РОССИЙСКОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО "ГАЗПРОМ"

ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ И ГАЗОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ (ВНИИГАЗ)

МЕТОДИЧЕСКОЕ РУКОВОДСТВО

ПО ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКОМУ КОНТРОЛЮ ЗА ОБВОДНЕНИЕМ ГАЗОВЫХ И ГАЗОКОНДЕНСАТНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Москва
1995

gost.e-ecolog.ru

УДК 622.279.5:556.343

Систематические наблюдения за разработкой газовых и газоконденсатных месторождений позволили авторам создать унифицированное методическое руководство по гидрохимическому контролю за обводнением. Работа содержит проверенные рекомендации в области отбора, хранения и анализа проб жидкости, полноценной обработки полученной информации, гидрохимических наблюдений при газодинамических, коррозионных и других исследованиях и может быть рекомендована для использования в отраслевых лабораториях.

Ответственные исполнители: Гончаров В.С., Козлов В.Г., Левшенко Т.В.

© Всероссийский научно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий (ВНИИГАЗ), 1995 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

С.

ВВЕДЕНИЕ..... 6

I. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЛАГОСОДЕРЖАНИЯ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ И СПОСОБЫ ОТБОРА ПРОБ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ИЗ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СКВАЖИН..... 8

I.I. Влагосодержание природных газов..... 8

I.2. Методы определения влагосодержания природных газов..... IO

I.3. Приборы для отбора проб подземных вод.....

2. ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ОТБОРА ПРОБ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ГИДРОХИМИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ..... I5

2.I. Виды проб..... I5

2.2. Периодичность отбора проб..... I8

3. РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ХРАНЕНИЮ И ОБРАБОТКЕ ПРОБ ПОДЗЕМНЫХ ВОД..... 22

3.I. Сосуды для отбора и хранения проб..... 23

3.2. Очистка сосудов..... 24

3.3. Обработка проб..... 24

3.4. Документация проб..... 27

4. ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ..... 28

4.I. Внутрилабораторный контроль качества анализов.... 28

4.2. Систематическая погрешность измерения..... 28

4.3. *Случайная погрешность измерений*..... 3I

4.4. Лабораторные методы анализа природных вод..... 33

5. ФОНОВЫЙ СОСТАВ ПОДЗЕМНЫХ ВОД РАЗРАБАТЫВАЕМЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ..... 36

5.I. Источники поступления подземных вод в газовую (газоконденсатную) залежь при разработке..... 36

5.2. Типы вод, выносимых газом при эксплуатации газовых и газоконденсатных месторождений..... 39

5.3. Фоновый состав пластовых вод газопродуктивных отложений..... 4I

5.4. Фоновый состав остаточных вод газопродуктивных отложений..... 42

С.

5.5. Фоновый состав конденсационных вод газопродуктивных отложений..... 43
5.6. Фоновый состав пластовых вод отложений, подстилающих и перекрывающих газопродуктивные отложения..... 45
5.7. Начало поступления пластовых вод в залежь 48

6. ВОДНОРАСТВОРЕННЫЕ ГАЗЫ ГАЗОПРОДУКТИВНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ..... 50
6.I. Фоновый состав, содержание и упругость водорастворенных газов газопродуктивных отложений..... 50
6.2. Учет влияния разгазирования пластовых вод на обводнение залежи и изменение состава свободного газа..... 5I

7. ВЛИЯНИЕ ТЕХНИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА СОСТАВ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ..... 53

7.I. Технические растворы, применяемые на месторождении,и их влияние на состав жидкостей, выносимых из эксплуатационных скважин..... 53
7.2. Проверка технических жидкостей на совместимость с пластовыми водами..... 53
7.3. Отбраковка и пересчет анализов вод повышенной минерализации, выносящих примесь технических растворов..... 54

8. ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ ПРОИСХОЖДЕНИЯ ВОД, ВЫНОСИМЫХ ИЗ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СКВАЖИН..... 58

8.I. Критерии выделения "чистых" конденсационных вод.... 58
8.2. Критерии выделения примеси пластовых вод продуктивных горизонтов..... 59
8.3. "Привязка" различных видов пластовых вод к источникам поступления..... 59
8.4. Растворенные газы как гидрохимический критерий обводнения..... 60
8.5. Гидрохимические критерии выделения пластовых вод нефтяных, газоконденсатных и газовых объектов эксплуатации..... 60
8.6. Гидрохимические критерии установления процессов солеотложения..... 6I

С.

8.7. Использование показателя pH..... 63

9. ПЛАСТОВЫЕ ВОДЫ РАЗРАБАТЫВАЕМЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ - ИСТОЧНИК ПОПУТНОЙ ДОБЫЧИ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ..... 65

IO. АНАЛИЗ СОДЕРЖАНИЯ ТОКСИЧНЫХ КОМПОНЕНТОВ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ - НЕОБХОДИМОЕ УСЛОВИЕ ИХ КОМПЛЕКСНОГО ИЗУЧЕНИЯ.. 65

ЗАКЛЮЧЕНИЕ..... 69

ПРИЛОЖЕНИЯ

I. Гидрохимические наблюдения при газодинамических исследованиях газовых и газоконденсатных скважин..... 71

2. Гидрохимические наблюдения при специальных исследованиях на газоконденсатность..... 72

3. Химические и гидрохимические наблюдения при коррозии.... 73

3.I. Коррозия металлов..... 73

3.2. Определение коррозионной активности подземных вод.. 74

3.3. Коррозионная активность подземных вод по отношению к цементному камню..... 76

3.4. Контроль эффективности коррозионной защиты..... 78

3.5. Контроль эффективности ингибиторной коррозионной защиты..... 80

4. Гидрохимические наблюдения при подземной закачке промстоков (ПЗП)..... 83

ЛИТЕРАТУРА..... 85

ВВЕДЕНИЕ

Гидрохимический контроль за обводнением газовых и газоконденсатных месторождений в том или ином объеме проводится практически повсеместно и сводится к прогнозу обводнения на ту или иную перспективу. Объектом изучения при этом являются конденсационные воды и их смеси с пластовыми водами и техническими жидкостями. Зачастую эти смеси при низкой минерализации имеют довольно сложный состав, что требует применения высокочувствительных методов и методик анализа. Кроме того, усложнение объектов и технологии эксплуатации вызывает необходимость введения в практику исследования новых корреляти́вов и расширение круга задач, решаемых гидрохимическими методами. Естественно, решение поставленных задач невозможно без совершенствования и унификации методик отбора, хранения и анализов подземных вод.

С учетом сказанного в настоящей работе приводятся общие сведения по влагосодержанию природных газов и методам его определения, отбору проб жидкостей и химико-аналитическим исследованиям подземных вод, определению фонового состава пластовых и конденсационных вод, влиянию технических жидкостей на состав подземных вод, диагностике вод, выносимых газом из скважин, гидрохимическим критериям процессов солеобразования и солеотложения, содержанию микрокомпонентов в подземных водах и др.

Необходимо отметить, что нами изучались подземные воды газовых и газоконденсатных месторождений с терригенным типом природного резервуара. В частности, исследовались воды продуктивных отложений сеномана, неокома на севере Тюменской области (месторождения *Медвежье, Уренгойское,* Ямбургское) и готерива (шатлыкский горизонт) на юге Туркмении (Советабадское ГКМ). Это позволило изучить состав и гидрохимические корреляти́вы вод с минерализацией 3–130 г/л, находящихся в разнообразных термобарических и физико-химических условиях. Ранее проведенные работы показали, что основные положения, изложенные в данной работе, справедливы и для месторождений с карбонатным типом коллектора.

В качестве приложения в методическое руководство включены разделы по гидрохимическим наблюдениям при газодинамических и специализированных газоконденсатных исследованиях газовых и газоконденсатных скважин, гидрохимическим наблюдениям при подземной

закачке промстоков, коррозионной активности подземных вод. Эти разделы не имеют, на первый взгляд, непосредственного отношения к гидрохимическому контролю за обводнением и солеотложением. Вместе с тем, гидрохимическая информация, получаемая, например, при газодинамических и газоконденсатных исследованиях, является весьма полезной для гидрохимического контроля, так как предшествует систематическим гидрохимическим наблюдениям за жидкостью, выносимой газом из эксплуатационных скважин. Кроме того, если эксплуатационные скважины работают при одном дебите, давлении и температуре, т.е. одном режиме, то газодинамические (газоконденсатные) исследования обычно проводятся при нескольких режимах, что расширяет объем и представительность исходной гидрохимической информации.

Необходимость включения в данное руководство раздела по изучению коррозионной активности подземных вод обусловлена тем, что вода и растворенные в ней вещества активно взаимодействуют не только с железом и цементом скважин, но и техническими жидкостями, применяемыми для борьбы с коррозией. Это приводит к существенным изменениям состава исходной воды, без учета которых гидрохимический контроль в ряде случаев становится невозможным, что же касается контроля за солеотложением, то он базируется на изучении указанных изменений.

Кроме того, практика поисков, разведки и разработки газовых и газоконденсатных месторождений показывает, что исследователь, изучающий гидрогеологическую характеристику залежи, должен четко представлять объем гидрохимической информации, необходимой не только для подсчета запасов и разработки залежи, но и мероприятий, ее сопровождающих (подземное захоронение промстоков, борьба с коррозией, предупреждение солеобразования и солеотложения, попутные поиски и т.д.).

Методическое руководство было составлено по заданию РАО "Газпром" в 1992 г., а затем разослано на экспертизу в производственные и научные организации отрасли. После этого текст руководства был переработан с учетом замечаний и пожеланий, высказанных в отзывах Ю.Н.Васильева (ВНИИГАЗ), А.Ф.Ильина (ПО "Астраханьгазпром"), А.И.Каменева (ТюменНИИГипрогаз), Р.Г.Мухтарова (ВолгоУралНИПИГАЗ), Г.И.Облекова (ПО "Надымгазпром"), Е.Д.Карлинского (ВНИПИГаздобыча), А.И.Свечникова (ПО "Уренгойгазпром").

I. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЛАГОСОДЕРЖАНИЯ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ И СПОСОБЫ ОТБОРА ПРОБ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ИЗ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СКВАЖИН

I.I. Влагосодержание природных газов

Известно, что любой газ или смесь их, соприкасающийся с водой, содержит пары ее, а в контактирующей воде присутствует растворенный газ. В связи с освоением ресурсов свободных газов в XX веке возникла необходимость в изучении парообразной влаги свободных газов, так как конденсация водяного пара сопровождалась негативными явлениями (коррозией, гидратообразованием, солевыпадением и т.д.), затрудняющими добычу газа. В частности, было проведено большое количество экспериментов по определению содержания парообразной влаги в системах: индивидуальный газ (CH_4, C_2H_6, C_3H_8 и т.д.) - вода. Кроме того, опыты по изучению водяного пара проводились и на более сложных системах: искусственная смесь различных газов - вода, природный газ - вода. Одновременно с этим изучалось влияние на паровую влагу не только чистых, но и минерализованных вод (растворы $NaCl$, искусственные смеси различных растворов, природные воды).

На базе теоретических разработок, результатов экспериментов были выведены формулы, составлены таблицы и построены номограммы для определения содержания паровой влаги в индивидуальных газах и их смесях для различных термобарических условий. Было установлено, что рост давления при постоянной температуре сопровождается снижением содержания паровой влаги, тогда как рост температуры при постоянном давлении увеличивает содержание паровой влаги в газах. Кроме того, на содержание водяного пара в газе влияет минерализация (соленость) воды, состав и молекулярный вес (плотность газа), причем содержание паровой влаги уменьшается с увеличением минерализации пластовой воды и молекулярного веса (массы) газа. Это вызывает необходимость введения соответствующих поправок на минерализацию (соленость) и молекулярный вес (плотность) газа.

