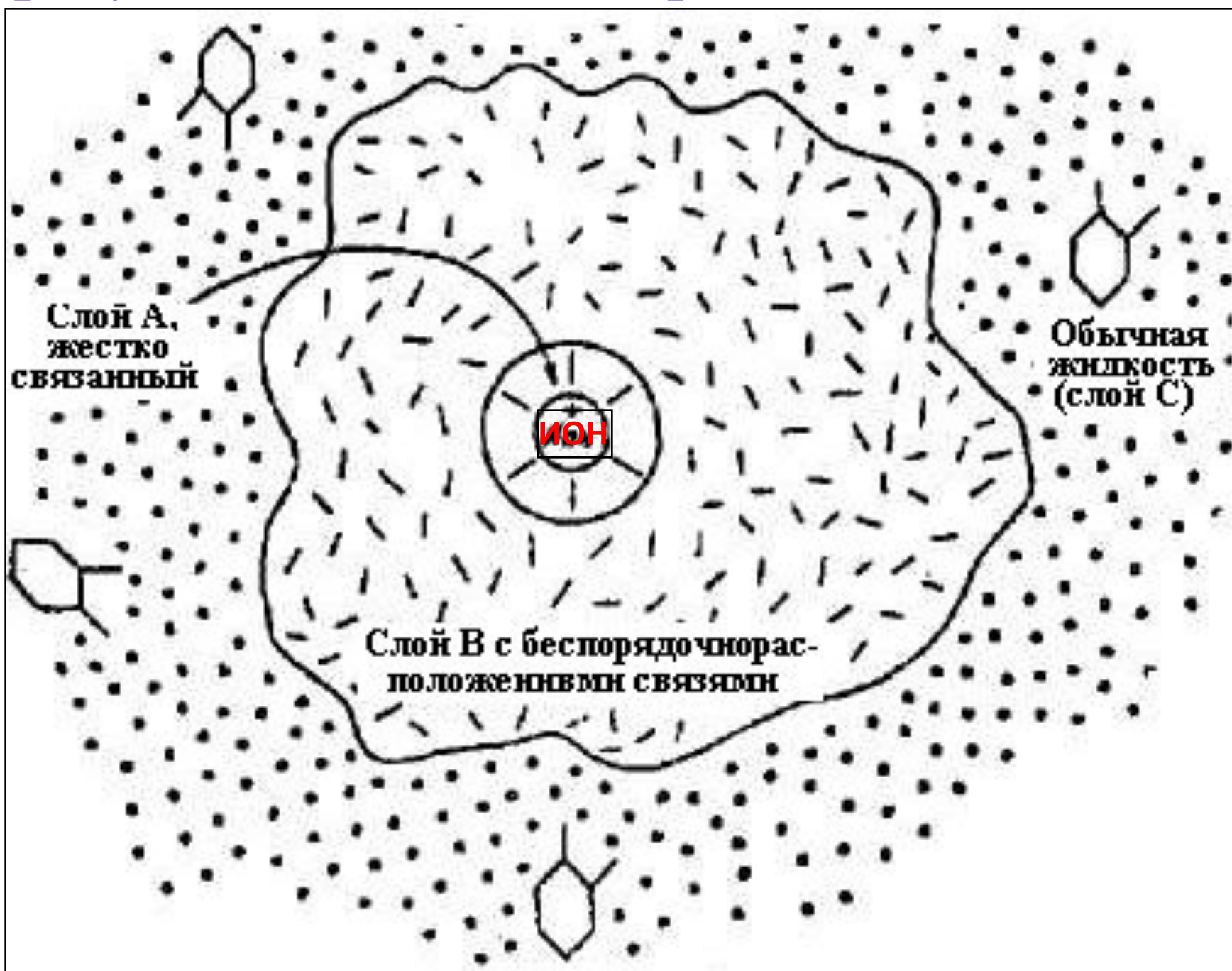
ПС. Структура и свойства свободной воды в присутствии ионов.

Ионы солей K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Br^- , I^- . придают **большую подвижность молекулам воды.**

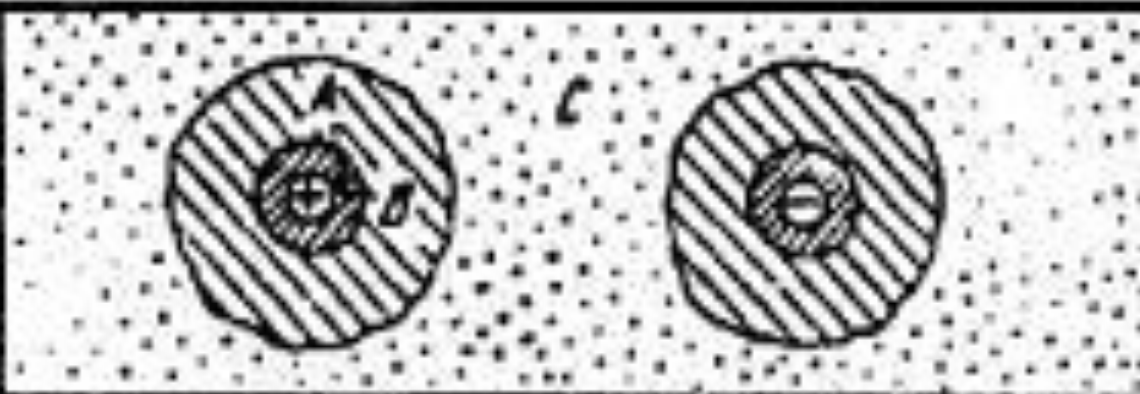

Ионы солей с большей плотностью заряда Be^{2+} , Al^{2+} , F^- . **снижают подвижность молекул воды.**

Текучесть воды, величина обратная ее вязкости, зависит от плотности заряда ионов солей. Чем выше плотность заряда, тем меньше текучесть по отношению к чистой воде. При наличии анионов OH^- и SO_4^{2-} текучесть воды снижается. Упорядочивающее воздействие анионов OH^- и SO_4^{2-} компенсируют разупорядочивающее влияние катионов Rb^+ , K^+ и др., и растворы с участием этих анионов обладают меньшей текучестью.

