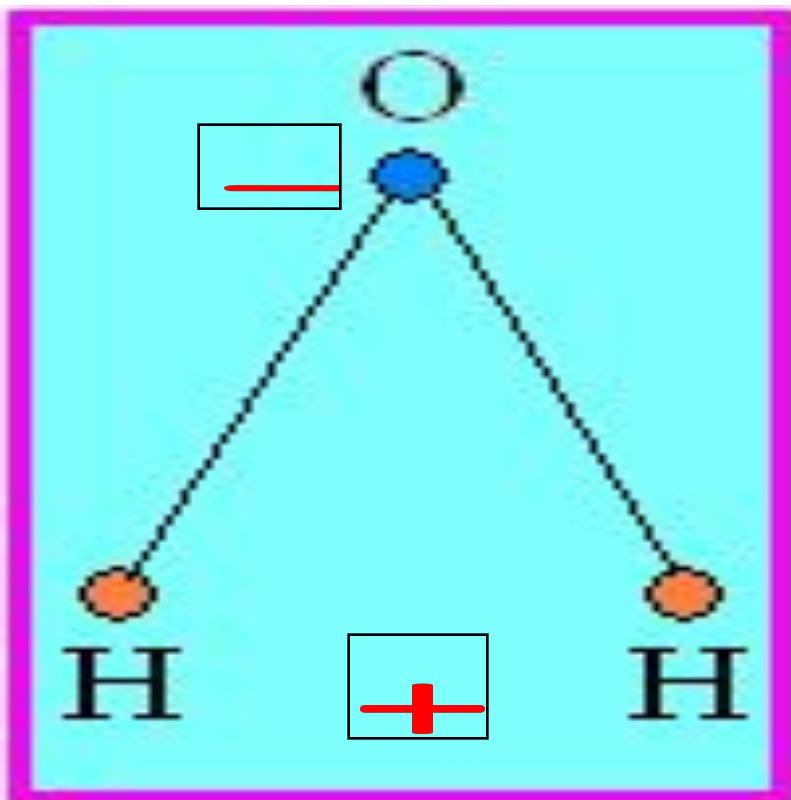


**Теоретические основы метода  
потенциалов  
самопроизвольной  
поляризации - ПС**

**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 ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и др.) молекулы воды притягиваются своими отрицательными полюсами ( $\text{OH}^-$ ), а к хлорид-ионам – положительными ( $\text{H}^+$ ). 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.

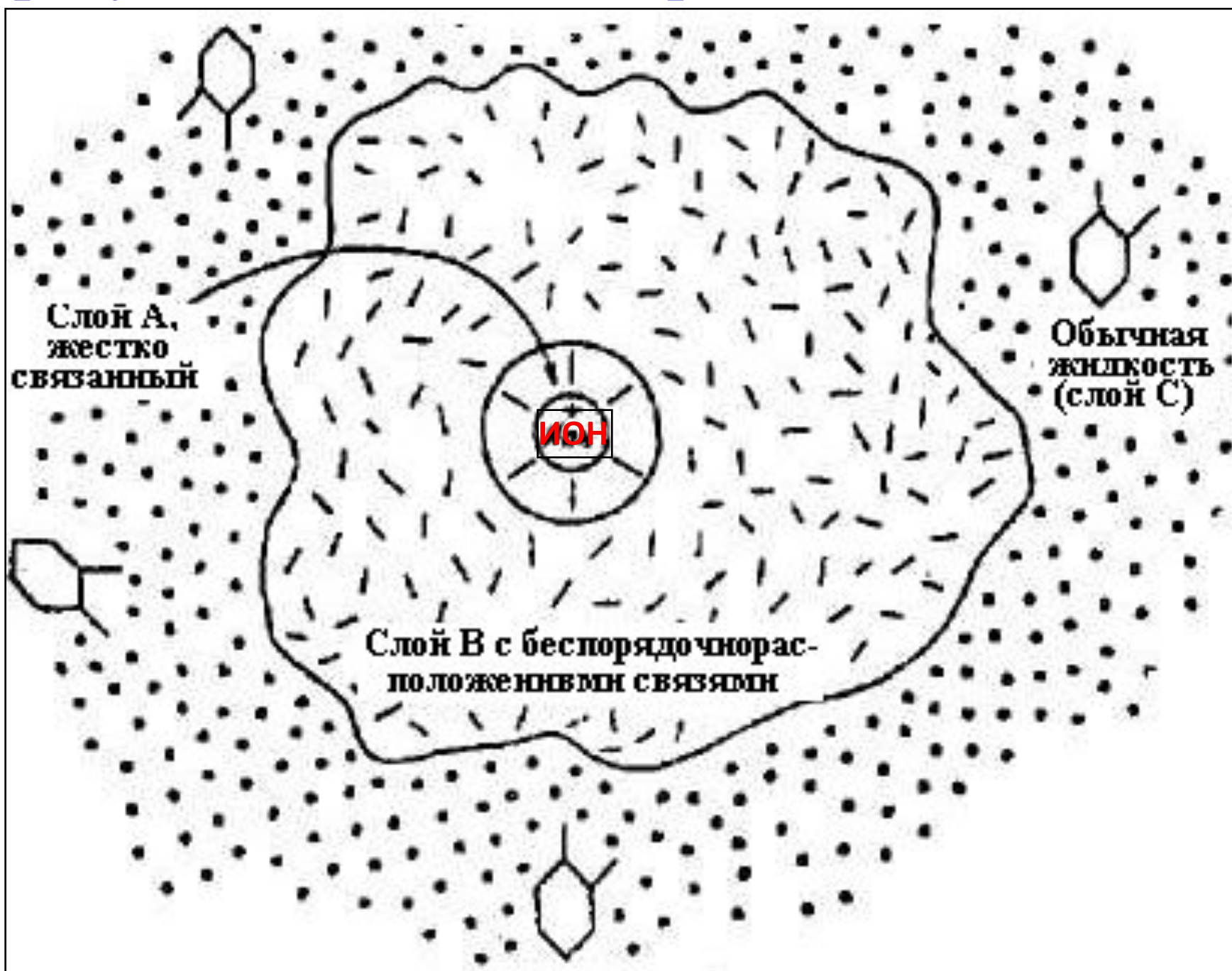
## **ПС. Структура и свойства свободной воды в присутствии ионов.**