Обычно при изучении паровой влаги свободных газов пользуются понятиями абсолютной влажности, относительной влажности, влагоемкости и влагосодержания.

Абсолютной влажностью (W) называется содержание паров

воды в единице объема газа, выраженное в г/м^3 или кг/1000 м^3.

Влагоемкость (равновесная влагоемкость) - количество водяных паров в единице объема газа при полном насыщении газа влагой при данных термобарических условиях.

Относительная влажность (W) - это отношение фактического содержания паров воды в единице объема газа при определенных термобарических условиях и его влагоемкости при тех же условиях, измеряемое в % или долях единицы.

Можно полагать, что влагосодержанием или водосодержанием (the Water content of natural gases) природных газов называется количество влаги, содержащееся в газе при определенных термобарических условиях, отнесенное к единице объема сухого газа.

Для определения влагосодержания природных газов расчетным путем обычно пользуются формулой Р.Бюкачека: $W = \frac{A}{P} + B$, где W - влагосодержание газа, A - влагосодержание идеального газа, P - давление газа, B - разность влагосодержаний природного и идеального газов. Значения коэффициента A были рассчитаны Р.Бюкачеком с помощью "Международных таблиц критических величин", а значение коэффициента B - при обработке литературных и экспериментальных данных. По этому уравнению для температур (-40 + + 200^{0}C) и давлений (1 - 500 кгс/см^2) были рассчитаны таблицы влагосодержания природных газов относительно плотности 0,6, находящихся в равновесии с пресной водой. При большей плотности газа и минерализованных водах в формулу Р.Бюкачека вводятся поправочные коэффициенты на плотность газа и минерализацию воды и она принимает вид $W = \left(\frac{A}{P} + B\right) C_v \cdot C_s$: где C_v - поправочный коэффициент на молекулярную массу, плотность газа; C_s - поправочный коэффициент на минерализацию (соленость) пластовых вод.

Следует отметить, что влияние молекулярной массы на влагосодержание газов увеличивается с ростом температуры. Однако ввиду того, что природные газы от метана до газов с плотностью 1,0 имеют молекулярную массу 16 и 30, молекулярный вес не изменяет влагосодержания природных газов более чем на 3-5 %. Необходимо подчеркнуть, что поправочный коэффициент C_v учитывает лишь молекулярный вес углеводородных газов, тогда как влияние таких газов, как CO_2, H_2S и N_2 не учитывается. Вместе с тем известно, что присутствие в газе CO_2 и H_2S увеличивает, а на-

личие N_2 уменьшает влагосодержание природных газов.

Таким образом, влагосодержание природных газов может быть установлено как расчетным путем, так и с помощью многочисленных номограмм, которые приводятся в ряде опубликованных работ.

Вместе с тем следует отметить, что, кроме расчетных и графических методов, существуют экспериментальные методы определения влагосодержания природных газов, на которых мы остановимся ниже.

До начала разработки газовой залежи газ полностью насыщен парами воды в соответствии с пластовыми условиями его залегания, так как миграция газа и формирование газовых залежей происходит в водонасыщенных породах.

В процессе разработки при падении пластового давления газ в пласте изотермически расширяется, что должно было бы привести к нарушению термодинамического равновесия в системе природный газ - вода и переходу газа в недонасыщенное парами состояние. Вместе с тем расчетами показано, что в пластовых условиях природный газ вновь за доли секунды насыщается водяными парами, поступающими в него в основном из рыхлосвязанной воды, непосредственно в порах пласта через стенки капилляров, образованных наружными слоями этой воды /46/. Давление и температура природного газа постепенно снижается при движении от забоев скважин к потребителю.

Падение давления сопровождается повышением влагосодержания, тогда как уменьшение температуры, наоборот, приводит к снижению влагосодержания. В практике разработки превалирует процесс снижения влагосодержания природных газов, что приводит к конденсации водяного пара, в результате чего появляются конденсационные воды.

I.2. Методы определения влагосодержания природных газов

Методы определения влагосодержания природных газов и соответствующие им приборы можно объединить в пять групп.

Психометрический метод. Приборы, основанные на этом методе, замеряют температурный перепад между влажным и сухим термометрами, установленными в потоке газа. По температурному перепаду определяют упругость паров газа или относительную влажность, кото-

рые затем пересчитываются в абсолютную влажность. Применение психометрических влагомеров на газовых промыслах по ряду причин затруднительно.

Метод точки росы. Этим методом определяется температура, при которой на охлажденную металлическую отполированную поверхность (зеркальце) выпадают капельки воды из потока газа. Температура точек росы соответствует абсолютной влажности газа, вычисляемой по таблицам и графикам.

При замерах влагосодержания природного газа данным методом на зеркальце, кроме влаги, могут выпадать углеводородный конденсат, масло и механические примеси, искажающие замеры точек росы газа.

Учитывая это, для подобных газов был изобретен специальный прибор, в котором роль зеркала исполнял металлический стержень, неравномерно охлажденный по длине. Благодаря этому пары воды и конденсирующиеся углеводороды выпадают на стержне (зеркале) в разное время и на разных участках стержня, что дает возможность раздельно замерять точки росы газа по воде и углеводородам.

Метод жидкостной сорбции паров воды из газа. Жидкости (диэтиленгликоль, серная кислота, иодпиридиновый раствор) поглощают пары воды из потока газа, проходящего через них. Количество воды, поглощенное жидкостью, определяется титрованием или замером изменения ее электропроводности. Затем оно относится к объему газа, прошедшему через жидкость и замеренному счетчиком. Недостатком приборов этого метода является искажение результатов замеров, если с газом поступают капельные жидкости или в нем содержатся компоненты, взаимодействующие с осушающими веществами. Один замер длится 2–3 часа и более, что ограничивает применение приборов.

Метод сорбции паров воды из газа твердыми веществами. Из потока газа водяные пары поглощаются хлористым кальцием, фосфорным ангидридом и т.д. Увеличение веса твердого вещества за счет поглощенного им водяного пара и время этого поглощения являются исходными параметрами для определения влагосодержания газа. Приборы требуют тщательной очистки газа от капельных жидкостей и механических примесей. При плохой очистке влагосодержание завышается.

Метод влагочувствительных пленок, сорбирующих воду из газа. В датчиках приборов этого метода применяются пластмассовые плен-

ки, тонкие слои хлористого лития или фосфорного ангидрида, а также используются металлы, имеющие поверхностные пленки из окиси алюминия, двуокиси олова, пористого диэлектрика и др. Датчики помещаются в поток газа и через них пропускается электрический ток. Приборами замеряется одна из следующих величин: электропроводность пленки хлористого лития, сила тока электролиза воды в пленке фосфористого ангидрида, электрическое сопротивление окисной пленки и т.д. Эти замеры отвечают определенным значениям абсолютной влажности газа.

Рассмотренные методы и приборы для определения влажности природных газов, разработанные на их основе, имеют те или иные недостатки и ограничения. Универсальных приборов для определения влажности газа по всему диапазону давлений, температур и составов природного газа в настоящее время нет. Исследования, проведенные в самое последнее время (1994-1995 гг.), показали, что, несмотря на большое количество влагомеров различной конструкции отечественного и иностранного производства, ни один из приборов не показал надежной работы на газовых промыслах страны. Как это не парадоксально, газовая промышленность лишена в настоящее время надежного (штатного) влагомера /64/.

В последние годы активно ведутся работы по созданию принципиально новых методов замера влажности газов. Одним из них является метод с использованием сверхвысоких (СВЧ) и крайне высоких (КВЧ) частот.

В конструкции СВЧ-влагомера (разработчик ВолгоУралНИПИгаз) использованы специальные волноводные ячейки, которые позволяют проводить дискретные и непрерывные измерения как в лабораторных условиях, так и на технологических потоках, в том числе газожидкостных сред. Принцип работы основан на измерении степени поглощения энергии электромагнитных волн сверхвысокой частоты водой и контролирующим веществом. Конструкция СВЧ-влагомера исключает воздействие агрессивных компонентов контролируемой среды на измерительные элементы прибора. Прибор надежен в эксплуатации и прост в обслуживании.

Метод КВЧ-спектроскопии основан на том, что интенсивность спектральной линии поглощения воды в КВЧ-диапазоне является преобладающей по сравнению с интенсивностью спектральных линий примесей природного газа, а процесс измерения влажности проис-

ходит без непосредственного контакта газовой смеси с КВЧ-детектором.

КВЧ-влагомер градуируется эмпирически, причем для этой цели могут быть использованы неполярные газы, в которых диэлектрическая проницаемость пропорциональна плотности. Важнейшим источником погрешности КВЧ-влагомера является температура. Для устранения температурной погрешности резонансная камера термостатируется или изготавливается из инвара.

Кроме того, в работе / 64 / рассматриваются конструкции, принципы работы и технические характеристики влагомеров отечественного и зарубежного производства, даются заключения о применимости их на предприятиях РАО "Газпром", а также приводится список предприятий (фирм)-изготовителей с указанием их адресов. Помимо этого рассматривается химический метод определения влажности газов, дается описание конструкции и принципа работы установки ВНИИГАЗа по химическому связыванию водяного пара в газах и количественному определению его содержания в природных газах.

I.3. Приборы для отбора проб подземных вод

При гидрохимическом контроле исследователь имеет дело с двух- или трехфазным потоком.

Трехфазный поток (газ-жидкость-твердое вещество) можно рассматривать как наиболее общий случай в практике гидрохимического контроля. Действительно, в газовых и газоконденсатных скважинах и наземных коммуникациях могут двигаться: газ, водный-углеводородный конденсат и твердая фаза (частицы породы, цементного камня или солей, выпавших в стволе скважины).

Двухфазный поток может быть двух типов: смесь газа и твердой фазы, смесь газа и жидкости. Для нас наибольший интерес представляют параметры газожидкостного потока. Примерами таких потоков могут служить потоки газоконденсата, газоводяных смесей и газированных нефтей. Из-за негомогенности компонентов смеси потока концентрация отдельных фаз меняется по длине ствола скважины и в наземных коммуникациях.

Структура двухфазного потока зависит от ряда факторов: скоростей потока, диаметра трубы (скважины), количественного соотношения фаз. Последнее обстоятельство особенно важно для характеристики газожидкостной смеси. Так, если концентрация жидкой

фазы (водный и углеводородный конденсат) мала, то образуется дисперсная структура, при которой капли жидкости равномерно распределены в газе. Если же мала концентрация газовой фазы, то возникает пузырьковая структура, при которой пузырьки газа равномерно распределены в жидкости.

С ростом доли жидкой фазы начинается расслоение фаз и появляется раздельное их течение. В этом случае в стволе скважины жидкость располагается в виде кольцевого слоя вдоль стенок скважины, а в средней части трубы сохраняется дисперсно-капельная структура.

Следовательно, при отборе проб жидкости, выносимой газом, желательно учитывать характер газожидкостного потока. В большинстве случаев при гидрохимическом контроле мы сталкиваемся с дисперсной структурой газожидкостного потока, при которой капли жидкости равномерно распределены в газе, а количество жидкости несоизмеримо мало по сравнению с газом. Как известно, в составе жидкостей, выносимых газом, может присутствовать водный конденсат (конденсационная вода), пластовые воды, углеводородный конденсат, нефть и т.д. Естественно, для гидрохимического контроля наибольший интерес представляет водная составляющая жидкой фазы.