ПС. Структура и свойства свободной воды в присутствии ионов. Гидратные оболочки иона.



ПС. Структура и свойства свободной воды в присутствии ионов. Гидратные оболочки при различных концентрациях.

<p>Разбавленное состояние</p>	 The diagram shows two separate hydration shells. The left shell is centered on a positive ion (+) and the right shell is centered on a negative ion (-). Each shell consists of a central ion surrounded by a layer of water molecules, represented by small circles with a '+' or '-' sign. The background is filled with a sparse distribution of small dots representing free water molecules.
<p>Критическое состояние</p>	 The diagram shows two hydration shells that are beginning to overlap. The positive ion (+) and negative ion (-) are closer together than in the dilute state. The water molecules in the shells are starting to interact with each other. The background is filled with a denser distribution of small dots.
<p>Квазиупорядоченное состояние</p>	 The diagram shows overlapping hydration shells that have formed a quasi-ordered network. The positive ion (+) and negative ion (-) are very close, and their hydration shells have merged. The water molecules in the shells are now arranged in a more regular, interconnected pattern. The background is filled with a very dense distribution of small dots.

ПС. Структура и свойства свободной воды в присутствии ионов. Изменение потенциальных барьеров.

$$\tau_i / \tau = e^{\Delta E_i / RT}$$

τ — среднее время, в течение которого молекула воды, находящаяся в окружении только молекул воды, пребывает в положении равновесия;




τ_i — среднее время пребывания молекулы воды в ближайшем к иону положении равновесия;

ΔE_i — величина, характеризующая изменение под действием ионов потенциальных барьеров

(характеристика ближней гидратации ионов).

*

ПС. Структура и свойства свободной воды в присутствии ионов. Характеристики ближней гидратации.

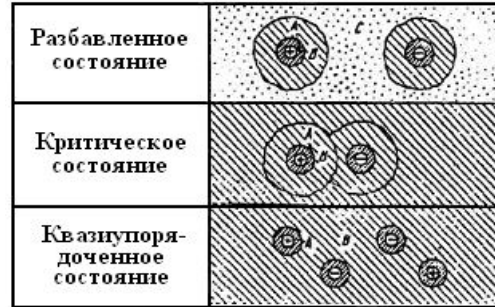
Разбавленное состояние	
Критическое состояние	
Квазупорядоченное состояние	

$$\tau_i / \tau = e^{\Delta E_i / RT}$$

$\Delta E_i > 0$ ($\tau_i / \tau > 1$) - случай эффективного связывания ионами ближайших молекул воды. Происходит ослабление трансляционного движения ближайших молекул воды, и они становятся менее подвижными, чем в чистой воде. Это явление называется положительной гидратацией. Для его возникновения необходимо присутствие в растворе ионов с большой плотностью зарядов, типа Li^+ , F^- .

$\Delta E_i < 0$ ($\tau_i / \tau < 1$) - молекулы воды вблизи ионов становятся более подвижными. Они обмениваются вокруг ионов чаще, чем если бы этих ионов не было. Это явление отрицательной гидратации. Оно возникает при наличии в растворе ионов большого размера и с малым зарядом типа K^+ , Cs^+ , Br^- , J^- .

ПС. Структура и свойства свободной воды в присутствии ионов.



$$\tau_1/\tau_2 = e^{\Delta E_i/RT}$$

Характеристика ближней гидратации ΔE_i для некоторых ионов при температуре раствора 21.5°C

Li^+	Na^+	K^+	Cs^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}	La^{3+}
+0,56	+0,1	-0,36	-0,31	+0,8	+0,28	+0,34	+0,02	+2,13
NH_4^+	F^-	Cl^-	Br^-	J^-	NO_3^-	Cl_4^-	SO_4^{2-}	
-0,35	+0,2	-0,21	-0,39	-0,24	-0,44	-0,47	+0,15	

ПС. Структура и свойства связанной чистой воды. Активные центры глинистых частиц.

