



УДК 622.276:543.3

## Экспресс-метод оценки минерального состава закачиваемых и попутных вод нефтяных месторождений

Express Method to Evaluate Mineral Composition of Injected and Associated Water at the Oil Fields



В.Ф. Николаев



Д.В. Булыгин

**В.Ф. Николаев**, д.х.н.  
mobin7@yandex.ru  
/Казанский национальный  
исследовательский технологический  
университет (ФГБОУ ВО «КНИТУ»),  
г. Казань/

**Д.В. Булыгин**, д.г.-м.н.  
buligindv1952@mail.ru  
/ООО «Актуальные технологии», г. Казань/

V.F. Nikolaev, DSc  
/Kazan National Research  
Technological University (KNRTU)/  
D.V. Bulygin, DSc  
/ООО "Actual Technologies",  
Kazan/

Предложен экспресс-метод континуальной оцифровки типа природных и закачиваемых вод, основанный на совместной обработке данных по показателям преломления и плотностям. Метод позволяет отражать на картах горизонтальной и вертикальной гидрогеохимической зональности меняющийся минеральный состав вод, что найдет применение при установлении гидродинамической связи между нагнетательными и добывающими скважинами и оценке эффективности методов перераспределения фильтрационных потоков.

**Ключевые слова:** природная вода, пластовая вода, минеральный состав, показатель преломления, плотность, удельная рефракция, интерцепт рефракции, идентификационная карта, полярные координаты, рефрактометрия, денсиметрия, классификация вод, рефрактометр, денсиметр.

*A rapid method for continuous digitization of natural and injected water is proposed, based on the joint processing of data on refractive indices and densities. The method makes it possible to reflect on the maps of horizontal and vertical hydrogeochemical zonation the changing mineral composition of waters, which will find application in establishing a hydrodynamic connection between injection and production wells and in assessing the effectiveness of methods for redistribution of filtration flows.*

**Key words:** natural water, formation water, mineral composition, refractive index, density, specific refraction, refractive intercept, identification card, polar coordinates, refractometry, densimetry, water classification, refractometer, densimeter.

При применении методов повышения нефтеотдачи пластов большое значение имеет комплекс мероприятий по оценке их эффективности. Методы контроля за разработкой для участков работ, как и для месторождения в целом, остаются без изменений и включают стандартные замеры дебитов, обводненности, пластовых и забойных давлений. Величина дополнительной добычи нефти и воды оценивается по изменению динамики добычи нефти для

отдельных скважин и участка в целом. В статье предлагается расширить комплекс гидродинамических методов исследования скважин за счет проведения гидрохимического контроля.

Для установления общей минерализации природных вод широкого распространение получили методы, основанные на таких физико-химических свойствах вод, как электропроводность, плотность и показатель преломления. В данной работе показано, что совместный анализ

двух последних характеристик вод – показателя преломления и плотности – позволяет дополнительно установить и тип анализируемой природной воды.

Анионными макрокомпонентами природных вод, как известно, являются хлориды, сульфаты, гидрокарбонаты, а катионными – ионы щелочных и щелочноземельных металлов: натрий, калий, кальций и магний. Существуют различные классификации природных вод по минеральному составу. Наибольшее распространение получили классификации, разработанные Palmer С.С. (1911) [1], Сулин В.А. (1946) [2] и Piper А.М. (1944) [3]. Графический способ представления минерального состава вод рассмотрен в публикации [4]. Подробный обзор работ по минеральному составу вод дан в работе [5].

Классификация Сулина основана на генетическом принципе, в соответствии с которым формирование химического состава вод происходит в определенных природных условиях (континентальных, морских, глубинных) и в результате взаимодействия вод с породами или смешения вод различного происхождения. Согласно Сулину, выделяются следующие четыре основных типа природных вод: сульфатно-натриевый, гидрокарбонатно-натриевый, хлоридно-кальциевый, хлоридно-магниевый. Каждый тип вод делится по преобладающему аниону на три группы: хлоридную, сульфатную и гидрокарбонатную. По преобладающему катиону группы делятся на подгруппы – натриевую, кальциевую и магниевую.