Известно, что отбор проб воды, выносимой газом, можно проводить на групповых пунктах с помощью стационарных (контрольных) сепараторов. При этом количественные и качественные характеристики проб могут изменяться в широких пределах при неизменных условиях эксплуатации скважины. Колебания количества и качества выносимой воды могут быть вызваны несовершенством обвязки групповых пунктов, недостаточной герметичностью запорной аппаратуры, удаленностью скважин от групповых пунктов и сложным профилем шлейфов. В пониженных участках последних может происходить периодическое накопление с последующими выбросами воды. Кроме того, значительная протяженность газосборных линий может привести к дополнительной конденсации паровой влаги в системе шлейфов. Наконец, схемы обустройства некоторых газовых и газоконденсатных месторождений включают кустовую обвязку эксплуатационных скважин.

Становится очевидным, что лучше всего отбирать пробы воды на устье эксплуатационных скважин, а при невозможности этого - на ближайшем удалении от них. Естественно, для таких целей стационарные крупногабаритные сепараторы малопригодны. Учитывая это, для отбора жидкости (в том числе воды), выносимой из скважин, были

разработаны различные малогабаритные сепарационные установки. Одна из них -малогабаритная сепарационная установка МГСУ-I-I00 /37/.

Технические характеристики установки следующие:

максимальное рабочее давление - I50 кгс/см^2, максимальная рабочая температура +50^{0}С, минимальная + 5-6^{0}С, объем сепарируемого газа - 30-40 м^3/ч, масса установки - I2 кг, габариты - I000 х 500 мм.

Расход газа на установке фиксируется стандартным газовым счетчиком. Установка рассчитана на рабочее давление до I50 кгс/см^2 и перед началом работы, а также периодически в процессе эксплуатации она опрессовывается давлением 200 кгс/см^2. В комплекте имеется система соединительных патрубков, обеспечивающих подсоединение установки на устье скважин. Детали установки выполнены из коррозионно-стойких материалов. Монтаж-демонтаж установки на скважине занимает не более 30 мин. Для проведения исследований на одной скважине требуется I,5-2 ч.

В практике отбора проб жидкости на разрабатываемых месторождениях используются каплеотделители, коллектор "Надым-I" и "Надым-2" конструкции ТюменНИИгипрогаз. Последний, в частности, исключает выпуск газа в атмосферу. Кроме того, существуют многочисленные модификации малогабаритных сепараторов, сконструированные и изготовленные в самих газодобывающих организациях.

2. ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ОТБОРА ПРОБ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ГИДРОХИМИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ

2.I. Виды проб

Гидрохимический контроль за обводнением и солеобразованием (солеотложением) в конечном итоге можно свести к сравнению (сопоставлению) эталонных (фоновых) проб (анализов) подземных (гравитационных, остаточных, конденсационных) вод с пробами (анализами) вод, отобранными при эксплуатации газовых скважин и представляющими собой в большинстве случаев смесь различных типов подземных вод с техническими жидкостями.

Следовательно, для нужд гидрохимического контроля необходимо отбирать как "фоновые" (эталонные) пробы, так и "текущие"*. Основное требование, предъявляемое к "фоновым" пробам, - чистота их, отсутствие технических примесей и максимальное приближение к составу вод в пластовых условиях, так как по этим пробам изучается начальный состав пластовых флюидов. Что же касается "текущих" проб, то они отбираются из эксплуатационных скважин с целью изучения процессов, сопровождающих добычу газа (обводнения, солеобразования, коррозии и т.п.). Следовательно, состав их должен отражать эти процессы, а также результаты технического воздействия на пласт или скважину.

Изучение фонового состава пластовых (гравитационных) вод начинается еще на стадии поисково-разведочных работ и продолжается в дальнейшем. Требования, предъявляемые к кондиционным пробам пластовых вод, условиям и методике их отбора отражены в ряде руководств /22, 31/. Что же касается фоновых (эталонных) проб остаточных и конденсационных вод, то рекомендации по их отбору приводятся в последующих разделах.

Пробы воды различаются также по характеру среды, из которой они отбираются. Выше отмечалось, что при гидрохимическом контроле отбор проб воды при эксплуатации газовых и газоконденсатных скважин обычно осуществляется из трех- или двухфазного потока с абсолютным преобладанием газовой фазы на устьях скважин через сепараторы. При изучении гидрохимического фона пластовых вод, а также при исследовании пьезометрических скважин глубинные и устьевые пробы воды отбираются из среды с преобладанием жидкой фазы.

Независимо от назначения и места отбора проб, а также среды из которой они отбираются (преимущественно газовая или жидкостная), все пробы воды можно разделить на отобранные при соприкосновении с атмосферой (негерметичный отбор) и без соприкосновения (герметичный отбор). Кроме того, пробы можно различать на отобранные с сохранением термобарических условий точки отбора и без их сохранения.

---

* "Текущие пробы" - условное название, в дальнейшем изложении они именуются пробами для гидрохимического контроля, пробами для контроля за обводнением и т.д.

При обычном негерметичном отборе проб искажения состава могут быть связаны как с отрицательным влиянием соприкосновения с атмосферой, так и с изменением термобарических условий. При *герметичном отборе, но без сохранения* или с частичным сохранением термобарических условий, искажения состава связаны только с изменением начальных термобарических условий, в которых существовала вода до отбора.

Обычный негерметичный отбор проб воды обеспечивает объективное определение только устойчивых по отношению к влиянию атмосферы компонентов (хлор, сульфаты, натрий, калий и др.). При герметичном отборе, но без сохранения начальных термобарических условий, искажения состава могут быть связаны с изменением концентраций ряда компонентов, но в наибольшей степени они касаются тех компонентов, которые входят в равновесные химические системы: *карбонат-бикарбонатную, сульфидную и др.* (*карбонат и бикарбонат* ионы, кальций, магний, величины pH и Eh и т.д.). Одна из причин этого - разгазирование воды в момент отбора пробы или в процессе анализа ее и связанное с ним снижение парциальных упругостей кислых компонентов (CO_2, H_2S) в воде. Последнее приводит к нарушению равновесий и выпадению части солей в твердую фазу.

Следовательно, лабораторные анализы химического состава подземных вод лишь в той или иной степени приближаются к действительным (пластовым). Учитывая это, рядом исследователей были предложены различные усовершенствования методов отбора проб воды (выдавливание первых порций отобранной воды последующими, закупорка сосудов без воздушного затвора, вакуумирование сосудов при отборе и т.д.). Следует отметить, что эти усовершенствования в значительной мере сокращают потери неустойчивых компонентов и повышают качество анализов воды. С той же целью отбираются специальные пробы-зарядки, в которых неустойчивые или малоустойчивые компоненты пластовых вод консервируются специальными растворами в полевых условиях в момент отбора пробы или же определяются сразу после отбора ее. Концентрации некоторых компонентов пластовых вод, как отмечалось, тесно связаны с термобарическими условиями их существования. С изменением температуры и давления происходит частичное выделение компонента из раствора. В этом случае для определения действительных концентраций тех или иных компонентов пластовых вод можно проводить лишь герметичный отбор проб с сох-

ранением термобарических условий точки отбора пробы, либо консервирование неустойчивых компонентов пластовых вод на забое скважин с помощью различных модификаций глубинных пробоотборников, либо определение этих компонентов с помощью селективных электродов. Следует отметить, что работы по определению концентраций неустойчивых компонентов непосредственно в скважине или же с помощью специальных проб не получили широкого распространения и носят скорее поисковый, чем массовый характер.

2.2. Периодичность отбора проб

В настоящее время гидрохимический контроль включает в себя не только контроль за обводнением газовых и газоконденсатных скважин, пластов, залежей и месторождений, но и контроль за солеобразованием и солеотложением. Наблюдения за интенсивностью выноса железа из эксплуатационных скважин, т.е. интенсивностью коррозии и признаками разрушения цементного камня, также можно отнести к разряду гидрохимического контроля.

Следовательно, периодичность (частота) отбора проб, прежде всего, должна определяться целью (задачами) гидрохимического контроля (за обводнением, за солеотложением, за коррозией и т.д.). Можно полагать, что периодичность отбора проб при любом виде гидрохимического контроля должна отвечать следующему условию: количество проб должно быть необходимым и достаточным для обеспечения объективных заключений, выводов и прогнозов по контролю за обводнением, солеотложением и коррозией.

Вместе с тем следует признать, что при определении необходимого и достаточного количества проб даже на основе одной лишь геологической информации нельзя выработать единые нормы частоты отбора проб не только для всех месторождений региона, но даже для разных залежей одного и того же месторождения.

Поясним это на примерах. Так, в работе /53/ на примере сравнительно мелких газоконденсатных месторождений Краснодарского края рекомендуется следующая периодичность отбора проб при контроле за обводнением:" Пробы воды на краткий анализ для определения содержания контролируемых компонентов должны отбираться регулярно и по всему действующему фонду скважин один-два раза в месяц при их нормальной эксплуатации, по приконтурным скважинам - четыре-пять раз. В случае заметного увеличения содержания хлорионов нужно отбирать пробы чаще: ежесуточно или даже несколько раз

в сутки (контрольные замеры). Такую же периодичность необходимо соблюдать и при отработке скважин после капитального ремонта по изоляции притока пластовой воды" /53, с.143/. Кроме того, "с целью более правильного понимания механизма продвижения пластовых вод желателен отбор проб воды в течение длительного времени по нескольким скважинам до их полного обводнения. С определенной периодичностью необходимо отбирать пробы для проведения полного анализа" /53, с.143/.

В.Н.Корценштейн /30, с.123/ по поводу периодичности отбора проб для гидрохимического контроля за обводнением сообщает следующее: "Касаясь частоты отбора проб, следует указать на острую необходимость ежегодного 3-, 4-кратного отбора жидкости из контрольных сепараторов. Лишь в этом случае можно проследить начальную фазу появления первых признаков обводнения. До появления четких признаков поступления пластовых вод следует ограничиться сокращенными анализами воды с учетом конкретных гидрохимических корреляти вов соответствующих месторождений. Полные подробные анализы необходимы лишь для подтверждения приближения непосредственной опасности обводнения".

Для пластово-сводовых газовых и газоконденсатных залежей Восточной Туркмении, связанных с терригенными коллекторами шатлыкского горизонта (K_I^h), мощностью ~30-70 м гидрохимический контроль за обводнением базировался, например, на ежемесячном отборе проб для определения содержаний хлора и периодическом (2-4 раза в год) отборе проб на полный химический анализ по всему фонду эксплуатационных скважин.

А.П.Каменев (1989) для газовых (сеноманских) залежей севера Тюменской области периодичность отбора проб при контроле за обводнением ставит в зависимость от расстояния интервала перфорации эксплуатационной скважины до текущего положения ГВК. Если расстояние составляет 5 м и менее, то проба отбирается раз в месяц, если 5-10 м - раз в два месяца, 10-15 м - раз в квартал, 15-20 м - раз в полугодие, и, наконец, при расстоянии от 20 до 35 м пробы должны отбираться лишь на скважинах с неудовлетворительным или неясным качеством цементирования и с забоями, расположенными ниже ГВК или выше, но в непосредственной близости от него. По остальным скважинам отбор проб жидкости производить необязательно. Эти правила сформулированы для массивных залежей, относительно простого геологического строения с большим этажом

газоносности, залегающих на сравнительно небольших глубинах, с хорошими коллекторскими свойствами природных резервуаров, выдержанным составом пластовых вод и свободных газов (95-98 % CH_4). Кроме того, выше этих залежей промышленные скопления газа отсутствуют.