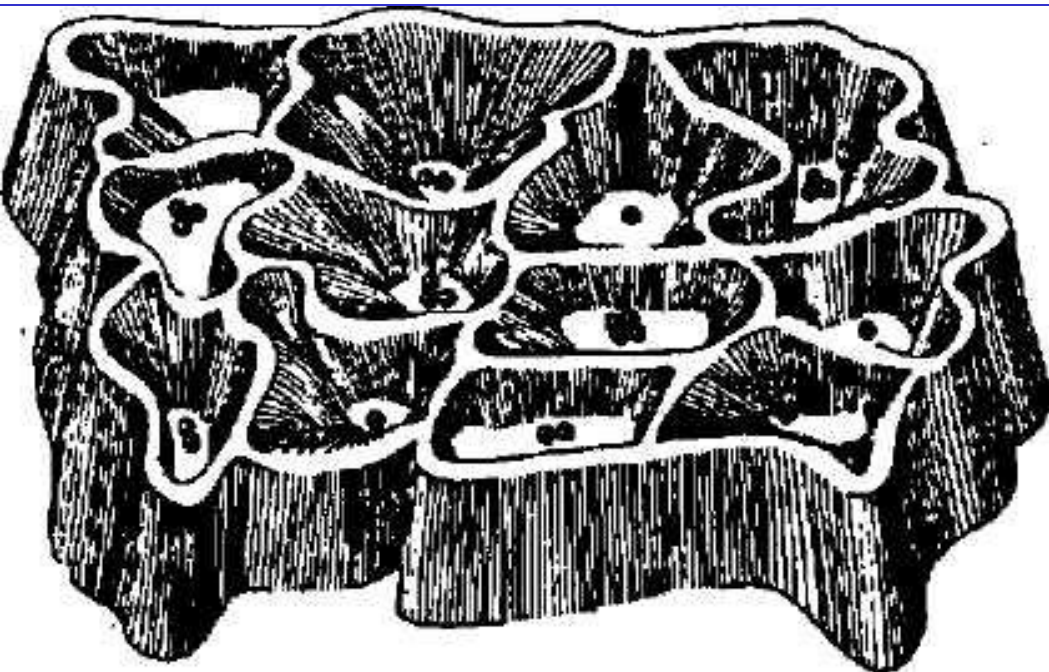


Схема энергетического рельефа поверхности адсорбции.

Диаметр ячеек $3,3 \text{ \AA}$ (ангстрем), высота $2,4 \text{ \AA}$. Поэтому в ячейку может попасть только одна молекула воды.

$$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м.}$$

Размер молекулы воды = $0,2 \text{ нм}$ или 2 \AA .

1. Водородная связь между адсорбированными молекулами воды и **активными центрами** глинистых частиц на их гидроксильной поверхности.

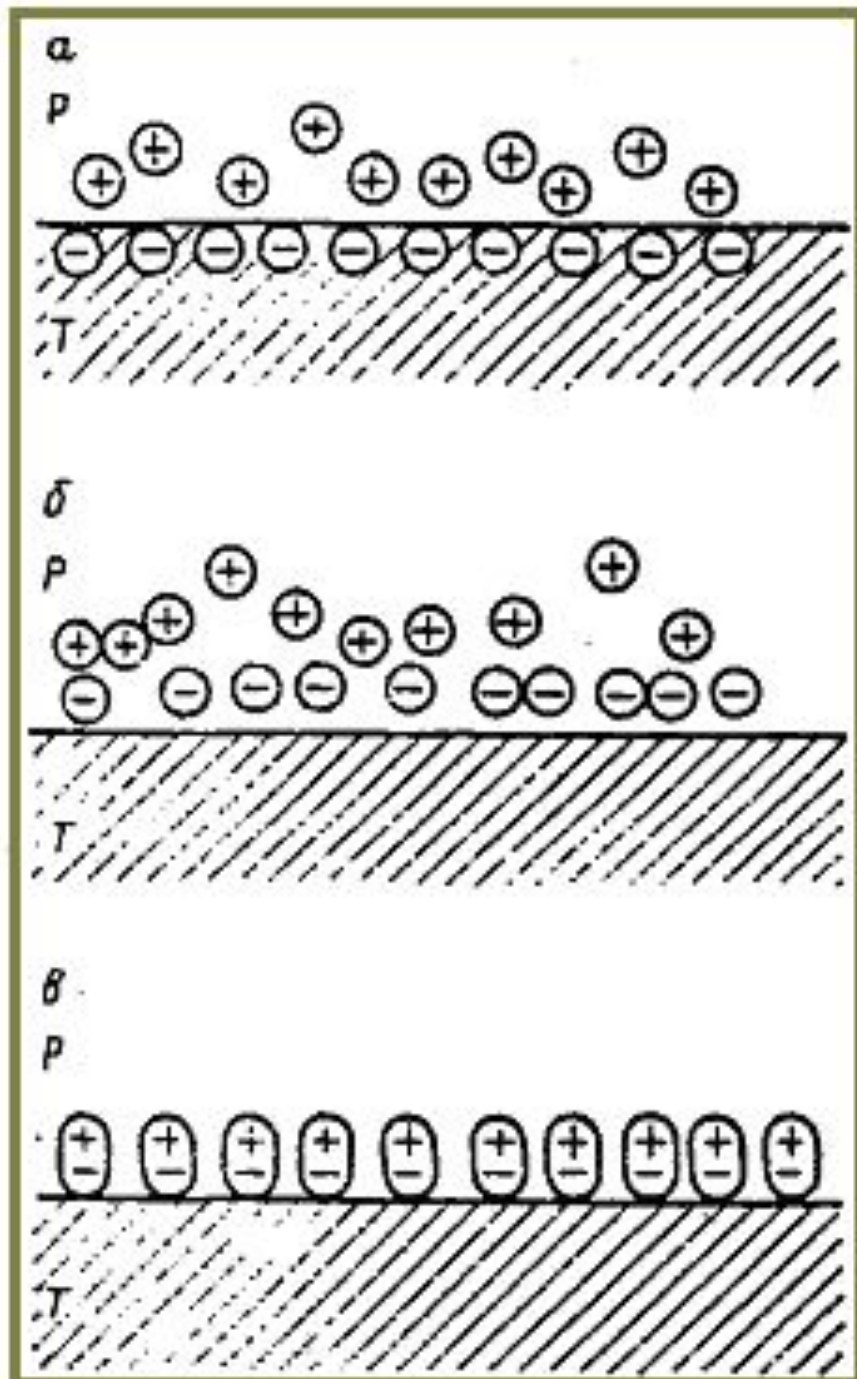
2. Вода, адсорбированная на **сколах кристаллов** глинистых частиц, связана более прочно, чем вода, удерживаемая активными центрами на гранях.