### Рефракто-денсиметрические характеристики природных вод

Рассматриваемый способ оцифровки типа природных вод основан на измерении двух характеристик: показателя преломления  $n_D^{20}$  (далее  $n$ ), определяемого при 20 °С на желтой линии спектра Na (длина волны  $\lambda=589$  нм), и плотности  $d^{20}$  (далее  $d$ ) при 20 °С. Для использования данного метода требуются портативный цифровой рефрактометр, работающий на желтом светодиоде (LED) с длиной волны, близкой к  $\lambda \approx 589$  нм, и денсиметр (плотномер).

Ценная информация может быть получена при анализе положения точки исследуемого образца жидкости на рефракто-денсиметрической идентификационной карте, построенной в координатах «удельная рефракция – интерцепт рефракции» [6]. Удельная рефракция является мерой поляризуемости единицы массы вещества и определяется электронной структурой атомов, молекул или ионов.

Интерцепт рефракции  $RI$  рассчитывается по соотношению [7]

$$RI = n - (d / 2). \quad (1)$$

В данной работе в качестве удельной рефракции использована удельная рефракция Эйкмана (Eijkman J.F.) [8]:

$$sR_E = (n^2 - 1) / [(n + 0,4)d]. \quad (2)$$

Интерцепт рефракции  $RI$  жидкости, являясь мерой баланса между поляризуемостью и плотностью вещества, обладает свойством аддитивности по объемным долям компонентов [7, 9]:

$$RI_{mix} = \sum_{i=1}^k RI_i v_i = RI_1 v_1 + RI_2 v_2 + \dots + RI_k v_k. \quad (3)$$

Его аддитивность вытекает из аддитивности показателя преломления смеси  $n_{mix}$  по объемным долям компонентов  $v_i$  [10, 11] ( $\sum_{i=1}^k v_i = 1$ )

$$n_{mix} = \sum_{i=1}^k n_i v_i = n_1 v_1 + n_2 v_2 + \dots + n_k v_k \quad (4)$$

и аналогичной аддитивности плотности смеси  $d_{mix}$ :

$$d_{mix} = \sum_{i=1}^k d_i v_i = d_1 v_1 + d_2 v_2 + \dots + d_k v_k, \quad (5)$$

где  $k$  – количество компонентов в смеси,  $v_i$  – объемная доля компонента  $i$ . Это правило с хорошей точностью выполняется как для водных растворов, так и для углеводородных смесей. Удельные рефракции Эйкмана, Лорентца – Лоренца и Гладстона – Даля аддитивны по массовым долям компонентов  $w_i$  ( $\sum_{i=1}^k w_i = 1$ ) [12]:

$$sR_{mix} = \sum_{i=1}^k sR_i w_i = sR_1 w_1 + sR_2 w_2 + \dots + sR_k w_k. \quad (6)$$

Для построения идентификационной карты природных вод мы воспользовались данными работы [13] по показателям преломления  $n$  и плотностям  $d$  водных растворов солей, присутствующих в природных водах в качестве макрокомпонентов:  $NaCl$ ,  $CaCl_2$ ,  $MgCl_2$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $MgSO_4$ ,  $NaHCO_3$  и  $CaSO_4$ . Большой объем данных по показателям преломления и плотностям водных растворов приведен в [14], а по характеристикам морских вод – в [15, 16]. Хотя в результатах анализов природных вод ионы калия определяются суммарно с ионами натрия, калий является в большинстве случаев минорным компонентом. Его содержание в пластовых водах нефтяных месторождений составляет лишь 1÷2 % от содержания ионов натрия. В этой связи при построении идентификационной карты природных вод данные по растворам солей калия не использовались. На основе рассчитанных по уравнениям (1) и (2) интерцептов рефракции и удельных рефракций Эйкмана водных растворов солей построена рефракто-денсиметрическая карта (рис. 1).

Можно видеть, что концентрированные растворы солей хорошо дифференцированы по своему расположению на карте, в то время как область растворов малых концентраций слишком сжата. Если бы эта карта находилась на панели смартфона или планшета, то можно было бы воспользоваться простой растяжкой или увеличением масштаба изображения. Однако для печатного варианта идентификационной карты природных вод этот вариант неудобен. С целью обеспечения одинакового удобства пользования картой как для высокоминерализованных вод (пластовые воды нефтяных месторождений, морские и океанические воды), так и для вод относительно низкой минерализации (речные, лечебные и столовые минеральные воды) нами про-