Вместе с тем эти "местные" правила и принципы уже не могут быть полностью перенесены на пластово-сводовые газоконденсатные залежи того же севера, залегающие в переслаивании нижнемеловых терригенных отложений, треть из общего числа которых, например на Уренгойском ГКМ, имеет высоту менее 50 м и почти половина - менее 100 м. Кроме того, зачастую эти залежи из-за негерметичности колонны обводняются водами вышележащих сеноманских отложений - основного газоносного горизонта Западной Сибири.

Известно, что в коллекторах с хорошими ФЕС, например, песчаниках (K_2с) севера Тюменской области, текущее положение ГВК хорошо прослеживается методами ГИС. В то же время при низкой минерализации пластовых вод и сравнительно низкой пористости коллекторов (12-20 %) прослеживание текущего положения ГВК этими методами вызывает затруднения*. Следовательно, при установлении частоты отбора проб при гидрохимическом контроле за обводнением необходимо учитывать также возможности других видов контроля. Так, можно полагать, что для залежей пластового типа с неоднородными коллекторами, характеризующимися плохими ФЕС, "нагрузка" на гидрохимический контроль должна быть выше, чем для залежей массивного типа с однородными и хорошими коллекторами.

Если помимо геологической информации (размеры и тип залежи, характер природного резервуара, ФЕС коллекторов, минерализация пластовых вод и т.д.) учитывать также возможности других методов контроля, климатические условия, количество эксплуатационных скважин, а также обвязку наземных коммуникаций, техническую характеристику и возможности сепараторов и т.д., то становится очевидным, что периодичность (частота) отбора проб должна устанавливаться конкретно для каждого отдельного месторождения (за-

* Для прослеживания текущего положения ГВК методами ГИС обычно оборудуется сеть специальных наблюдательных скважин. Можно полагать, что эффективность использования этих скважин выше для массивных залежей, в сравнении с пластовыми, и для однородных коллекторов с хорошими ФЕС, в сравнении с плохими.

лежи) или группы их при сходстве перечисленных выше условий.

Следовательно, какие-либо общие правила по частоте отбора проб при контроле за обводнением можно наметить лишь сугубо ориентировочно. Учитывая изложенное, а также опыт, накопленный во ВНИИГАЗе и в региональных научных и производственных организациях по гидрохимическому контролю за обводнением, представляется возможным рекомендовать следующее:

I. Пробы на сокращенный химический анализ с последующим определением концентраций наиболее информативных (для данного региона или месторождения) компонентов* отбирать ежемесячно.

2. Кроме того, периодически (I–4 раза в год) в самые сжатые сроки следует проводить одновременный и повсеместный отбор проб воды для более полного анализа. Время сплошного ("коврового") отбора проб желательно увязывать с датой построения карт текущих изобар и подъема ГВК.

3. Отбор проб воды следует начинать сразу же после ввода скважин в эксплуатацию.

Солеобразование–солеотложение может быть вызвано как нарушением термобарических и физико-химических равновесий в системе свободный газ – подземные воды, так и соприкосновением природных флюидов и технических жидкостей. Известно, что солеобразование–солеотложение наблюдается не на всех месторождениях, а работы по гидрохимическому контролю за ним обычно начинаются уже после обнаружения солей в скважинах и наземных коммуникациях. Последнее имеет место потому, что в большинстве случаев до разработки месторождения или на ранней ее стадии не проводятся исследования по совместимости природных и технических жидкостей, с одной стороны, и не моделируются геохимические процессы, сопровождающие нарушение равновесного состояния системы подземные воды–газы, с другой. Следовательно, контролю за солеобразованием–солеотложением в процессе разработки должны предшествовать, в частности, эксперименты (лабораторные и полевые)

* Для многих месторождений Северного Кавказа и Средней Азии в качестве такового использовался хлор, для Оренбургского ГКМ – калий, для газовых месторождений севера Тюменской области – комбинация из ионов хлора, общей жесткости и общей щелочности. Выбор компонентов для месторождений севера объясняется повсеместным закачиванием в пласт раствора технического хлористого кальция, который зачастую содержит в себе много калия, брома, иода и т.д.

по выяснению совместимости природных и технических жидкостей. Пробы воды для контроля за солеобразованием-солеотложением, вызванным несовместимостью природных и технических жидкостей, рекомендуется отбирать параллельно в сроки и с периодичностью отбора проб по контролю за коррозией (пробы на содержание железа). Эти пробы должны отбираться как до, так и после поступления технических жидкостей в скважины. Для обнаружения признаков солеобразования за счет нарушения равновесного состояния системы пробы воды рекомендуется отбирать в сроки и с периодичностью проб по контролю за обводнением.

3. РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ХРАНЕНИЮ И ОБРАБОТКЕ ПРОБ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Подземные воды являются сложной системой и содержат в себе разнообразные неорганические и органические вещества и растворенные газы. Формы веществ, содержащихся в воде, различны: молекулы, их диссоциаты, комплексные соединения, коллоиды, взвешенные и эмульгированные вещества. Состав и состояние подземных вод под влиянием физических, химических и микробиологических воздействий могут претерпевать серьезные изменения. При этом степень и скорость изменения концентраций отдельных компонентов в водных пробах зависят не только от геохимического типа воды и условий отбора проб, но и хранения их. При хранении проб некоторые компоненты могут окисляться кислородом воздуха (например железо, карбонаты, сульфиды и др.), другие - осаждаться (карбонаты кальция и магния, гидроокислы железа), третьи - улетучиваться (растворенные газы). Микрокомпоненты в растворенном или коллоидном состоянии, как и некоторые органические соединения, могут необратимо сорбироваться на стенках посуды или на частицах взвеси. Под влиянием микроорганизмов, содержавшихся или попавших в пробу воды, возможно исчезновение одних веществ и появление других (например, соединений азота, кремния, фосфора, углерода).

Важнейшей характеристикой состояния подземных вод являются водородный показатель (pH) и окислительно-восстановительный потенциал (Eh), которые в поверхностных условиях также неустойчивы и быстро меняют свое значение особенно при нарушении условий хранения отобранной пробы.

Эти обстоятельства заставляют с особым вниманием относиться

к хранению проб подземных вод с тем, чтобы состав их по возможности не изменялся за время хранения пробы. Необходимо помнить, что длительное хранение пробы без изменения ее качества возможно только для ограниченного числа компонентов и показателей, и только в течении определенного времени. Следовательно, желательно, с одной стороны, всемерно стремиться к сокращению сроков хранения проб, а, с другой, как отмечалось, консервировать их или же определять некоторые компоненты и показатели (pH, Eh) непосредственно в момент отбора.

Для обеспечения этого условия предлагается система тестирования проб воды с помощью бумажных индикаторных полос, что обеспечивает возможность предварительного диагностирования отобранной жидкости с использованием минимального количества химикалий непосредственно в условиях промысла.

Можно полагать, что в общем случае объективность гидрохимической информации может быть обеспечена лишь при соблюдении требований отбора первичной обработки, хранения и анализа проб воды. На эту общую схему накладываются требования целевого назначения гидрохимических исследований (контроль за обводнением, солеотложением, коррозией и т.д.).

3.1. Сосуды для отбора и хранения проб

Емкость, в которой хранится проба, и пробка, которой она закрывается, не должны являться причиной (источником) загрязнения пробы или утраты ею отдельных компонентов вследствие процессов химического взаимодействия с материалом емкости, адсорбции или улетучивания. Например, стеклянные сосуды могут явиться причиной увеличения содержания в пробе воды натрия или двуокиси кремния. На поверхности стекла могут адсорбироваться микрокомпоненты, органические соединения. Исходя из этого, воды для определения солевого состава и состава микрокомпонентов должны отбираться в полиэтиленовые емкости. Если же отбор производится в стеклянную посуду (при отсутствии полиэтиленовой), то следует помнить, что бутылочные сорта окрашенных стекол содержат больше примесей - микрокомпонентов, чем белые. Поэтому пробы для определения микрокомпонентов предпочтительнее отбирать в бутылки из белого стекла.

Емкости из полиэтилена могут явиться источником загрязнения пробы воды органическими веществами, а также потерь летучих орга-

нических веществ. Поэтому пробы воды, предназначенные для определения органических веществ, отбираются, как правило, в стеклянную посуду. Следует также помнить, что резиновые пробки могут загрязнять пробы воды различными микрокомпонентами (цинк, сурьма и др.). Чтобы исключить ошибки, связанные с выбором емкости, ее очисткой, целесообразно периодически отбирать, консервировать и анализировать холостые пробы.

3.2. Очистка сосудов

Способ очистки зависит от материалов сосуда, природы исследуемых веществ. В общем случае стеклянные сосуды моются водой и моющими средствами, затем обрабатываются хромовой смесью (I весовую часть бикарбоната калия растворяют в 2,5 весовых частях воды, приливают серную кислоту удельного веса I,84 в объемном отношении: на 2 части раствора соли I часть кислоты).

Синтетические моющие средства нельзя использовать, если в пробе должны определяться фосфаты и сульфаты. Хромовую смесь не применяют, если в пробе нужно определять хром. Полиэтиленовую посуду и пробки очищают путем обработки соляной кислотой.

Стеклянные сосуды очищают хромовой смесью, несколько раз споласкивают водой, затем дистиллированной водой и высушивают.

Резиновые пробки обрабатывают моющими средствами, кипятят в 5 % растворе соляной кислоты, после чего тщательно споласкивают водой и далее – дистиллированной водой.

3.3. Обработка проб

I. Фильтрация. Элементы и соединения в природных водах, как отмечалось, присутствуют в разнообразных формах – растворенной (молекулярной, ионной), взвешенной и коллоидной. Коллоидные и взвешенные частицы характерны для гидроокисей железа, марганца, алюминия, карбоната кальция, частиц глинистых минералов, гумусовых кислот.

Во взвешенном и сорбированном на минеральных частицах состоянии могут мигрировать хлорорганические, фосфорорганические и др. пестициды, нефтепродукты, микрокомпоненты – металлы.

Если целью анализа является определение растворенных форм, то отбор водной пробы должен сопровождаться фильтрацией воды через бумажный или мембранный фильтр.

Для отделения грубодисперсной смеси достаточно использовать бумажные фильтры "синяя" или "белая" лента. Тонкодисперсную взвесь удаляют фильтрацией воды через мембранные фильтры различной пористости. При этом надо иметь в виду, что часть элементов сорбируется на взвешенных минеральных частицах, что приводит к уменьшению их концентраций в растворе. При консервации проб кислотами, способными растворять и выщелачивать некоторые компоненты из сорбированного состояния, происходит их переход в водную фазу.

2. Консервация проб. Для того, чтобы обеспечить сохранение водной пробы без изменения концентраций исследуемых компонентов используют специальные средства (консерванты), добавляя их к пробе. Пробы воды обычно консервируют в момент отбора их, поэтому консервацию можно рассматривать как часть процесса отбора проб и как этап обработки их перед анализом.

Сроки хранения водных проб могут быть увеличены путем их содержания в холодильнике (t-2-5 °С). При этом необходимо избегать замораживания пробы, так как при замораживании происходит процесс "криогенной метаморфизации" воды, который заключается в том, что при замерзании из раствора выпадают малорастворимые соли карбонатов (обычно кальция, магния, стронция, бария и др.), которые при размораживании пробы остаются в твердой фазе.