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.**

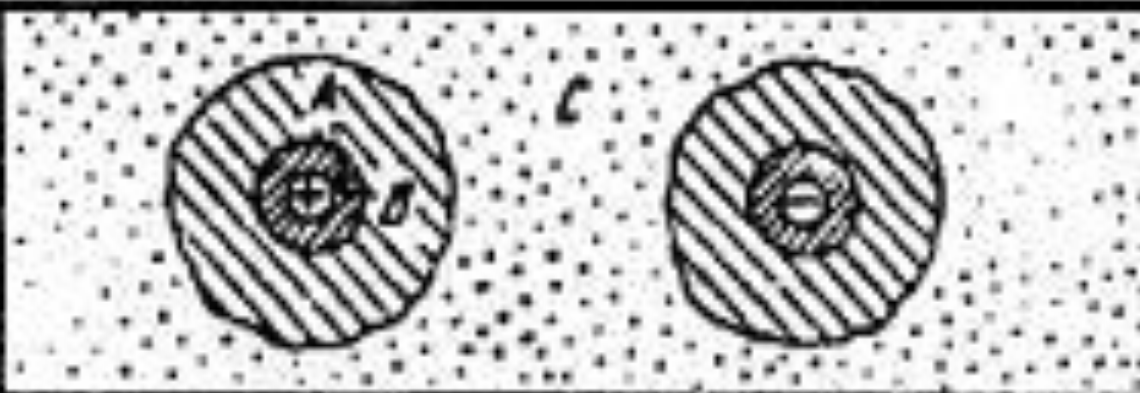


**Текучесть воды, величина обратная ее вязкости, зависит от плотности заряда ионов солей. Чем выше плотность заряда, тем меньше текучесть по отношению к чистой воде.** При наличии анионов  $OH^-$  и  $SO_4^{2-}$  текучесть воды снижается. Упорядочивающее воздействие анионов  $OH^-$  и  $SO_4^{2-}$  компенсируют 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>	
<p>Критическое состояние</p>	
<p>Квазиупорядоченное состояние</p>	



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

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

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


$\tau_i$  — среднее время пребывания молекулы воды в ближайшем к иону положении равновесия;

$\Delta E_i$  — величина, характеризующая изменение под действием ионов потенциальных барьеров

*(характеристика ближней гидратации ионов).*

\*

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

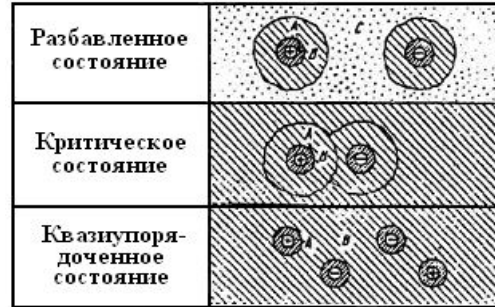
Разбавленное состояние	
Критическое состояние	
Квазупорядоченное состояние	

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

$\Delta E_i > 0$  ( $\tau_i / \tau > 1$ ) - 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  $\text{Li}^+$ ,  $\text{F}^-$ .

$\Delta E_i < 0$  ( $\tau_i / \tau < 1$ ) - 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  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ .

# ПС. Структура и свойства свободной воды в присутствии ионов.



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

Характеристика ближней гидратации  $\Delta E_i$  для некоторых ионов при температуре раствора  $21.5^\circ\text{C}$

$\text{Li}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Cs}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Sr}^{2+}$	$\text{Ba}^{2+}$	$\text{La}^{3+}$
+0,56	+0,1	-0,36	-0,31	+0,8	+0,28	+0,34	+0,02	+2,13
$\text{NH}_4^+$	$\text{F}^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{J}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{Cl}_4^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	
-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.