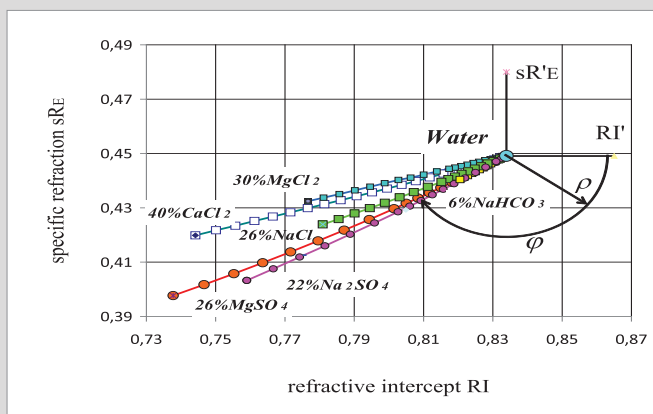


Рис. 1. Рефракто-денсиметрическая карта водных растворов солей в координатах «интерцепт рефракции RI – удельная рефракция Эйкмана sRE» и ее преобразование в полярную систему координат с центром «water (вода)»

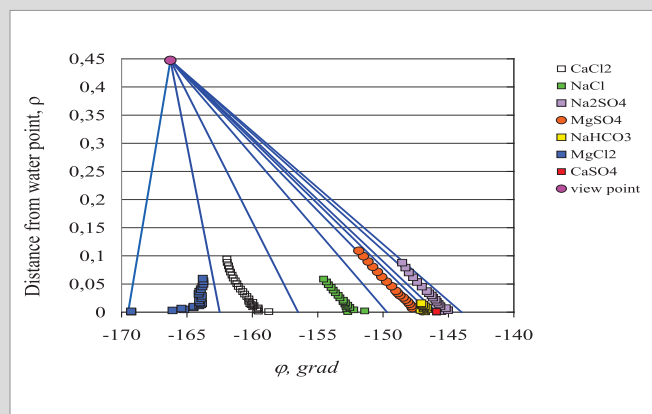


Рис. 2. Рефракто-денсиметрическая карта водных растворов солей (макрокомпоненты природных вод) в декартовых координатах с использованием численных величин полярных координат точек ρ и φ

ведено двойное преобразование координат «декартовы координаты → полярные координаты → декартовы координаты» [17]. Эти преобразования заключались в параллельном переносе начала декартовых координат в точку «вода» (рис. 1) и в расчете новых декартовых координат  $RI'$  и  $sR'_E$  по соотношениям

$$RI' = RI - RI_W, \quad (7)$$

$$sR'_E = sR_E - sR_{EW}, \quad (8)$$

где  $RI_W=0,8339$  – интерцепт рефракции воды,  $sR_{EW}=0,4491$  – удельная рефракция Эйкмана для воды.

Полученные новые декартовы координаты точек переводились в полярный угол  $\varphi$  и радиус  $\rho$  по соотношениям соответственно [18]

$$\varphi(\text{grad}) = 180 \cdot \text{ATAN2}(RI'; sR'_E) / \pi, \quad (9)$$

$$\rho = \sqrt{(RI')^2 + (sR'_E)^2}, \quad (10)$$

где ATAN2 – функция арктангенса в Excel, меняющаяся в диапазоне  $(-\pi) \div (+\pi)$  или  $(-180^\circ) \div (+180^\circ)$ .

В таблице приведены границы полярных углов, внутри которых находятся растворы индивидуальных солей, являющихся макрокомпонентами природных вод.

Верхние и нижние границы полярных углов растворов солей – макрокомпонентов природных вод в полярных координатах (рис. 1)

Растворы солей	Границы полярного φ, град	
	верхняя	нижняя
Сульфат натрия Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-145,03	-148,54
Сульфат кальция CaSO <sub>4</sub>	-145,91	-145,91
Бикарбонат натрия NaHCO <sub>3</sub>	-146,62	-147,13
Сульфат магния MgSO <sub>4</sub>	-146,97	-151,86
Хлорид натрия NaCl	-151,40	-154,54
Хлорид кальция CaCl <sub>2</sub>	-158,74	-161,95
Хлорид магния MgCl <sub>2</sub>	-163,74	-169,27

Примечание: показатель преломления насыщенного водного раствора CaSO<sub>4</sub> (20 °C) определен на рефрактометре PAL-RI (Atago, Япония), плотность – пикнометрически.