Выбор способа консервации зависит, главным образом, от свойств определяемого компонента, особенностей последующего химико-аналитического метода определения.

Наиболее распространенным способом консервации является добавление в пробу воды специальных веществ, называемых консервантами. В качестве консервантов используют определенное (обычно небольшое) количество кислот, щелочей, солей, добавляемых к исследуемой воде после отбора пробы. Иногда на месте отбора необходима фиксация определенных водорастворенных компонентов, для чего к пробе добавляют специальные реактивы, например, при определении сероводорода и углекислоты. Такие пробы отбирают в отдельные сосуды.

Используемые консерванты должны быть химически чистыми и предварительно проверены на чистоту в холостом опыте. Следует учитывать возможность разбавления воды в отобранной пробе при

добавлении консервантов, поэтому консерванты должны быть как можно более концентрированными (например, кислоты) либо должны вводиться определенные поправки, учитывающие объем консерванта.

Некоторые консерванты способны взаимодействовать с содержащимися в воде соединениями. Это определяет возможность использования кислот для консервации водных проб только при отсутствии в них взвешенных коллоидных частиц. Неприемлемо применение кислот и при консервации вод, окрашенных гумусовыми веществами, которые в кислой среде выпадают в осадок, что может привести к осаждению и элементов - комплексообразователей (например, металлов). В щелочных и сульфидных водах подкисление вызывает изменение их кислотно-щелочных и окислительно-восстановительных состояний, в результате чего из вод могут выпасть в осадок отдельные микрокомпоненты.

В общую посуду может быть отобрана проба воды, предназначенная для анализа лишь тех компонентов, которые требуют одинаковых условий консервации и хранения.

Необходимые для анализа объемы воды зависят от используемых методов, что должно быть заранее оговорено.

Приводим здесь некоторые рекомендации по отбору, хранению и способам консервации проб воды (табл.I)

Таблица I

Способы консервации и методы анализа отдельных компонентов водных проб

Компоненты	Посуда для отбора (С-стекло, П-полиэтилен)	Способ консервации	Методы анализа
1	2	3	4
Хлориды	С,П	не консерв.	титриметрия
Сульфаты	С,П	не консерв.	весовой
Гидрокарбонаты	С,П	-"-	титриметрия
Карбонаты	-"-	-"-	-"-
Натрий	-"-	-"-	фотометрия
Калий	-"-	-"-	-"-
Кальций	С,П	возм.подкисление	титриметрия
Магний	С,П	-"-	-"-

Продолжение табл.I

1	2	3	4
Бромиды	С,П	не консерв.	титриметрия
Иодиды	-"-	-"-	-"-
Бор	-"-	-"-	-"-
pH	-"-	-"-	потенциометрия
Железо	С,П	подкисление HCl	весовой
Нитраты, нитриты аммония	С,П	не консерв.	потенциометрия
Кремний, кремнекислота	П	-"-	колориметрия
Сухой остаток	С,П	-"-	весовой
Металлы (Co, Mn, Cu, Pb, Ag, Cr, Zn, Ba, Bi, Cd, Mo, As, Ni, Sr, V, Hg)	П	подкисляют HNO_3	атомная адсорбция
Растворенные газы: Метан, его гомологи, азот и др.	С	не консерв.	газовая хроматография
Сероводород	С	ацетат кадмия	титриметрия
Углекислота	С	$BaCl_2+BA(OH)_2$	-"-

3.4. Документация проб

Документация проб строго обязательна. Каждая проба воды снабжается этикеткой (паспортом). Желательно одну этикетку привязывать к горлышку, вторую наклеивать на посуду, так как на практике этикетки часто отвязываются, теряются, путаются и т.д. На этикетке указывается геологическая привязка (пласт, объект, интервал отбора), способ и место отбора, способ консервирования, вид анализа, на который отобрана проба, кем произведен отбор. Отдельно прилагается опись проб, которая дублирует все данные, приведенные на этикетке. Паспорт (этикетка) должна заполняться простым карандашом (не химическим).

4. ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

4.1. Внутрилабораторный контроль качества анализов

Внутрилабораторный контроль обязателен при выполнении полных и сокращенных анализов ионно-солевого состава подземных вод, а также при определении отдельных компонентов вещественного состава /39,44,52/.

В комплекс оценочных показателей качества гидрохимических анализов включаются:

1. Взаимное согласование найденных содержаний катионов и анионов.

2. Сравнение найденной величины сухого остатка с расчетной.

3. Нахождение случайных погрешностей (воспроизводимости) для каждого компонента состава.

4. Установление величины систематических расхождений.

На стадии разработки аналитического метода и методики исследования аналитик должен выявить различные виды погрешностей, обусловленные разными факторами, которые сильно влияют на величину показателя точности (суммарного среднеквадратичного отклонения).

Такими факторами могут быть: степень концентрирования, влияние состава пробы и мешающих компонентов, разбавление, устойчивость компонентов во времени и т.д. Исследование этих факторов и оценка соответствующих погрешностей должны быть проделаны на стадии постановки методики в соответствии с задачей, стоящей перед аналитиком.

При разработке методики, применимой к конкретно поставленной задаче, аналитик должен стремиться получить результаты с наименьшей величиной случайной погрешности при отсутствии (или незначимой) систематической ошибки, применяя оптимальные средства измерений, вводя буферные растворы или поправочные коэффициенты.

4.2. Систематическая погрешность измерения

При анализе подземных вод систематическая погрешность может возникать вследствие разнообразных причин: смещение начала отсчета регистрирующих устройств, ошибки в приготовлении головного эталонного раствора, влияние мешающих компонентов и состава проб, потери при концентрировании, неполнота протекания химических реа-

ций и т.д. Точность и чувствительность анализов для каждого компонента разная и зависит от выбранной методики. Напомним, что чувствительность – это массовая концентрация компонента, достоверно обнаруживаемая данным методом /39, 52/.

При полном анализе воды взаимное согласование найденных содержаний анионов и катионов и сравнение найденной величины сухого остатка с расчетной служат контролем точности анализа и выполняются самим аналитиком.

Погрешность анализа (П, %) вычисляются по формуле:

$$П = \frac{A - K}{A + K} 100\ \%,$$ где

А – сумма анионов, мг-экв/л
К – сумма катионов, мг-экв/л .

Допускаются следующие погрешности:

Содержание анионов, мг-экв/л	Погрешность (П), %
Более 15	2
15-5,0	3
4,9-3,0	7
2,9-2,0	10
менее 2	не регламентируется

Для сокращенных анализов, в которых сумма $Na+K$ определяется по расчету, необходимо помнить, что здесь понятие концентрации натрия вещь чисто условная и обозначает лишь разницу между суммой анионов и катионов.

Оперативный самоконтроль результатов определения общей минерализации и сухого остатка, а также обнаружения грубых промахов в расчетах при сокращенном анализе (если сумма натрия и калия определяется по расчету) проводится по экспериментально найденному значению А.С погрешностью, не превышающей 10 % относительной, минерализацию воды можно рассчитать по формуле

$$Мр = А \times Кр,$$

где Мр – минерализация воды, расчетная, мг/л; А – сумма анионов экспериментальная, мг-экв/л; Кр – коэффициент пересчета.

Значение Кр в свою очередь зависит от А:

А	Кр
< 7	75
7-15	70

I5-80	65
> 80	60

Величину сухого остатка (С.О.) рассчитывают по формуле:

$$С.О. = Мр - 0,5\ HCO_3',$$

при этом величина сухого остатка, экспериментально найденная при выпаривании исследуемой воды, не должна превышать величину вычисленного сухого остатка.

Для оценки воспроизводимости выполняют выборочный повторный анализ части проб воды из каждой контрольной партии. Такой контроль отвечает современным метрологическим требованиям и обеспечивает выявление недоброкачественных анализов с 95 % вероятностью.

При этом рядовые и контрольные определения выполняются, как правило, одновременно, но желательно разными исполнителями. При обнаружении недопустимых расхождений между основным и контрольным результатами повторные анализы выполняются из дубликата и не позднее, чем через трое суток после окончания первого анализа, дабы избежать возможного изменения солевого состава при хранении пробы.

Систематическая погрешность должна определяться на стадии разработки методики. Особым моментом при этом является изучение влияния мешающих компонентов и состава пробы. Разработчик методики должен планировать эксперимент таким образом, чтобы выявить наличие влияния во всем диапазоне содержаний мешающих компонентов во всех типах вод, на которые распространяется методика. Влияние мешающих компонентов можно рассматривать как систематическую погрешность, которую в процессе разработки методики можно устранить или свести к минимуму, добавляя в пробы буферные смеси или вводя поправочные коэффициенты.

В эмиссионном пламенно-фотометрическом или атомно-абсорбционном методах анализа подземных вод систематическая погрешность может быть вызвана наличием фона в области аналитической линии определяемого компонента. В нашем примере это особенно сказывается при влиянии иона кальция на линию калия в растворах, полученных из скважин северных месторождений, где хлористый кальций закачивают в скважины для борьбы с кристаллогидратами. Устранить эту погрешность можно, вычитая сигнал фона из суммарного сигнала определяемого компонента и фона.

Систематическая погрешность, вызванная неправильным приготовлением эталонного раствора, может быть выявлена путем контрольного приготовления эталона из новой партии реактивов, выполненная, по возможности, другим аналитиком.

Приборные ошибки должны быть выявлены и устранены путем поверки приборов. Неисключенная систематическая погрешность обусловлена неучитываемыми вариациями состава пробы и является составляющей суммарной погрешности измерений.

4.3. Случайная погрешность измерений

Погрешность измерений, оставшаяся после устранения систематической погрешности, называется случайной. Обычно в ее формировании участвует большое число факторов, эффект действия каждого из которых выявить достаточно сложно, а при тех требованиях к точности, которые предъявляются к методикам анализа подземных вод, это и не нужно. Случайная погрешность может произойти по разным причинам: плохо вымытая посуда, используемая на скважине при отборе, случайная небрежность при анализе, разложившийся реактив и т.д. Их трудно предусмотреть, поэтому резко отличающиеся от обычных результаты анализов необходимо обязательно перепроверять, желательно другим аналитиком, чтобы исключить возможность повторения ошибок. В общем случае случайную погрешность можно рассматривать как суммарный эффект действия таких факторов. Устранить случайную погрешность результатов измерений сложно, но легко учесть ее влияние на оценку истинного значения измеряемой величины.

Для определения случайной погрешности результатов анализов вычисляют относительные расхождения (П, %) между результатами рядового (основного) и контрольного анализов по формуле

$$П = \frac{2(Ср - Ск)}{(Ср + Ск)} \times 100\ \%,$$

Ср и Ск – результаты основного и контрольного анализов.

Величину П сравнивают с допустимыми расхождениями ($Д_2$). Допустимые расхождения действительны для любого метода определения компонентов состава подземных вод. При попадании Ср и Ск в разные интервалы содержаний принимают погрешность, относящуюся к большему результату.

Таблица допустимых отклонений для основных компонентов состава приводится ниже (по данным ВСЕГИНГЕО, табл.2).