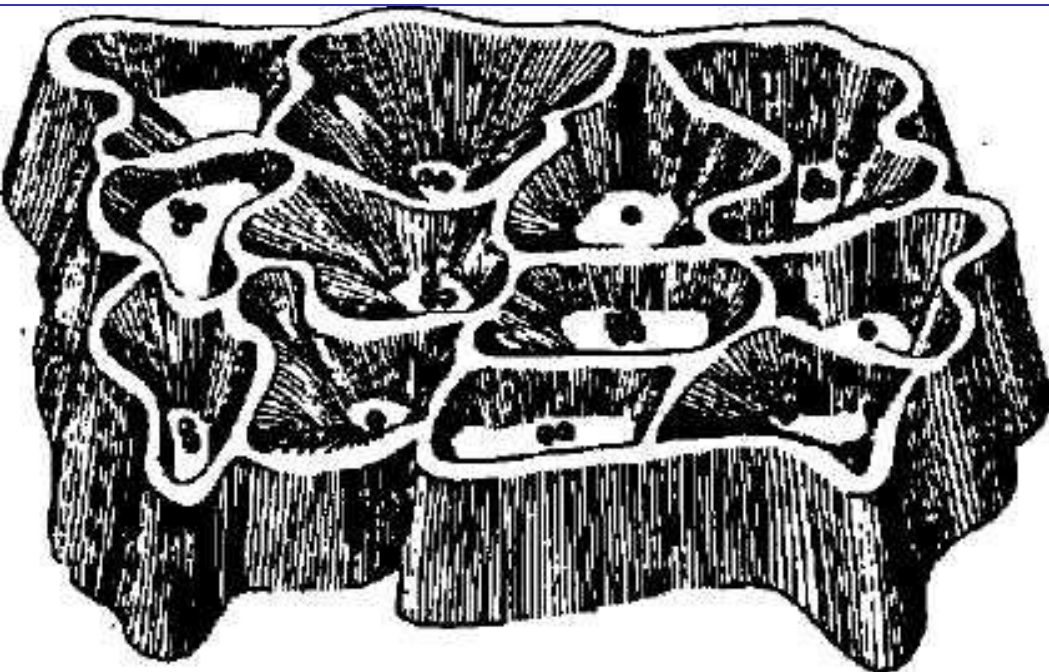


Схема энергетического рельефа поверхности адсорбции.

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  $2 \text{ \AA}$ .

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.



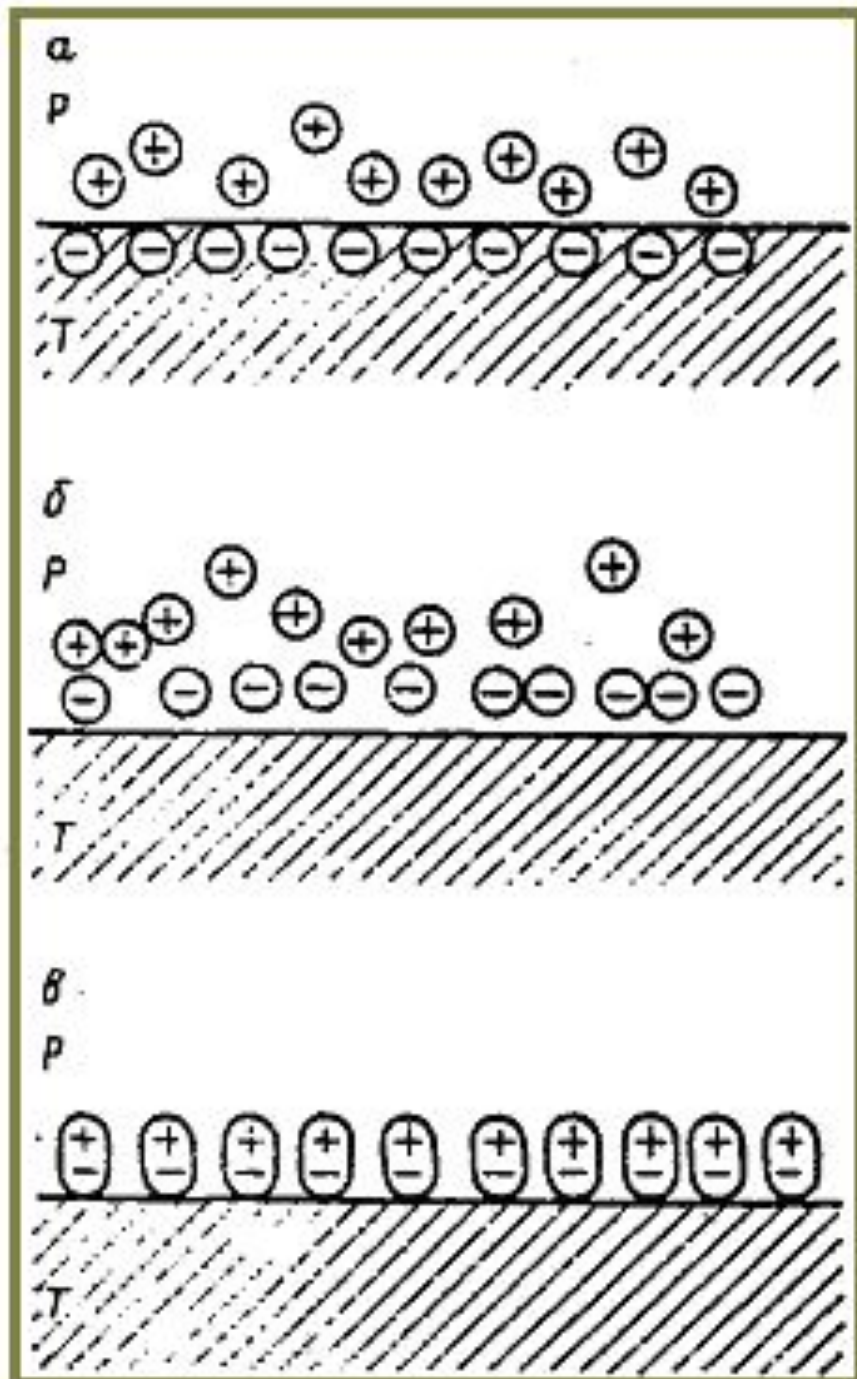
## **ПС. Структура и свойства связанной чистой воды.**