3. Адсорбция молекул воды **координационно ненасыщенными атомами кислорода** поверхности глинистых минералов.

**ПС. Структура и свойства связанной чистой воды.
Ориентационный вид слоя связанной воды.**

4. Адсорбция на **заряженной поверхности**. Кристаллическая решетка глинистых минералов содержит избыточные электроны. Плоскую поверхность глинистых частиц можно рассматривать как отрицательно заряженную пластину конденсатора.

ПС. Структура и свойства связанной воды в присутствии ионов.



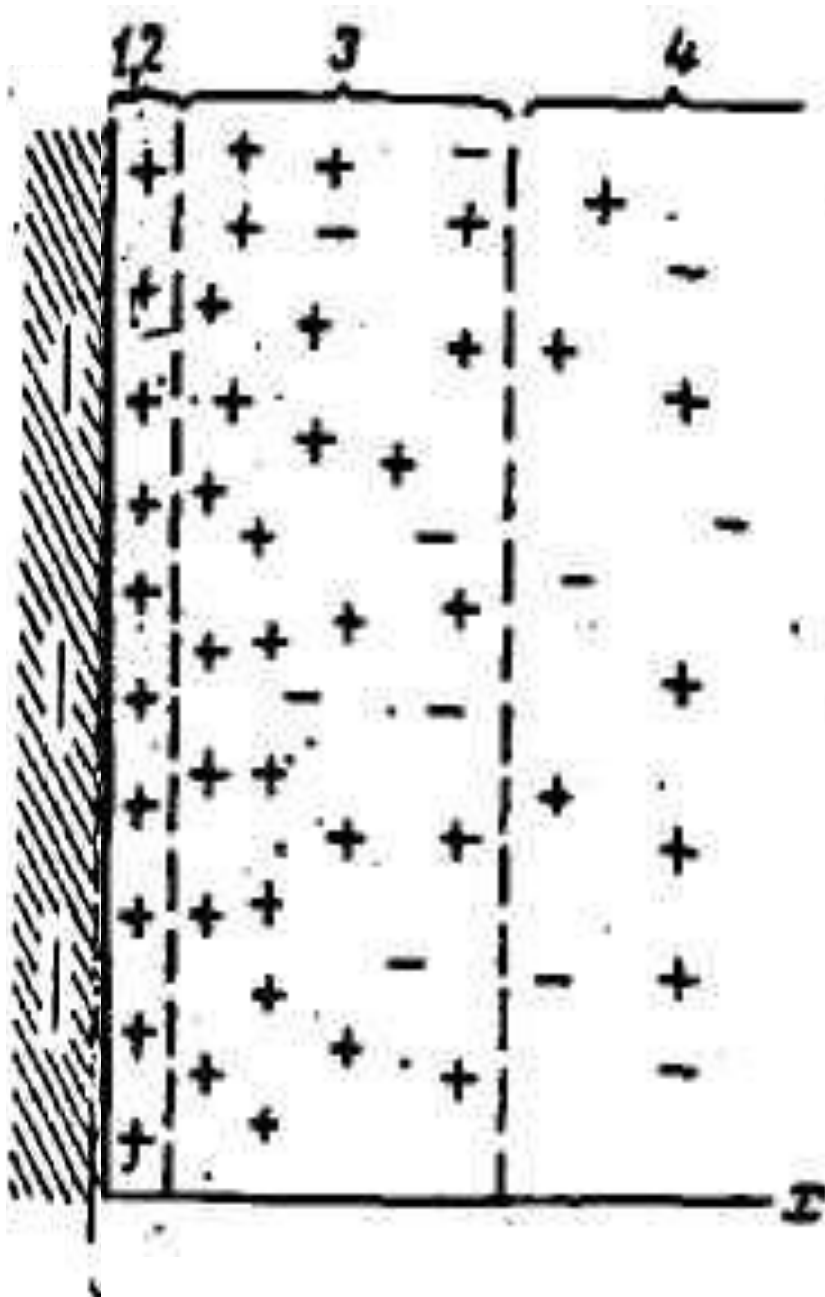
Строение **ионного** (а), **адсорбционного** (б) и **ориентационного** (в) видов двойного электрического слоя (ДЭС): р — раствор; т — твердая фаза

В ионном виде внутренняя обкладка состоит из слоя ионов, находящихся в твердой фазе.

В адсорбционном виде ионы внутренней обкладки находятся в электролите.

Ориентационный вид ДЭС формируется из дипольных молекул воды.

ПС. Двойной электрический слой (по О.Штерну).