Таблица 2

Допустимые относительные расхождения ($\mathcal{D}_2$)
между основными и контрольными определениями
(в процентах)

Компонент состава	Единицы измерения	Интервал содержаний	$\mathcal{D}_2$, %
Хлориды, гидрокарбонаты, сульфаты, кальций, магний, натрий, калий	мг-экв/л	менее 0,30	83
		0,30 –0,49	56
		0,50 –0,99	42
		I,00 –I,99	28
		2,00 –4,99	I4
		5,00 и более	8
Бром	мг/л	менее 5,00	83
		5,00 –9,9	42
		I0 и более	28
Йод	мг/л	менее 3,00	83
		3,00 –4,99	42
		5,00 и более	28
Бор	мг/л	менее 0,30	83
		0,30 –0,69	42
		0,70 и более	28

Примечание: если проба поступает в нескольких бутылках, то для выявления возможных ошибок при отборе в каждой пробе определяют какой – либо устойчивый компонент, обычно, хлор. Затем содержание бутылок объединяют.

Существуют так называемые "субъективные" ошибки – "поправки на аналитика", которые происходят оттого, что при работе, особенно методами "мокрой химии", такими как титриметрия, колориметрирование и некоторые другие, происходит закономерное искажение результатов анализов по причине субъективного восприятия аналитиком, например, требуемой цветовой гаммы. Чтобы избежать этих неточностей, приходится с начала и до конца эксперимента работать с одним аналитиком.

Кроме того, существует довольно много ошибок, которые происходят от неправильной расшифровки имеющейся аналитической инфор-

мации и носят принципиальный характер. Одной из наиболее существенных ошибок, встречающихся при проведении аналитических определений состава жидкостей, выносимых из эксплуатационных скважин, является традиционный метод определения содержания натрия, как разницы между суммой анионов и катионов. Проведенные работы показали, что определение натрия этим способом в пластовых водах, особенно обладающих высокой минерализацией, эффективно и достаточно правильно. В конденсационных низкоминерализованных (М до I г/л) водах ошибка при определении натрия расчетным способом может достигать десятков процентов из-за игнорирования присутствия в составе воды таких, например, ионов как NH_4^- и водород, концентрация которых из-за специфики формирования этих вод сравнима или даже превышает таковую для натрия. И, наконец, в водах, содержащих примесь технических растворов как органического, так и неорганического характера, эта ошибка может превышать 300 и более процентов: например, в случае обработки скважины соляной кислотой или органическими ингибиторами, которые, изменяя pH раствора, находящегося в равновесии с газовой фазой, переводят кислые газы, и, в частности, CO_2 в ион HCO_3^- и далее CO_3^{2-}, при этом противоионом, естественно, является не натрий, а ион водорода. В этом случае самое серьезное внимание, как показано выше, должно уделяться величине pH. Отклонение этой величины более чем на I единицу в любую сторону является сигналом присутствия в воде примеси ингибитора и требует более тщательной интерпретации материала.

4.4. Лабораторные методы анализа природных вод

При работе мы использовали различные методы определения химического состава подземных вод: методы "мокрой химии", колориметрирования, пламенной и атомно-абсорбционной спектрофотометрии, весовой метод определения, pH - метрия и др. Все они подробно изложены в соответствующих изданиях /55, 62/.

Установлено, что при определении состава вод, отобранных из скважин газовых месторождений, наиболее объективные данные получаются при использовании традиционных методов "мокрой химии". Это обусловлено меньшей зависимостью результатов анализов от сложного состава жидкостей, представленных смесью пластовых вод с техническими. Результаты анализов, выполняемых по инструмен-

тальной методике желательно проверять химическими методами.

Практика показала, что при использовании спектрофотометрических или колориметрических методов желательно для исключения ошибок использовать при построении шкал эталонную воду, близкую по составу к воде месторождения (а не дистиллированную воду), или использовать метод добавок. Использование ионоселективных электродов весьма проблематично для объектов газовой промышленности и требует применения специальных дополнительных устройств для уменьшения влияния растворенной в воде органики. В любом случае инструментальные методы необходимо адаптировать для состава вод индивидуально на каждом месторождении.

Коротко охарактеризуем основные виды анализов, применяемых для выполнения подобных работ в различных лабораториях газовой отрасли.

ХЛОРНОСТЬ (сумма галогенов). Определение содержания хлорион проводится титрованием исследуемой воды раствором азотнокислой ртути в присутствии дифенилкарбазона или азотнокислого серебра в присутствии индикатора хромовокислого калия. В водах, содержащих сероводород, во избежание выпадения Ag_2S наряду с хлоридом серебра к отмеренной пробе воды прибавляют 0,5 г $NaHCO_3$ и 5 мл 5 % раствора H_2O_2, после чего раствор кипятят для удаления избытка перекиси водорода.

СУЛЬФАТ-ИОН. Распространены различные методы определения концентрации сульфатов в водах. Весовой метод состоит в связывании иона SO_4^{2} в виде сернокислого бария с последующим осаждением. Он считается наиболее точным, но весьма трудоемок и длителен, поэтому, возможно также применение комплексонометрического метода (осадок сульфата бария растворяют трилоном и избыток титруют сульфатом магния в присутствии индикатора хромоген-черного) или турбидиметрического метода, который основывается на изменении интенсивности помутнения от выделившегося в виде взвеси сульфата бария.

Определение содержания ГИДРОКАРБОНАТНОГО ИОНА заключается в прямом титровании пробы воды раствором соляной кислоты в присутствии индикатора фенолфталеина. Далее для определения КАРБОНАТНОГО ИОНА к этому же раствору прибавляют метиловый оранжевый и продолжают титрование тем же раствором соляной кислоты до перехода желтой окраски в слаборозовую.

Содержание КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ в водах определяли комплексонометрическим методом. Концентрацию КАЛЬЦИЯ определяли титрованием пробы раствором трилона Б (двунатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты) в присутствии индикатора мурексида, образующего в щелочной среде с ионом кальция малодиссоциированное соединение малинового цвета. Затем раствором трилона Б в присутствии индикатора хромоген-черного определяли объем реактива, использованного на титрование суммы кальция и магния. По разности объемов трилона, израсходованного на титрование суммы кальция и магния и отдельно кальция, устанавливали объем, израсходованный на определение магния, по которому рассчитывалось содержание иона магния.

Содержание НАТРИЯ И КАЛИЯ определяли методом фотометрии пламени, либо расчетным методом по разнице сумм анионов и катионов.

Концентрация БРОМА И ИОДА - гипохлоритным, иодометрическим методом, а содержание иода - окислением бромной водой до иодата.

Определение суммарного ЖЕЛЕЗА выполняется весовым методом, основанным на осаждении аммиаком гидратов окислов железа, фотоколориметрическим - при образовании сульфосалициловой кислотой с солями железа окрашенных комплексных соединений, трилонометрическим, основанным на образовании комплексов соединения роданового железа. Возможно также проводить атомно-абсорбционный анализ содержания железа или применять другие приборные методики.

Содержание БОРА определяют, в основном, объемным методом с образованием маннито-борной кислоты при титровании.

Для определения концентраций БИОГЕННЫХ компонентов: кремнекислоты, ионов аммония, фосфора, нитритов и нитратов используют колориметрические методы в разных модификациях.

Наконец, при определении других элементов (тяжелых МЕТАЛЛОВ и др.) были опробованы атомно-абсорбционные, атомно-эмиссионные, рентгено-флуоресцентные приборные методы, которые показали на возможность адаптации их к водам газовых промыслов.

Содержание СЕРОВОДОРОДА в пластовых водах определяют иодометрическим методом, который основан на окислении сернистых соединений раствором иода в кислой среде. Избыток иода оттитровывают раствором гипосульфита натрия известной нормальности по уравнению:

$H_2S + S_2 = 2HS' + S$, $S_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow 2NaS + Na_2S_4O_6$.

В случае невозможности определения H_2S сразу после отбора пробы его связывают 10–15 % раствором уксуснокислого кадмия.

Для определения растворенного УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА при отборе проб употребляется баритовая зарядка (15 % $BaCl$ + 1,5 % $NaOH$ на 100 г воды) на углекислоту. Затем в лаборатории проводится титрование отобранной смеси щелочью $NaOH$ до появления розовой окраски (избыток $NaOH$) при изменении pH.

Таковы, в основном, использовавшиеся в работе методы, достаточные для достижения поставленной задачи. В отдельных случаях приходилось видоизменять методики в зависимости от конкретных задач.

Для обеспечения мобильности анализа вод газовых месторождений непосредственно на промысле при отсутствии оборудованной лаборатории и квалифицированного персонала можно рекомендовать использование тестовых полосок, которые бывают в продаже. Метод основан на принципе колориметрирования: полоска бумаги, пропитанная определенным составом, опускается в анализируемую жидкость. В результате химической реакции она окрашивается в определенный цвет, по интенсивности которого при сравнении с цветовой шкалой (шкала прилагается) можно ориентировочно определить концентрацию компонентов (хлорность, щелочность, жесткость, кальций, общее железо, аммоний, нитриты, нитраты, некоторые другие компоненты). Использование набора тестов, например, на месторождениях севера Тюменской области, дает возможность надежно отличать воды различного генезиса: пластовые, конденсационные, техногенные ($CaCl_2$, $NaCl$).

5. ФОНОВЫЙ СОСТАВ ПОДЗЕМНЫХ ВОД РАЗРАБАТЫВАЕМЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

5.1. Источники поступления подземных вод в газовую (газоконденсатную) залежь при разработке

За время формирования и существования залежи между нею и окружающими водами устанавливается состояние относительного равновесия. Отбор газа из залежи приводит к нарушению физико-химического и гидродинамического равновесий в системе залежь – пластовые воды и сопровождается внедрением в залежь пластовых (гра-

витационных) вод (подошвенных и контурных). Внедрение находит отражение в появлении примеси пластовых вод в жидкости, выносимой газом из скважин, подъеме ГВК, "стягивании" контура, падении уровней (давлений) в пьезометрических скважинах и других признаках проявления упруговодонапорного режима. Эти признаки указывают на то, что с внедрением подошвенных и контурных вод газовая (газоконденсатная) залежь получает дополнительную гидродинамическую энергию, т.е. находится под воздействием активной водонапорной системы месторождения, которая, в свою очередь, связана с водонапорной системой всего нефтегазоносного бассейна. По отношению к месторождению (залежи) эту систему можно назвать внешней.

В большинстве залежей наряду с хорошо проницаемыми коллекторами встречаются низкопроницаемые, переходящие в прослои и пласты непроницаемых пород. Кроме того, залежи перекрываются, а зачастую и подстилаются толщами непроницаемых пород, преимущественно глинистых и соленосных. В процессе разработки в первую очередь отрабатываются коллектора с хорошими фильтрационно-емкостными свойствами (ФЕС), тогда как коллектора с плохими ФЕС либо отрабатываются в меньшей степени, либо совсем не отрабатываются. В результате на границе коллекторов с разными ФЕС, а также коллекторов и неколлекторов возникают перепады давлений. Это приводит к выдавливанию пластовых флюидов из слабопроницаемых коллекторов и пород-неколлекторов самой залежи, а также кровли и подошвы ее в газонасыщенный объем залежи, а вернее в коллектора с наибольшим темпом падения пластового давления. Кроме того, снижение давлений в породах газовой залежи способствует увеличению вертикальных напряжений на минеральный скелет породы. Следовательно, пластовая энергия в газонасыщенном объеме разрабатываемой залежи будет увеличиваться как за счет внедрения в него пластовых флюидов из слабопроницаемых и непроницаемых пород, так и за счет увеличения вертикальных напряжений на скелет пород. Все описанные процессы рассматриваются как проявление внутреннего водонапорного режима в продуктивном пласте газовой (газоконденсатной) залежи /40, 41/.

Таким образом, в процессе разработки на залежь действует внешняя водонапорная система, воды которой подчиняются законам гравитации, и внутренняя водонапорная система, поставляющая флюиды в залежь за счет снижения внутрипорового давления. Нап-

равленность действия обеих систем одна и та же: увеличение гидродинамической энергии в залежи.