Из таблицы видно, что все растворы солей имеют отрицательные полярные углы. Для удобства можно было бы простым преобразованием координат переместить концентрационные зависимости в область положительных полярных углов, однако в положительной области уже находятся водные растворы кислородсодержащих органических соединений (сахара, низшие спирты, гликоли) и подавляющее большинство индивидуальных органических жидкостей и их смесей [19].

Из таблицы можно видеть, что границы растворов сульфата натрия существенно перекрываются границами растворов сульфата магния и полностью закрывают границы полярных углов для бикарбоната натрия и сульфата кальция (точка). С целью устранения этого перекрывания проведен переход от полученных полярных координат растворов солей вновь к декартовым координатам, где в качестве оси абсцисс использован полярный угол  $\varphi$ , а осью ординат служит полярный радиус  $\rho$ , являющийся мерой удаленности точек от центра полярных координат – точки «вода» и одновременно мерой минерализации раствора соли (рис. 2).

Из рис. 2 можно видеть, что все концентрационные зависимости растворов солей устремляются в некую точку (точка обзора), координаты которой были использованы для расчета новых практически непересекающихся границ полярных углов  $(\varphi_{PA})_i$  растворов солей, которые назвали идентификационными. Расчет идентификационных полярных углов  $(\varphi_{PA})_i$  проводился по соотношению

$$\varphi_{PA} = \varphi_i - \rho_0(\varphi_0 - \varphi_i) / (\rho_0 - \rho_i), \quad (11)$$

где  $\rho_0=0,44728$ ;  $\varphi_0=-166,27^\circ$  – координаты «точки обзора».

В результате использования преобразований координат полностью устранено перекрывание границ растворов сульфата натрия и сульфата магния. Небольшое перекрывание границ идентификационных полярных углов растворов сульфата магния и бикарбоната на-

трия (~0,07°) наблюдается в области низкой минерализации.

Для проверки предложенного метода анализа в пределах одного из нефтегазовых месторождений был выбран обособленный участок, по которому на устье добывающих и нагнетательных скважин было отобрано около 30 проб воды. Для этих проб определены показатели преломления и плотности. Полученные данные обработаны в соответствии с изложенной методикой, построены идентификационная (рис. 3) и гидрохимическая карты (рис. 4).

Для построения идентификационной карты природных вод использовались данные по концентрационным зависимостям водных растворов индивидуальных солей, которые показаны на рис. 3 горизонтальными линиями. Результаты определений на графике отмечены точками. На основе распределения положения точек относительно реперных линий может быть дана оценка принадлежности конкретного образца природной воды к тому или иному типу. Так, реперная линия NaCl делит воды отобранных образцов на две группы. Следует заметить, что чем ниже минерализация исследуемого образца воды, тем с большей тщательностью необходимо проводить измерения показателя преломления и плотности, обеспечивая при этом температуру 20 °С. В случае разбавления минерализованной воды пресной водой соответствующая точка на идентификационной карте (см. рис. 3) будет смещаться влево в область малых полярных радиусов параллельно оси  $\rho$ . В случае смешивания образца конкретной воды с водой иного минерального состава (при одинаковой общей минерализации) будет иметь место перемещение точки в вертикальном направлении параллельно оси  $\varphi_{\text{ПРА}}$ .

### Гидрохимическое картирование

В левой части гидрохимической карты (см. рис. 4) приведено цветное соответствие типа вод, числен-

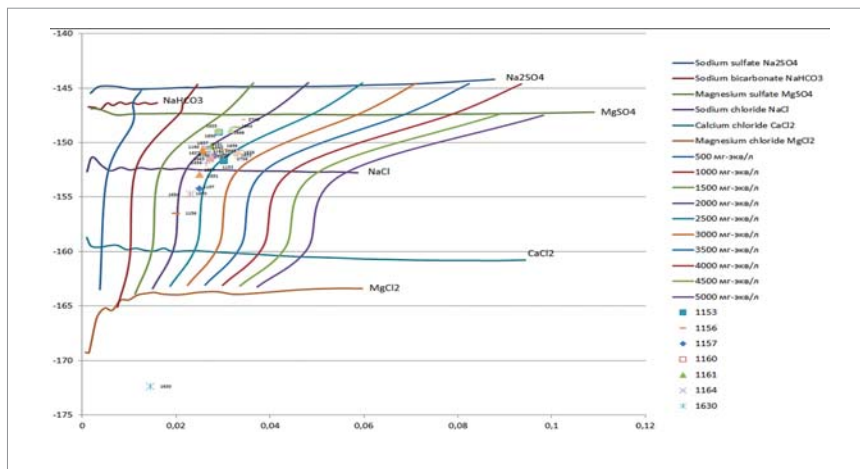


Рис. 3. Идентификационная карта природных вод с нанесенными точками вод анализируемого участка