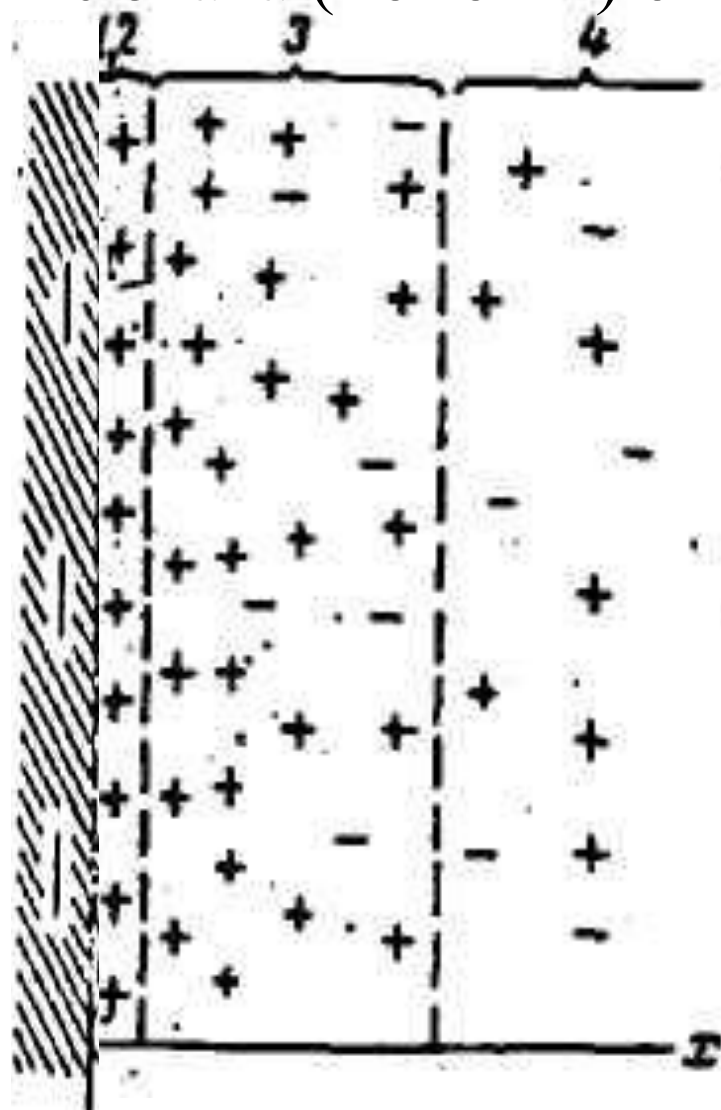
1,2,3 – ДЭС; 1, 2 – слой Штерна; 3 – диффузный слой; 4 – свободный раствор

Ионы, входящие в состав твердой фазы, образуют как бы внутреннюю обкладку конденсатора с некоторой плотностью заряда σ_0 .

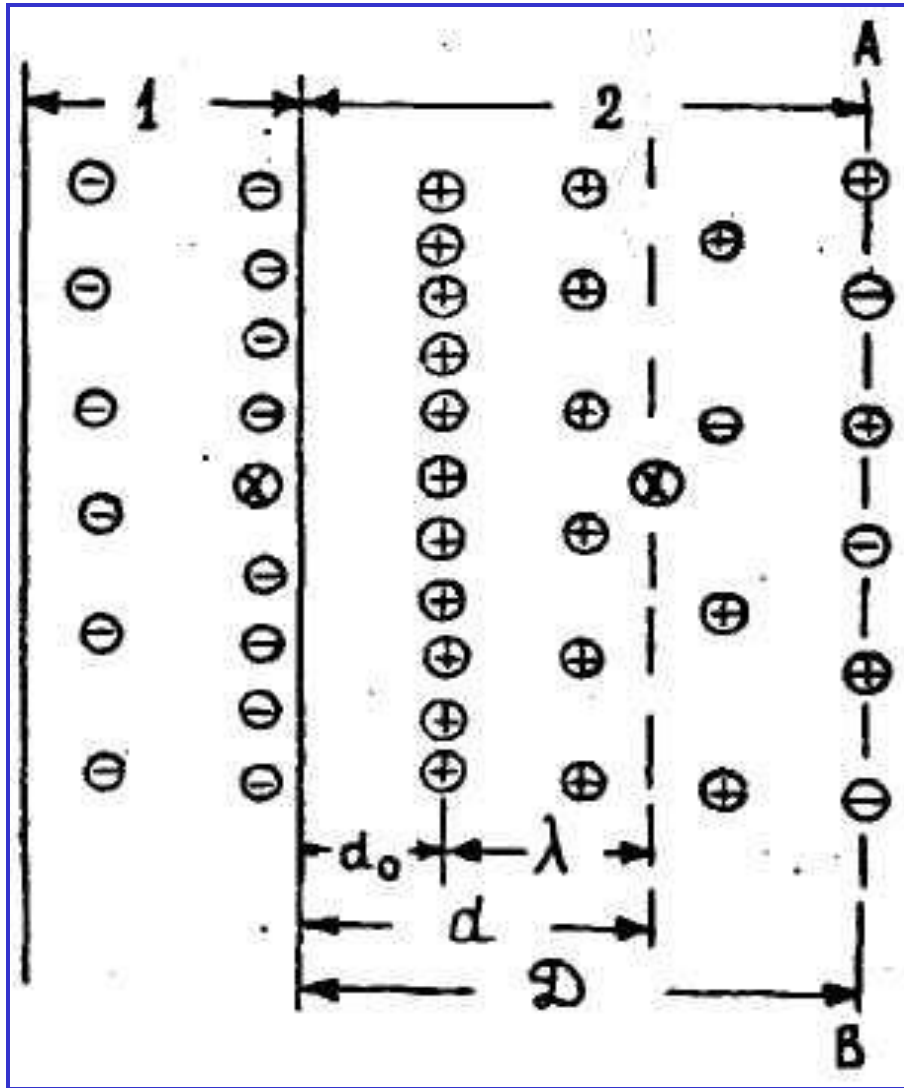
Величина σ_0 в среднем составляет $5 \cdot 10^{-8}$ мг-экв/см², чему соответствует $3 \cdot 10^{13}$ адсорбционных центров в 1 см² поверхности.

ПС. Двойной электрический слой.

Ионы, находящиеся в растворе вблизи заряженной поверхности, расслаиваются. Ионы, имеющие противоположный знак заряда (**противоионы**), притягиваются к твердой поверхности. А ионы того же знака (**коионы**) отталкиваются от нее.