Распределение пород-коллекторов и неколлекторов в пространстве большинства газовых и газоконденсатных залежей имеет довольно сложный характер. Осложнения во внутреннем строении залежей (карманы, ниши, впадины и т.д.), вызванные структурными и литологическими причинами, часто содержат скопления гравитационных пластовых вод. Эти воды, известные под названием останцовых или целиковых, остались в "мертвых пространствах" залежи после заполнения ее газом и относятся к разряду остаточных. Они не имеют прямой связи с внешней водонапорной системой месторождения, а имеют лишь косвенную через свободный газ, поэтому, несмотря на то, что они подчиняются законам гравитации, их роль пассивна. Они как бы откачиваются газом из залежи, что приводит к увеличению объема порового пространства занятого газом, расширению газа и дополнительной потере пластового давления. Нарушение равновесного состояния между газом и собственно остаточными водами сопровождается выносом рыхло связанных остаточных вод, что также способствует некоторой потере пластового давления. Наконец с падением пластового давления в залежи начинают испаряться остаточные воды, так как влагосодержание природного газа при постоянной температуре обратно пропорционально величине пластового давления. Испарение остаточных вод приводит к уменьшению водонасыщенного объема залежи и увеличению ее газонасыщенного объема. Испарение остаточных вод при эксплуатации газовых и газоконденсатных месторождений - универсальный процесс, характерный для всех месторождений газа. В наибольшей степени он проявляется при высоких пластовых температурах и особенно при сочетании высоких температур и значительных концентраций кислых компонентов (H_2S и CO_2), так как влагосодержание природных газов увеличивается с ростом пластовой температуры и концентрации кислых компонентов.

Некоторое торможение процесса дополнительной потери пластовой энергии залежи можно ожидать за счет объемного расширения остаточных и останцовых вод при падении давления. В тоже время влияние процесса испарения остаточных вод на величину пластового давления двояко. Действительно, сокращение водонасыщенного объема залежи, как отмечалось, сопровождается расширением газа, увеличением газонасыщенного объема и снижением давления. Пос-

тушение же в газовую фазу новых порций водяного пара за счет испарения остаточных вод, наоборот, способствует увеличению давления газа /40/.

Следовательно, в противоположность действию внешней и внутренней водонапорных систем месторождения, направленному на увеличение пластовой энергии залежи в процессе разработки, механический вынос из залежи останцовых и остаточных вод приводит к снижению пластовой энергии залежи.

Учитывая изложенное, в практике разработки рекомендуется учитывать все описанные процессы, а не только внедрение в залежь подошвенных и контурных вод. Тем более, что все они с той или иной степенью приближения поддаются обсчету и моделированию.

5.2. Типы вод, выносимых газом при эксплуатации газовых и газоконденсатных месторождений

При гидрохимическом контроле исследователь сталкивается с выносом газом из эксплуатационных скважин трех типов подземных вод: свободных, связанных и конденсационных. В пластовых условиях свободные воды подчиняются действию гравитационных, связанные - поверхностно-молекулярных и капиллярных сил, конденсационные - законам термодинамики, так как находятся в парообразном состоянии/48, 60, 61/.

К свободным (гравитационным) относятся подошвенные и контурные воды, подстилающие и окружающие газовые и газоконденсатные залежи, и та часть остаточных (останцовые или целиковые воды), которая заполняет "мертвые пространства" залежи, т.е. те ее объемы, из которых газ не смог вытеснить воду при формировании залежи. Обычно минерализация и состав подошвенных и контурных вод, с одной стороны, и целиковых, с другой, практически одинаковы. Вместе с тем, иногда они существенно отличаются как по минерализации, так и по составу, что связано скорее всего с приуроченностью целиковых вод к самым застойным местам пластовой системы.

К связанным водам относятся собственно остаточные, заполняющие вместе с газом (нефтью) часть порового пространства газопродуктивных пород. Эти воды газ также не смог вытеснить из пласта при формировании залежей, так как не смог преодолеть сил сцепления их с породой. Остаточные воды состоят из прочно и рыхлосвязанной воды. Сила, с которой остаточные воды удерживаются

породой, пропорциональна расстоянию слоя воды от поверхности породы, поэтому верхние слои рыхлосвязанной воды испытывают весьма небольшое сорбционное давление (менее I кгс/см^2) /26, 60/. *В результате этого рыхлосвязанная вода* может выноситься газом вплоть до полного исчезновения.

Известно, что наибольшая остаточная водонасыщенность характерна для переходного слоя разделяющего предельно водонасыщенную и предельно газонасыщенную части, поэтому вынос остаточных вод при эксплуатации уменьшается с удалением интервала перфорации скважин от ГВК. С другой стороны, количество остаточной воды в пласте контролируется площадью пустотного пространства коллектора, которая тем больше, чем меньше размеры слагающих коллектора частиц. Следовательно, вынос остаточных вод из мелкопористых коллекторов будет выше, чем из крупнопористых. Практикой *установлено, что минерализация остаточных вод может быть меньшей*, большей и равной минерализации подошвенных. По своей природе весьма близки к описанным воды слабопроницаемых и непроницаемых пород, перекрывающих залежь, залегающих в газонасыщенном объеме, а иногда и подстилающих ее.

Условия существования перечисленных выше типов вод различны. Действительно, остаточные воды соприкасаются с газом по всей бесконечной площади поверхности порового пространства и постоянно находятся в равновесном состоянии со свободным газом. Подошвенные воды соприкасаются со свободным газом только по площади ГВК и в равновесии с ним находится лишь небольшая часть их, *непосредственно подстилающая залежь. Целиковые (останцовые) воды* по характеру соприкосновения с газом занимают как бы промежуточное положение между указанными типами.

Наконец, воды, отжимаемые из непроницаемых и слабопроницаемых пород, чаще всего контактируют с глинами или породами, обогащенными глинистым материалом, тогда как воды других типов (остаточные, гравитационные) обычно соприкасаются с породами иного минерального состава.

Естественно, все эти особенности и различия должны отра*жаться в химическом составе вод. Следовательно, задача заключа*ется в поиске отличий в химическом составе вод разного типа, что, в свою очередь, позволит выработать гидрохимические критерии для распознания гравитационных (подошвенных, контурных и целиковых),

остаточных и откачиваемых вод. Можно полагать, что поиск отличий возможен лишь при совершенствовании методик отбора и анализа проб воды, а также наращивании точности и количестве определяемых компонентов.

Относительно конденсационных вод можно заключить, что по характеру соприкосновения с газом и степени насыщения им они находятся в состоянии близком к равновесному, особенно в момент конденсации пара. Ниже дается краткая характеристика фонового состава некоторых типов перечисленных вод.

5.3. Фоновый состав пластовых вод газопродуктивных отложений

Установление гидрохимического фона пластовых вод в качестве начальной системы отсчета является обязательной основой осуществления гидрохимического контроля за разработкой месторождений. Основные сведения о составе и свойствах подошвенных и контурных вод обычно получают на стадии поисково-разведочных работ. Однако объем гидрогеологической информации, получаемой при поисково-разведочных работах, обычно ограничен, поэтому необходимо использовать для пополнения этой информации любую возможность, представляющуюся в процессе эксплуатации.

При установлении фона необходимо проводить как можно более полное изучение состава пластовых вод, так как в начальный период изучения еще неизвестно какие именно компоненты будут использованы в дальнейшем в качестве коррелятивов. Другими словами, чем шире и достовернее начальная информация по гидрохимии пластовых вод, тем легче и надежнее выбор конкретных коррелятивов, имеющих значение для диагностики в последующем.

Широко известно, что состав пластовых вод различных месторождений существенно отличается даже в пределах распространения одного и того же продуктивного горизонта. Более значительными могут быть отличия в минерализации и составе вод залежей, приуроченных к разным горизонтам и пластам единого нефтегазоносного (водоносного) комплекса. Это требует всестороннего изучения состава вод, как по площади месторождений, так и разрезу в разных горизонтах, пластах газопродуктивного комплекса (табл.3).

Практика показала, что наиболее высокие требования к качеству и объему гидрохимической информации должны предъявляться

Таблица 3

СОСТАВ ПЛАСТОВЫХ ВОД ГАЗОВЫХ И ГАЗОКОНДЕНСАТНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ (мг/л, мг-экв/л)

Месторождение	№ скв.	Интервал перфорации, м	Возраст	γ воды при 20°С, г/см³	K^+	Na^+	Ca^{++}	Mg^{++}	Cl^-	Br^-	J^-	SO_4^{--}	HCO_3^-	CO_3^{--}	B^{+++}	Σ	pH
Уренгойское	I77	I258–I282	K_2C	I,0I2		6789,I2 282,88	256,5I I2,8	I26,46 I0,4	I0625,5 30I,0	I4,52	5,8	6,0 0,I2	3I7,2 5,2	0		I8I89,II	7,2
	II	I298–I379	K_2C	I,0I24	33,0 0,84	64I3,78 278,86	25I,37 I2,54	78,I6 6,43	I0406,0 293,46	43,79	I5,94	I4,8I 0,3I	298,9 4,9	0	I0,24	I759I,60 597,34	
	202	I505–I552	K_2C	I,0I34	55,7I I,42	6847,56 297,72	I96,08 9,78	7I,53 5,88	II09I,63 3I2,79	55,86	I7,77	8,23 0,I7	82,96 I,36	I4,4 0,48	6,52	I8448,25 629,6	8,3
	8456	2392-2400 24II-2428	K_1V	I,00I2	2,2 0,06	I406,7 6I,I6	83,I6 4,I5	I3,00 I,07	2I32,98 60,I7	I2,63	8,46	I3,I7 0,27	366,0 6,0	0	4,6	4042,9 I32,87	7,0
	I468	2853–2882	K_1V	I,0067	3,8 0,08	3272,77 I42,29	I77,0I 8,83	20,47 I,68	4983,6 I40,58	29,26	20,09	I6,46 0,34	732,0 I2,0	0	II,5	9266,96 305,82	7,2
	I467	300I-3005 3009-30I7	K_1V	I,004I	5,0 0,I3	I9II,5 83,II	I3,46 0,67	6,74 0,55	2046,6 57,73	9,3I	6,34	I6,46 0,34	I464,0 24,0	72,0 2,4	9,2	5560,6I I68,93	8,6
Уренгойское	6	II94–II96	K_2C	I,0I3	28,9 0,74	679I,36 295,28	294,I I4,68	II9,2 9,8I	II293,3 3I8,54	4I,2	I6,7	I3,2 0,27	I02,4 I,68	0		I8700,4 640,99	6,9
	I00	I236–I246	K_2C	I,0I4	34 0,87	6887,98 299,48	803,9 40,II	I43,I II,77	I2436,I 350,78	53,2	I6,I	I8,II 0,38	3I,7 0,52	I6,8 0,56	8,6	2044?,5 704,47	8,3
	36	I820–I850	K_2C	I,0I4	73,55 I,88	6296,28 273,75	I02I,92 50,99	45,42 3,74	II557,2 325,99	45,32	I6,83	I6,46 0,34	246,0 4,03	0	6,42	I9325,4 660,73	7,2
Ямсовейское	I0	II95–I206	K_2C	I,004		670I 290,8	274,I I3,7	I02,6 8,4	I0953 308,9	49,49	I7,93	н.о.	244,0 4,0	0	5,5	I8274,5	7,6
	I8	I240–I270	K_2C	I,004		5I88 225,6	246 I2,3	78,0 6,4	8509 240	37,26	I4,35	н.о.	268,0 4,4	I2,0 0,4	4,69	I43I9	7,7
	I35	I22I–I225	K_2C	I,009		524I 227,85	I74 8,4	67 5,5	85I0 240	37,24	I4,38	I2 0,25	6I I	24 0,8	3,I6	I4089	8,35
Заполярное	2ВД	3092–3083	K_1h	I,064		3I769,9 I38I,3	563I 28I	II54,5 95	6I83I,8 I744	3II,4	II,3	378,6 7,9	329,5 5,4	0	50,0	I0I4I8,0 35I4,6	
	23	3024–3008	K_1h	I,0588	750,0 I9,I8	272I6,I3 II83,3I	3222,76 I60,82	369,67 30,40	48833445 I377,I7	262,2	I026	467,46 9,74	4I4,8 6,8	0	42,8I	II0622,I3 3788,26	5,85
	53	2930–2920	K_1h	I,048I	853,85 2I,84	2202I,I2 957,44	282I,I2 I40,79	495,46 40,74	40429,2 II40,I3	203,28	I068	704,49 I4,68	366,0 6,0	0	32,II	6797I,49 232I,62	5,6
Уренгойское	202	I893–I903	C_2	I,I80I	I343,7 34,40	74337,6I 3232,07	22659,60 II30,72	2955,60 243,06	I6353347 46II,77	4II,39	I232	54I,53 II,28	I049,20 I7,20	0	54,I0	267I0I,35 9280,50	
	I7	20I3–20I8	C_2mm	I,I5I3	I8I2,5 46,36	7I738,I5 3II9,06	III65,35 557,I5	2I84,52 I79,65	I3760370 3880,53	565,82	I4,3	939,87 I9,58	I28,I0 2,I0	0	97,38	226556,46 7804,42	
	302	2344–2360	C_1ok	I,I68I	I545 39,50	85562,53 3720,II	8859,46 442,09	I674,80 I37,73	I530400I 43I5,85	336,73	7,40	887,I9 I8,48	3II,I0 5,I0	0	54,I0	25244I,49 8678,86	