### **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.



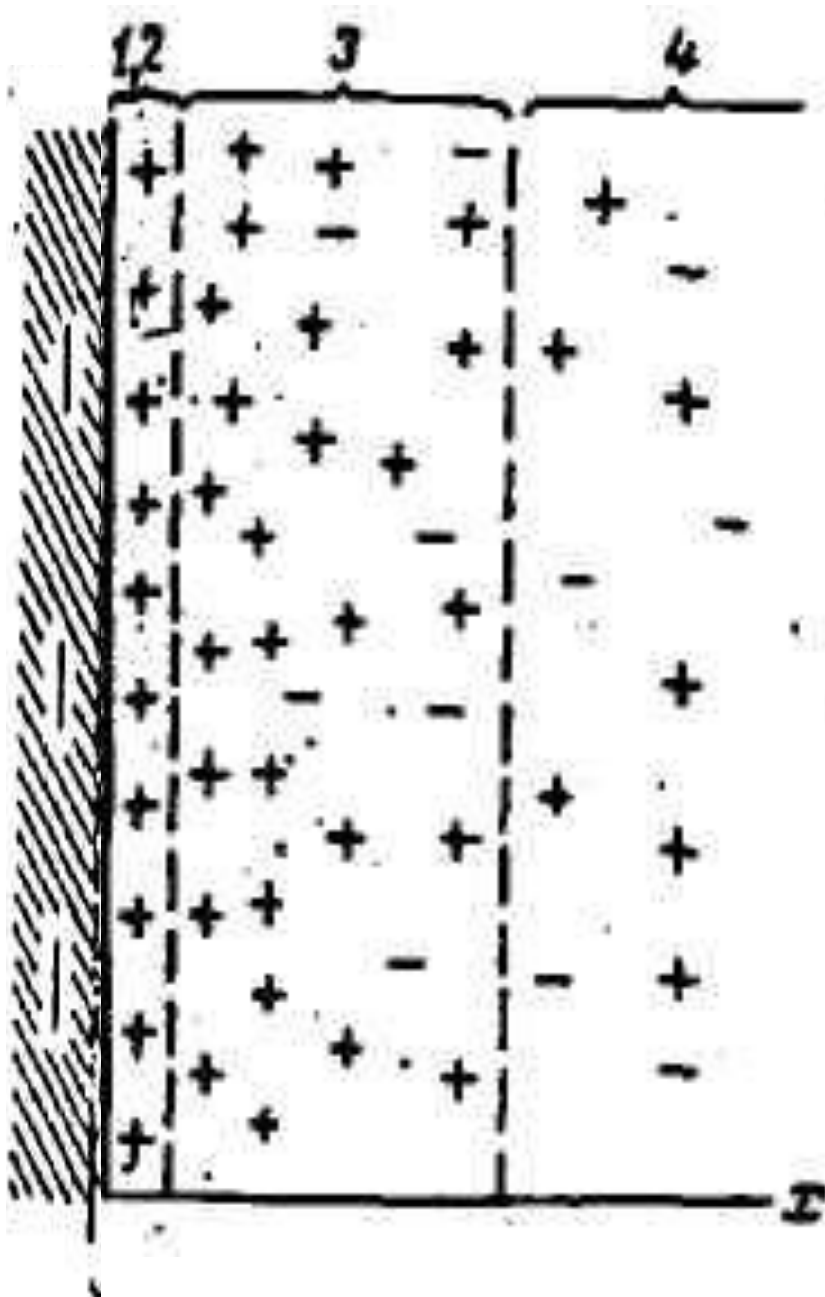
Строение **ионного** (а), **адсорбционного** (б) и **ориентационного** (в) видов двойного электрического слоя (ДЭС): р — раствор; т — твердая фаза