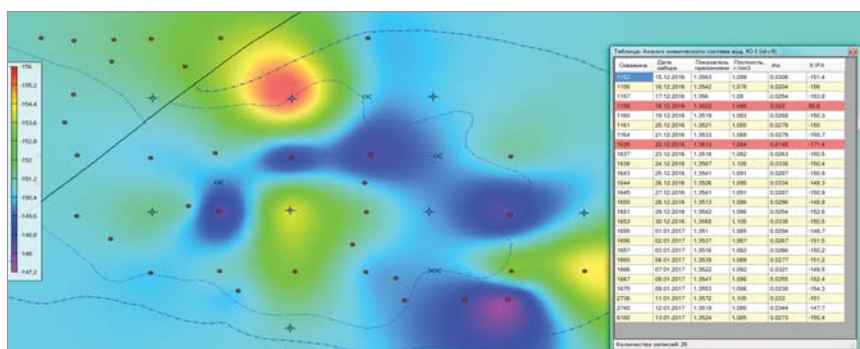


Рис. 4. Фрагмент гидрогеохимической карты восточного участка и листинг базы данных по показателям преломления и плотностям образцов вод

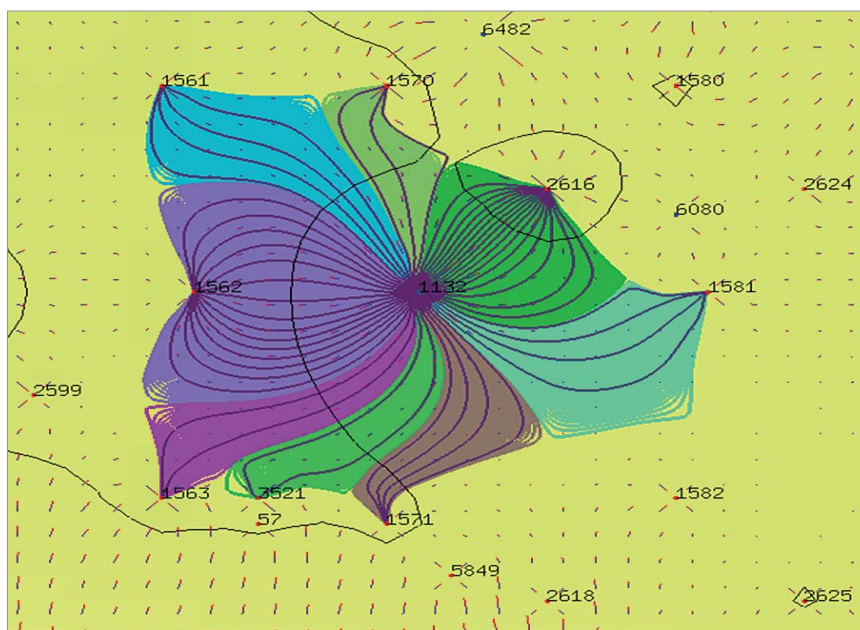


Рис. 5. Распределение зон дренирования (лепестки), полей скоростей фильтрации (стрелки) и линий тока (цветные изолинии) в пределах ячейки заводнения

но выраженное в градусах идентификационного полярного угла ( $\varphi_{IPA}_i$ );

Следует отметить, что данный метод идентификации типа природных вод может быть использован, если анализируемые воды не содержат значительных количеств примесей органических веществ. Как отмечалось ранее, их водные растворы располагаются в полярных координатах в области положительных полярных углов.

Информативность метода может быть существенно повышена совместным анализом гидрохимических карт с картами скоростей фильтрации, изобар и линий тока, полученных на основе секторных (рис. 5) и полномасштабных гидродинамических моделей.

Секторная модель, полученная по любой области влияния закачки из полномасштабной 3D-модели, может быть переведена в модель текущего состояния и

модель трубок тока. Такая модель позволяет рассчитать дизайн постановки гелиевого экрана и учесть влияние скважин, расположенных на соседних ячейках.