ПС. ДЭС. Толщина диффузного слоя. $1 \text{ мкм} = 10^{-6} \text{ м}$



⊗ - центры тяжести ионов;
1 – твердое тело;
2 – электролит;

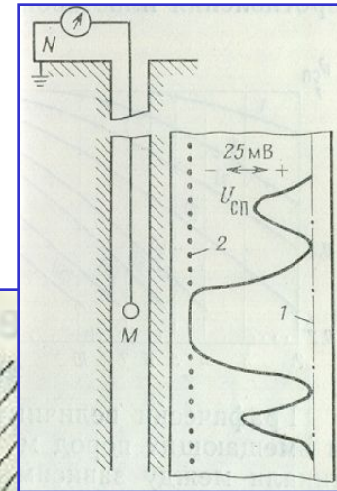
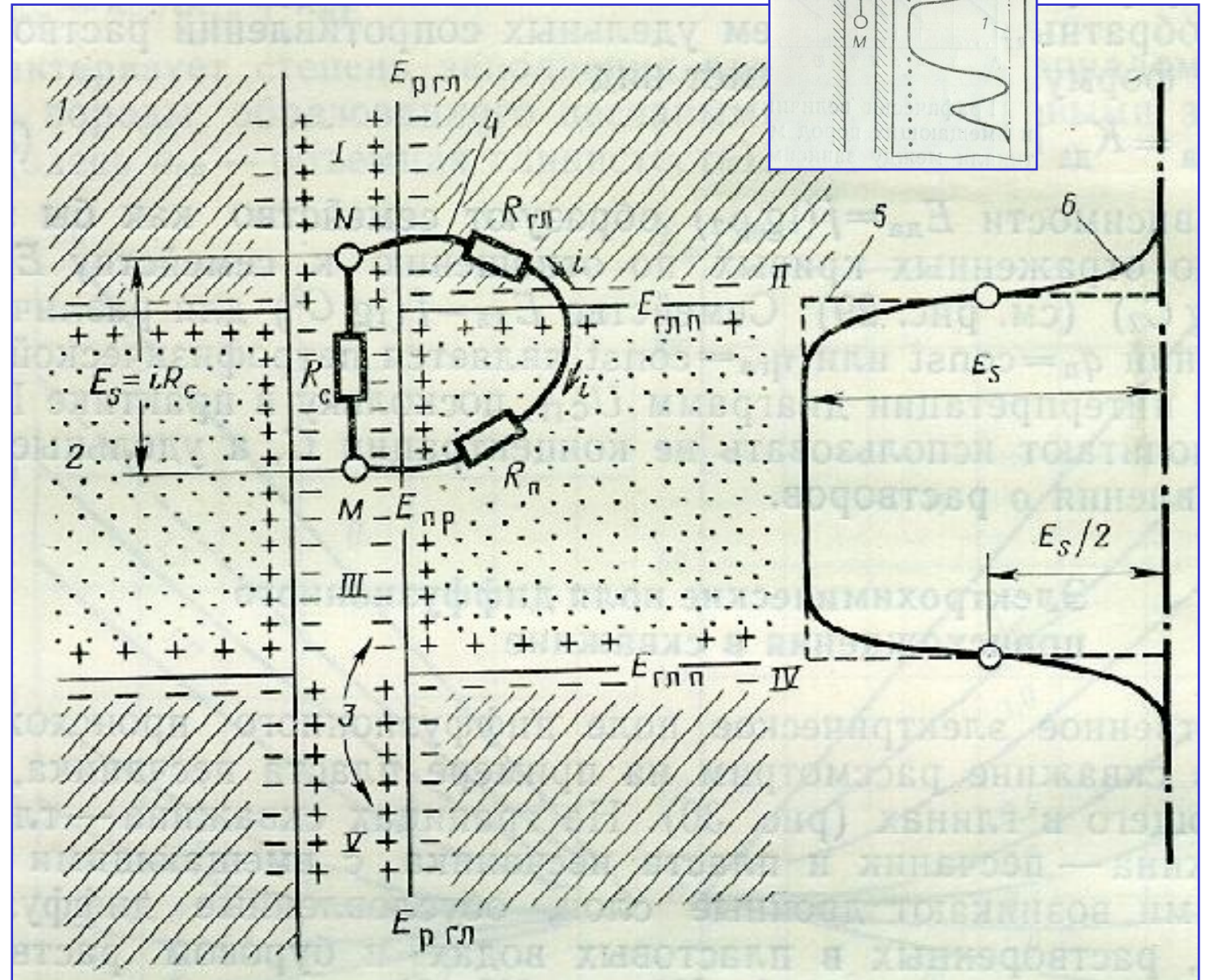
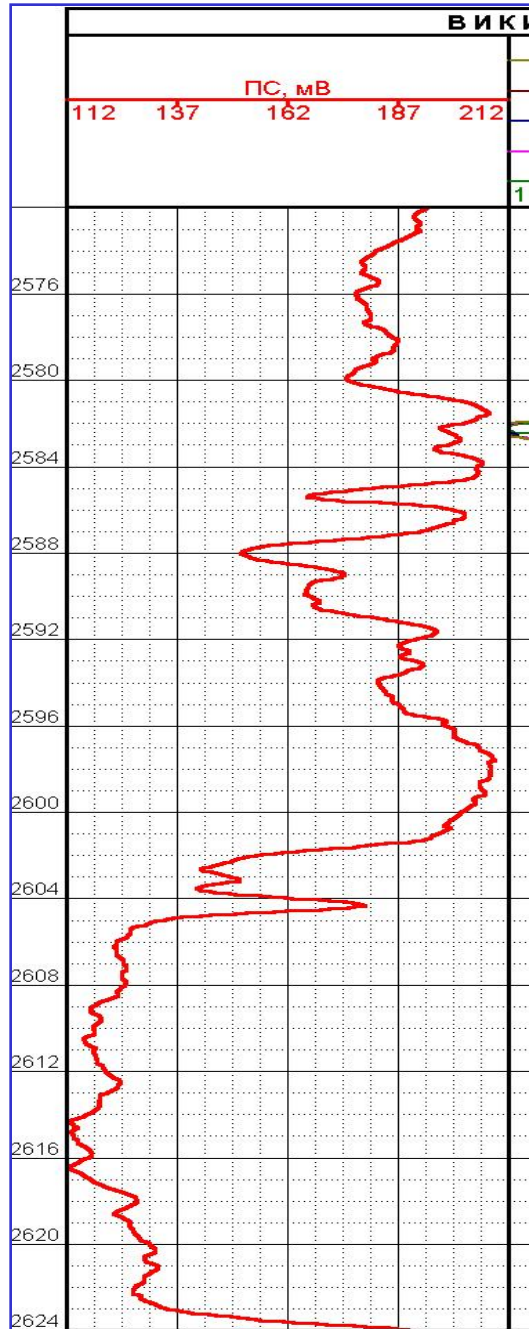
Толщиной диффузного слоя (d) это расстояние между центрами тяжести зарядов потенциалопределяющего и диффузного слоя