**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).



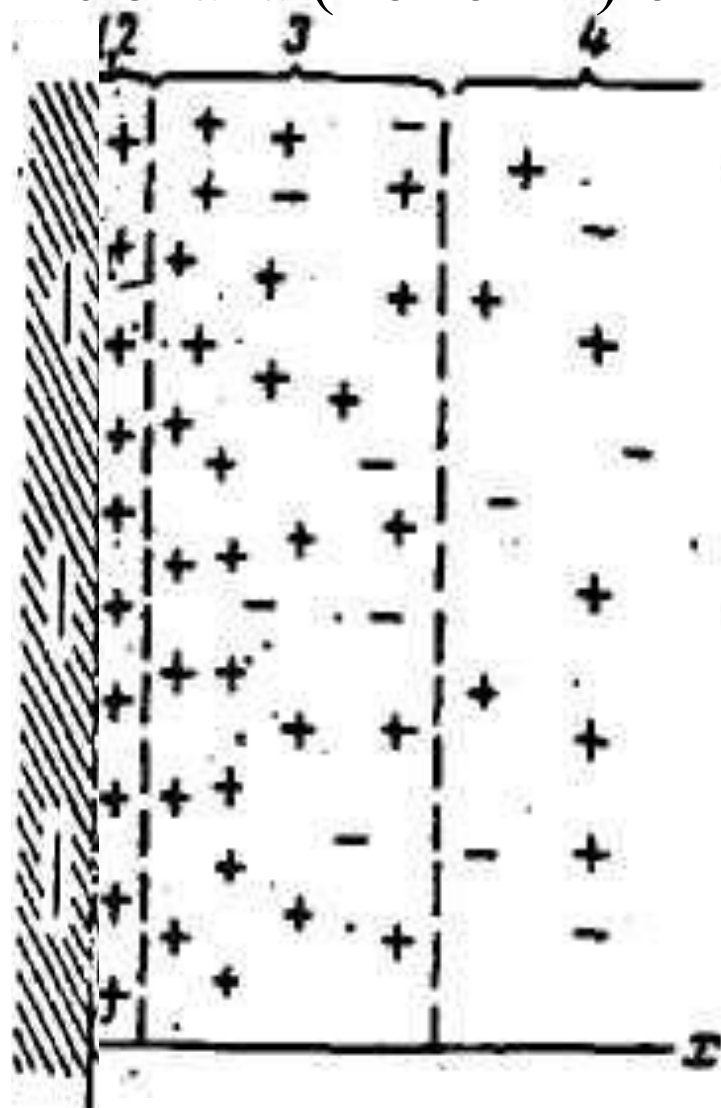
1,2,3 – ДЭС; 1, 2 – слой Штерна; 3 – диффузный слой; 4 – свободный раствор

Ионы, входящие в состав твердой фазы, образуют как бы внутреннюю обкладку конденсатора с некоторой плотностью заряда  $\sigma_0$ .

Величина  $\sigma_0$  в среднем составляет  $5 \cdot 10^{-8}$  мг-экв/см<sup>2</sup>, чему соответствует  $3 \cdot 10^{13}$  адсорбционных центров в 1 см<sup>2</sup> поверхности.

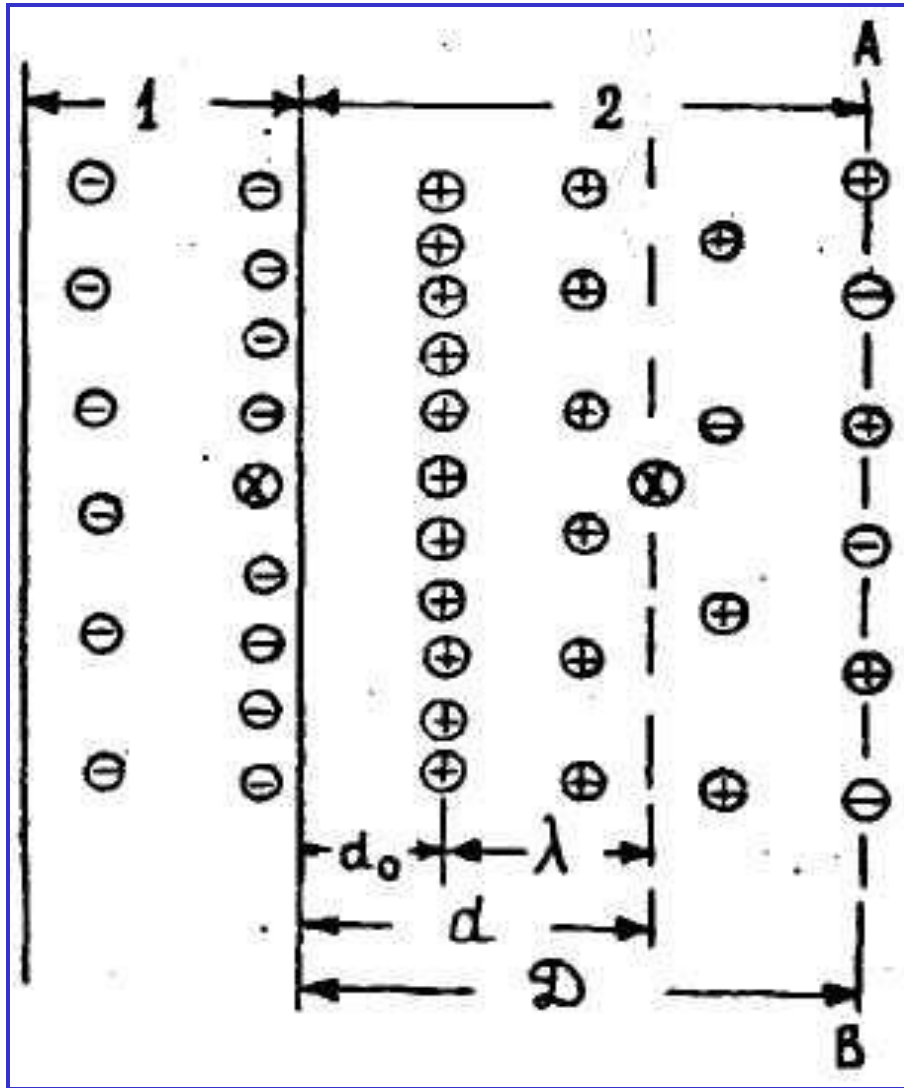
## ПС. Двойной электрический слой.