## Выводы

■ Свойства нагнетаемых и добываемых вод разрабатываемых месторождений изменяются по составу и могут служить дополнительным аналитическим признаком для их промысловой типизации.

■ Экспресс-метод построения гидрохимических карт пластовых вод, дополненный картами скоростей фильтрации, изобар и линий тока, полученных на основе гидродинамического моделирования, может использоваться при мониторинге разработки месторождений и анализе эффективности методов, направленных на перераспределение фильтрационных потоков.

## Литература

1. Palmer C.C. The geochemical interpretation of water analysis. USGS. Bull. – 1911. – V. 479. – P. 4–31.
2. Сулин В.А. Основы классификации природных вод. – Москва, 1946.
3. Piper A.M. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analyses // Trans. Amer. Geophys. Union. – 1944. – V. 25. – P. 914–923.
4. Abdel-Lattif A. Groundwater chemistry of the shallow aquifer, el-tur area, south Sinai, Egypt // J. Environ. Hydrology. – 2003. – V. 11. – No 11. – P. 1–16.
5. Самарина В.С. Гидрогеохимия. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1977. – 360 с.
6. Nikolaev V.F., Tabrisov I.I., Sultanova R.B., Penkovsky A.I. Expressmethod for total content assessment of aromatic hydrocarbon and oxygen in finished gasolines by refractometry and densimetry. Fuel. – 2015. – T. 142. – С. 94–101.
7. Kurtz S.S. Физические свойства и структура углеводородов // The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons Ed. B.T. Brooks, S.S. Kurtz, C.E. Boord, L. Schmerling. – V. 1. – N-Y.
8. Eijkman J.F. Recl. Trav. Chim. Pays-Bas. – 1895. – V. 14. – P. 185; V. 15. – P. 52.
9. Хейфец Е.М. Новые методы определения химического состава топлив и масел. Бюро техн.-экон. инф. ЦИМТНЕФТИ. – М.-Л.: ГНТИ НГТА, 1950. – 64 с.
10. Николаев В.Ф., Табрисов И.И., Султанова Р.Б. Описание физико-химических свойств трехкомпонентных моделей товарных бензинов // Вестн. Казан. технол. ун-та. – 2010. – Т. 13. – № 10. – С. 342–349.
11. Табрисов И.И., Искоркин А.Д., Султанова Р.Б., Николаев В.Ф..

Описание и прогнозирование физико-химических свойств псевдотернарных моделей товарного бензина на основе данных по псевдобинарным смесям // Вестн. Казан. технол. ун-та. – 2011. – Т. 14. – № 10. – С. 143–147.

12. Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы химии. – Л.: Химия, 1983. – 352 с.

13. Lide D.R. (editor) Concentrative Properties of Aqueous Solutions: Density, Refractive Index, Freezing Point Depression, and Viscosity, in CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2006 (<http://www.hbcnpnetbase.com>), Taylor and Francis: Boca Raton, FL.

14. International critical Tables of numerical Data, Physics, Chemistry and Technology, McGRAW-HILL BOOK Company, Inc. – 1930. – V. VII.

15. Austin R.W. and Halikas G. The index of refraction of seawater, SIO Ref. – 1976. – No. 76–1, Scripps Inst. Oceanogr., La Jolla. – P. 121.

16. Morel A. Optical properties of pure water and pure seawater in Optical Aspects of Oceanography, Jerlov N.G., and Steeman E. eds. Academic, 1974. – P. 1–24.

17. Nikolaev V.F., Timirgalieva A.Kh., Barskaya E.E., Egorov A.V., Khanova D.R., Sultanova R.B., Romanov G.V. Hydrogeochemistry: natural waters in full view // Вестн. Казан. технол. ун-та. – 2016. – Т. 19. – № 3. – С. 5–10.

18. Stewart Ian Complex Analysis (the Hitchhiker's Guide to the Plane). – Cambridge University Press, 1983. – ISBN 0521287634.

Николаев В.Ф., Романова У.Г., Табрисов И.И., Минеев А.Э., Валеев Т.А., Ильясов Р.А., Султанова Р.Б., Романов Г.В. Визуализация группового состава светлых нефтепродуктов и жидких продуктов органического синтеза // Вестн. Казан. технол. ун-та. – 2015. – Т. 18. – № 22. – С. 43–46.