$$d = \frac{1}{2F} \cdot \sqrt{\frac{\varepsilon \cdot RT}{\pi \cdot C_0 (z_1 + z_2)}}$$

где R – газовая постоянная, F – постоянная Фарадея, T — температура в градусах Кельвина;

ε - диэлектрическая проницаемость в относительных единицах;
 C_0 — концентрация раствора в моль/см³; Z_1 и Z_2 - валентности ионов.

ПС. Двойные электрические слои и возникновение потенциалов ПС в скважине.



ПС. Двойной электрический слой и природа потенциалов ПС

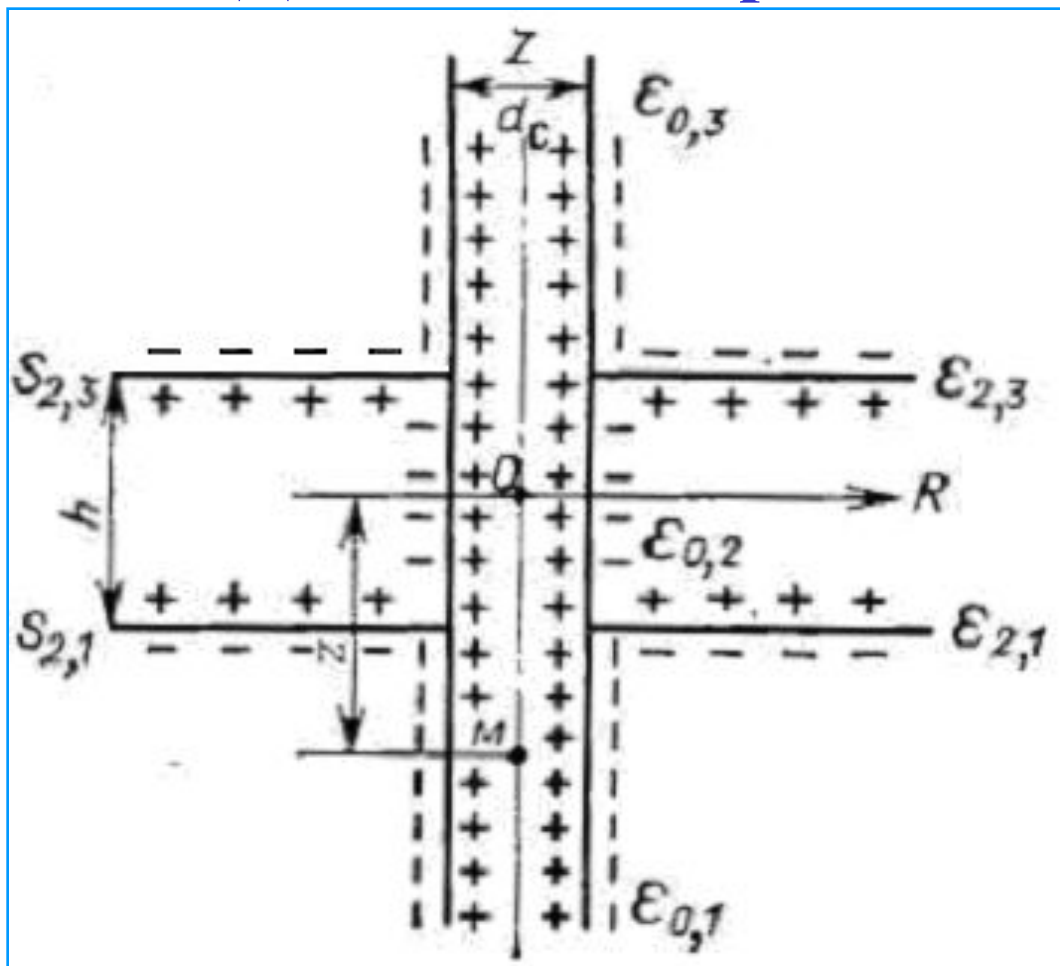


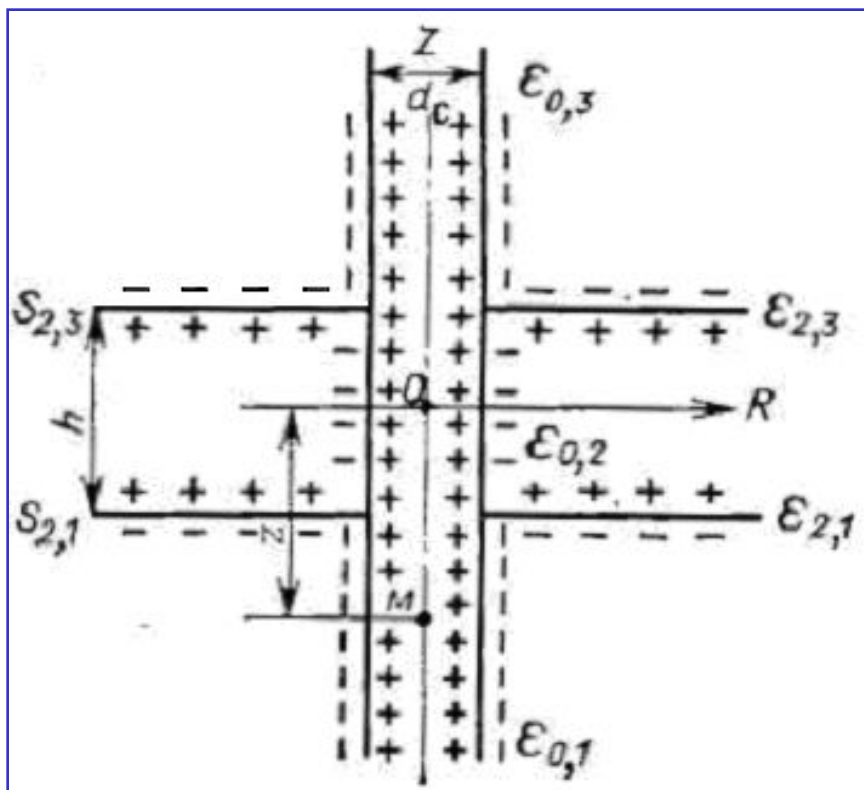
Схема двойных электрических слоев для расчета поля ПС

В **однородной** среде потенциал двойного слоя характеризуется телесным углом видимости слоя из точки M , в которой определяется потенциал, и разностью потенциалов ϵ_{ij} между обкладками двойных слоев.

$$U_{\text{ПС}} = \frac{2z + h}{\sqrt{(2z + h)^2 + d_c^2}} \cdot \frac{\epsilon_{2,3} - \epsilon_{0,3} + \epsilon_{0,2}}{2} - \frac{2z - h}{\sqrt{(2z - h)^2 + d_c^2}} \cdot \frac{\epsilon_{2,1} - \epsilon_{0,1} + \epsilon_{0,2}}{2} + \frac{\epsilon_{0,3} + \epsilon_{0,1}}{2}$$

z — расстояние точки M от середины пласта; h — мощность пласта; d_c — диаметр скважины; э.д.с. (ϵ_{ij}) слоев указана на рисунке.

ПС. Двойной электрический слой и природа потенциалов ПС



В **неоднородной** среде потенциал ПС снижается в зависимости от отношения $\rho_{\text{п}}$ к $\rho_{\text{с}}$. При $\rho_{\text{вм}} = \rho_{\text{с}}$

$$U_{\text{пс}} = \frac{\epsilon_{\text{с}}}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{K_1(m) \sin(mz) dm}{1 + (\rho_{\text{п}} / \rho_{\text{с}} - 1) \cdot m K_0(m) \cdot J(m)} + \frac{\epsilon_{0,1} + \epsilon_{0,2}}{2},$$

где m — переменная представления потенциала по методу Фурье; $K_0(m)$, $K_1(m)$, $J(m)$ — функции Бесселя.