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;

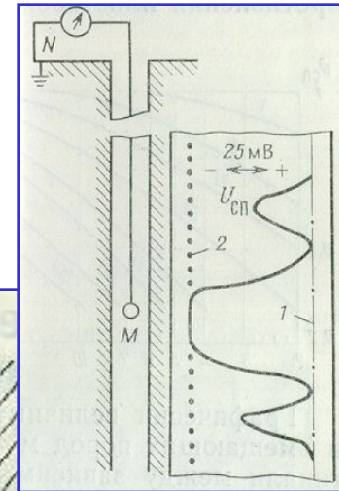
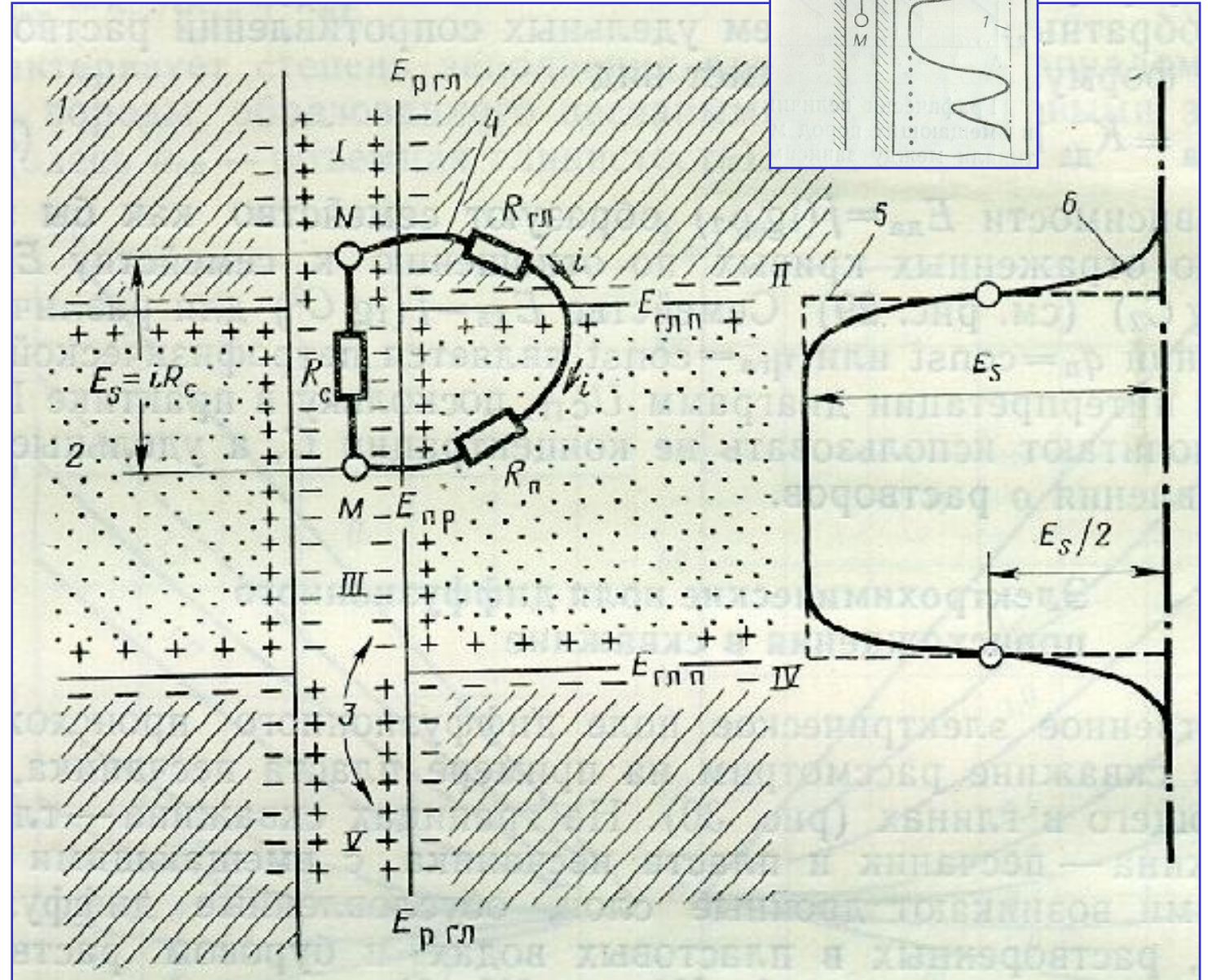
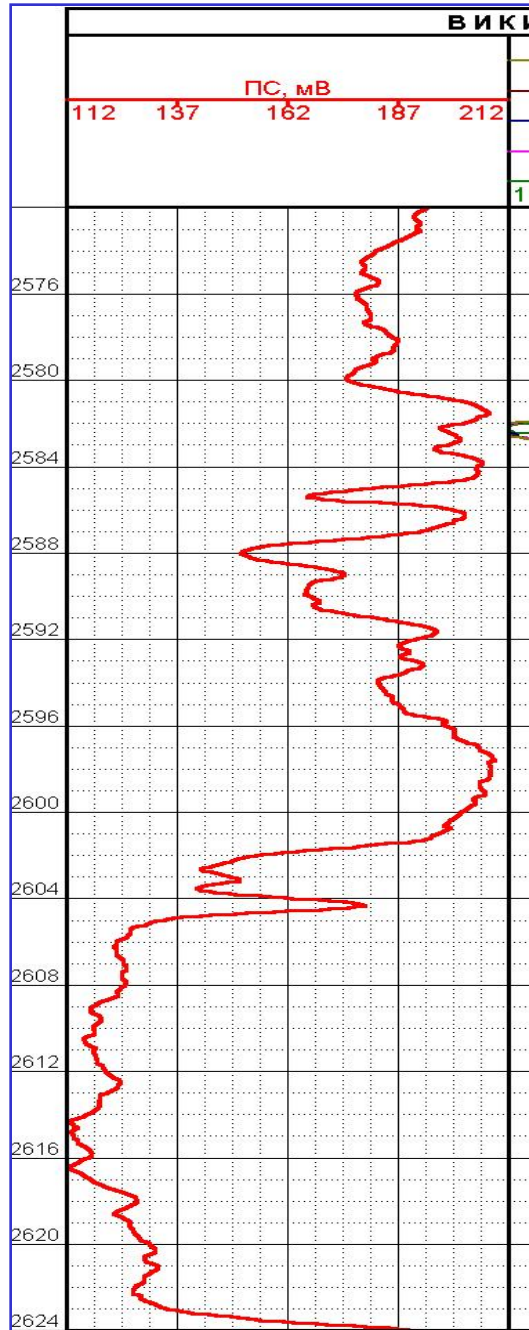
Толщиной диффузного слоя ( $d$ ) это расстояние между центрами тяжести зарядов потенциалопределяющего и диффузного слоя