*

ПС. Двойной электрический слой и природа потенциалов ПС

На **контакте двух разных растворов** возникает э.д.с, называемая диффузионным потенциалом и определяемая формулой Нернста

$$E_{cn} = \frac{U - V}{U + V} \cdot \frac{2.3RT}{hF} \cdot \lg \frac{C_1}{C_2} = K_{cn} \lg \frac{C_1}{C_2} = K_{cn} \lg \frac{\rho_2}{\rho_1},$$

где U и V – подвижности катионов и анионов; T – температура по Кельвину; R – газовая постоянная; F – число Фарадея; h – валентность ионов; C_1 и C_2 – концентрации, соответственно, более и менее концентрированного растворов;

K_{cn} – коэффициент диффузионного потенциала контакта растворов; ρ_1 и ρ_2 – удельные сопротивления растворов.

ПС. Диффузионно-адсорбционный потенциал

Токи ПС **диффузионно-адсорбционного** происхождения возникают в скважинах при наличии двух предпосылок:

- 1) присутствию контакта различных по литологическим особенностям (глинистости) пород;
- 2) разнице в минерализации пластовой воды и бурового раствора.

Электродвижущая сила ПС диффузионного происхождения определяется формулой

$$U_{cn} = K_{cn} \lg (\rho_{\phi} / \rho_{в}),$$

где K_{cn} — коэффициент диффузионного ПС; ρ_{ϕ} — удельное сопротивление фильтрата бурового раствора; $\rho_{в}$ — удельное сопротивление пластовой воды.

ПС. Фильтрационный потенциал

На поверхностях капилляров горной породы присутствует двойной электрический слой. При **фильтрации** происходит **движение ионов внешней части двойного слоя** и возникает потенциал фильтрации

$$E_{\phi} = A \rho_c \Delta P / \eta,$$

где A — коэффициент фильтрационного потенциала;
 ρ_c и η — удельное сопротивление и вязкость фильтрующейся жидкости; ΔP — избыточное давление при продавливании.