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

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

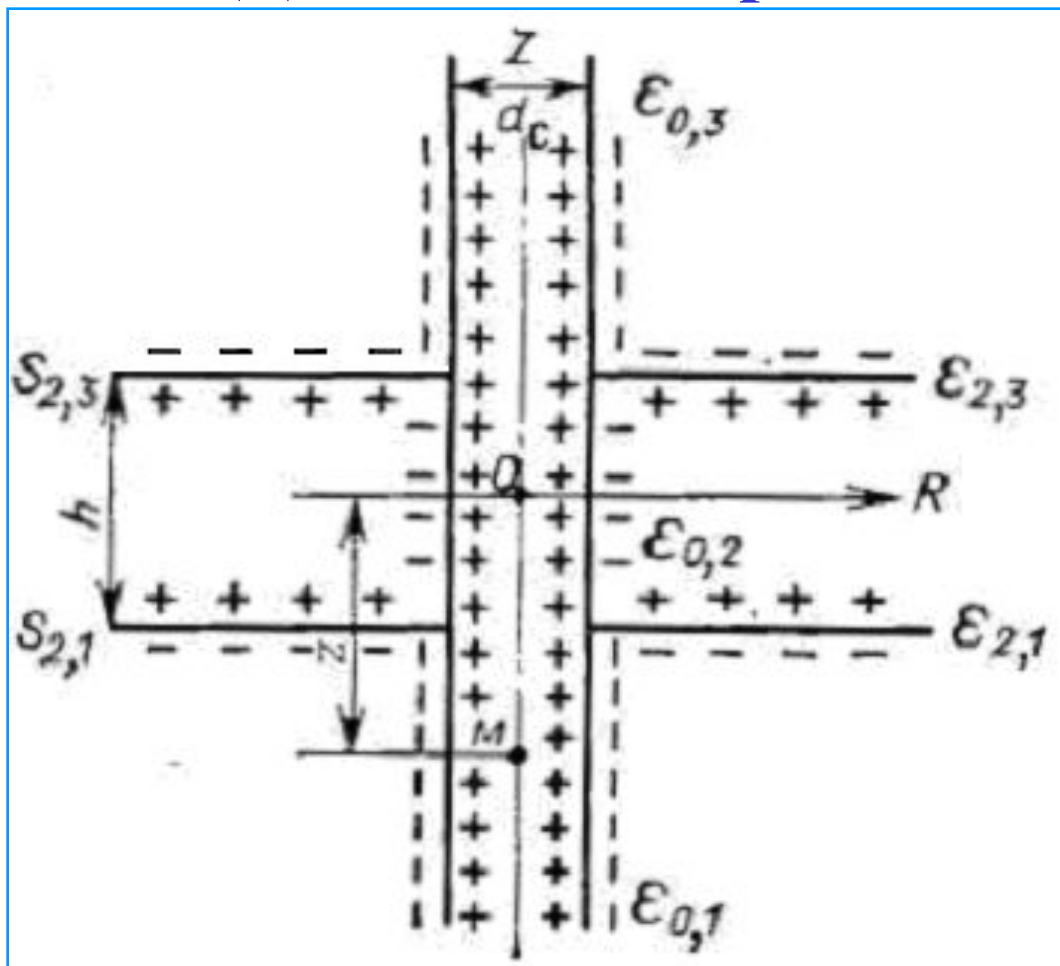
$\varepsilon$  - диэлектрическая проницаемость в относительных единицах;  
 $C_0$  — концентрация раствора в моль/см<sup>3</sup>;  $Z_1$  и  $Z_2$  - валентности ионов.

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





# ПС. Двойной электрический слой и природа потенциалов ПС



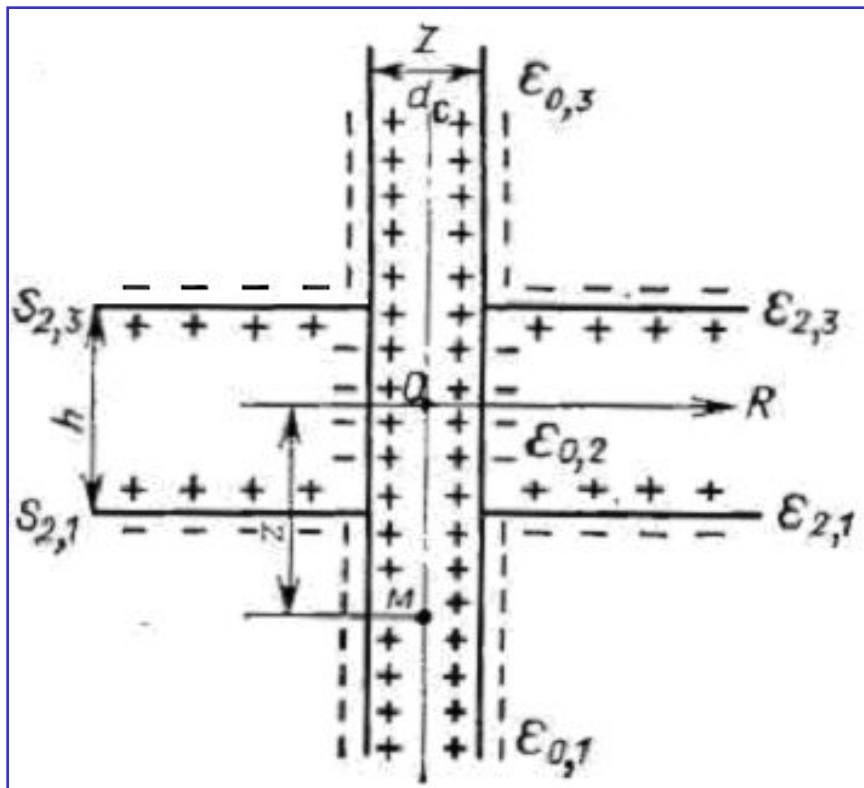
*Схема двойных электрических слоев для расчета поля ПС*

В **однородной** среде потенциал двойного слоя характеризуется телесным углом видимости слоя из точки  $M$ , в которой определяется потенциал, и разностью потенциалов  $\epsilon_{ij}$  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. ( $\epsilon_{ij}$ ) 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  $\rho_{\text{вм}} = \rho_{\text{с}}$

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

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;  $\rho_1$  и  $\rho_2$  – 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;  $\rho_{\phi}$  — 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;  
 $\rho_c$  и  $\eta$  — удельное сопротивление и вязкость фильтрующейся жидкости;  $\Delta P$  — избыточное давление при продавливании.