Таблица 4

СОДЕРЖАНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ПЛАСТОВЫХ ВОДАХ ГАЗОВЫХ И ГАЗОКОНДЕНСАТНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ (мг/л)

Элементы	Морская вода (Р.Хорн, 1972)	Месторождения						МПК* (условно)
		Медвежье	Уренгойское			Советабадское	Оренбургское	
		Газовое (K_2C)	Газоконденсатное (K_1nc)	Нефтяное (K_1nc)	Газоконденсатное (K_1h)	Газоконденсатное (D_1-c)		
Br	65	38,0–67,0	37,2–67,0	4,5–I8,0	9,0–I5,7	260–40,0	475–525	200
J	0,06	II,8–26,0	I2,3–20,3	I,8–I2,3	4,7–8,5	I0–I5	6–I2	I0
F	I,3	0,4–I,6	0,4–0,9	I,6			3,6–7,3	
NH_4		8,6–40,0	I0,2–40,0	4,7–II,5	0–7,9	40–60	200–300	
SiO_2	3,0	2,4–3,0	0–2,3	2,4–I4,0	22,0–27,0	II–I3,5		
B	4,6	4,3–I0,8	5,4–I8,4	I,I–6,5	8,6–I7,0	45–90	80–I20	50
K	380	22,2–73,6	3I,5–52,0	I4,0–42,0	30,0–52,0	I000–I250	I750–2250	
Li	0,I7	0,I5–2,I	следы–I,I	0,20–2,0	0,I9–I,0	8–I7,0	7–I5,6	I0
Rb	0,I2	0,05–0,30	0–0,08	0,03–0,20	0,02–0,I0	0,2–0,4	I,3–6	I
Sr	8,0	I8,0–75,0	32,0–I20,0	4,9–I0,0	3,8–46,0	I20–I88	I68–450	300
Ba	0,03	0–2I,2	0–I6,5	0–I4,I	0–9,4	2I	734+	
Cd	0,000II	0,0I–0,30	0,03–0,05	0,02–0,05	0–0,04	0,I4		I
Pb	0,00003	0–0,60	0–0,30	0,–0,08	0,05–0,25	0,04–4,I	4,9+	I
Zn	0,0I	0,I2–2,I5	0,05–4,25	0–4,7	0,I0–0,60	2–4,0	I4,I+	50
Cu	0,003	0–0,30	0–0,I0	0–0,55	0–0,22	0,3–0,4	2,6	50
Mn	0,002	0–2,0	0–4,6	0–4,6	0–0,40	2,0–I5,0	64,0+	I0
Fe	0,0I	0	0–I,20	0,06–0,08	22,3–30,7	I–6		I00
Ca	0,0005	0,0I	0–0,I0	0,0I–0,02		0,02–0,I2	0,3+	0,I
Ni	0,002	0,03	0–I,2	0,02–0,80	0,60	0,03–0,04	0,8+	I
Cr	0,00005	0,002–0,0I8	0,02–0,45	0–0,043	0,008–0,025	0,4–0,9	2,2+	I
Bi	0,00002	0–0,I00	0,0I4–0,06	0,02–0,05	0,0I–0,040		0,I+	0,I
V	0,002	0	0			0,2–0,4	2,6+	0,I
Ag	0,00004	0,03–0,25	0–0,I8	0–0,03	0–0,07	0,I–0,4	95+	0,0I
Hg	0,00003	0,0I	0,02–0,03	0,0I–0,04			0,03+	

* МПК – минимальные промышленные концентрации (по данным ВСЕГИНГЕО). 0,3+ – по материалам О.М.Севастьянова.

к пластовым водам с низкой минерализацией (1–20 г/л). Поясним это на следующем примере: при начальной минерализации вод порядка 100 г/л ошибка в определении общей минерализации в несколько грамм существенно не отразится на результатах интерпретации материалов ГИС. При начальной же минерализации 2–5 г/л та же ошибка приведет к существенным затруднениям в интерпретации. Кроме того, при собственно гидрохимическом контроле отличить конденсационные воды от пластовых при сходном составе и низкой минерализации значительно труднее, чем от высокоминерализованных пластовых вод иного состава. Фоновый состав и минерализация пластовых вод газовых и газоконденсатных месторождений изменяются в широких пределах от маломинерализованных (4–10 г/л) вод гидрокарбонатно-натриевого типа до хлоркальциевых рассолов высокой концентрации.

Основные запасы газа, сосредоточенные в Западной Сибири, сочетаются с относительно маломинерализованными водами хлоридно-кальциевого или карбонатно-натриевого типа.

В качестве примера приводим здесь состав пластовых вод, отобранных из эксплуатационных скважин газовых месторождений Западной Сибири: Медвежье и Уренгойское. Изменения, начинающиеся в составе этих вод с глубиной при переходе к разновозрастным комплексам, указывают на необходимость тонкой корреляции и всестороннего изучения этих вод (табл.4). В то же время пластовые воды большинства относительно погруженных газовых и газоконденсатных месторождений относятся к водам хлор-кальциевого типа весьма высокой минерализации.

5.4. Фоновый состав остаточных вод газопродуктивных отложений

Выше отмечалось, что по минерализации и химическому составу остаточные воды либо не отличаются от гравитационных (подошвенных и законтурных), либо отличаются как в сторону уменьшения, так и увеличения минерализации, что, естественно, сопровождается изменением их химического состава. Те или иные сведения об остаточных водах приводились в предыдущих разделах.

Напомним, что остаточная водонасыщенность, т.е. степень заполнения *продуктивных пластов водой, является одним из важнейших* параметров как при подсчете запасов газа, так и в процессе экс-

ледующей эксплуатации. При бурении скважин на глинистом растворе с водной основой величина остаточной водонасыщенности может быть определена как методами ГИС, так и физики пласта.

Вместе с тем, более объективную информацию о содержании остаточных вод и их минерализации можно получить лишь по скважинам, пробуренным на известково-битумном растворе. Керн из этих скважин отбирается и обрабатывается по специальной методике, что исключает, в конечном итоге, негативное влияние на определения содержаний и минерализации остаточной воды водных фильтратов бурового раствора. В то же время более полную химическую характеристику остаточных вод можно получить в процессе эксплуатации (опробования) газовых (газоконденсатных) скважин. В этом случае, прежде всего, рекомендуется отобрать представительную пробу остаточной воды при максимально возможном дебите газа /53/.

5.5. Фоновый состав конденсационных вод газопродуктивных отложений

Конденсационные воды - это слабоминерализованные воды, которые выпадают из водяного пара, содержащегося в газе залежи, при изменении начальных термобарических условий в процессе разработки. Конденсация пара происходит в стволах эксплуатационных скважин, наземных коммуникациях и сепараторах и связана, прежде всего, с падением температуры, т.к. между влагосодержанием (парасодержанием) природного газа и температурой существует прямая, а между давлением и влагосодержанием - обратная зависимость /20/. Следовательно, интенсивность конденсации водяного пара (выделения конденсационных вод) определяется масштабом изменения термобарических условий и начальным влагосодержанием природных газов.

По минерализации и химическому составу воды, выделенные в группу типично конденсационных, - это ультрапресные обычно гидрокарбонатно-натриевые воды с минерализацией от 50 до 1000 мг/л (табл.5)*. В составе конденсационных вод среди анионов абсолют-

* Минерализация вод, выносимых газом, часто используется в качестве гидрохимического критерия для выделения конденсационных вод. Более объективным критерием для этого может служить химический состав указанных вод /29/.

ным преобладанием пользуется бикарбонатный ион, за ним следует хлор-ион, иногда сульфат-ион, среди катионов доминирует ион натрия, характерны также повышенные по отношению к общей хлорности содержания калия, кальция, магния и аммония, а также брома и иода. Помимо перечисленных компонентов в конденсационных водах присутствуют практически все микрокомпоненты, в том числе металлы, которые зафиксированы в пластовых (подошвенных и законтурных) водах месторождений. Характерной чертой конденсационных вод является также обогащенность их органическими соединениями (фенолы, органические кислоты) при низкой минерализации вод.

В отличие от пластовых вод, заметно отличающихся по минерализации и своему составу на разных месторождениях и даже в пределах одного месторождения, конденсационные воды по составу, в целом, довольно однотипны, что отражает сходные условия генерации. Вместе с тем, при всем сходстве общего состава конденсационных вод некоторые отличия все же фиксируются для вод из разных месторождений (табл.5,6).

Кроме того, если состав и минерализация пластовых (подошвенных и законтурных) вод за время разработки практически не меняются, то минерализация, состав и количество конденсационных вод, выносимых газом из скважин, изменяются. Прежде всего, это связано, как отмечалось, с падением пластового давления в залежи.

Малая минерализация конденсационных вод приводит к тому, что они очень легко реагируют на любые примеси (загрязнения) как пластового, так и технического характера, включая даже качество (чистоту) подготовки посуды для отбора проб. Учитывая это, к условиям отбора представительных (фоновых) проб конденсационных вод выдвигаются довольно жесткие требования /31, с.115/:

- "отбор проб из эксплуатационных скважин должен проводиться не менее чем через 6 месяцев после начала эксплуатации, проведения последней солянокислотной обработки или введения разного рода ингибиторов;

- призабойная зона скважин, служащих объектами отбора конденсационных вод, должна отстоять от ГВК на многие десятки метров в условиях отсутствия трещиноватости;

- объектами отбора проб достоверных конденсационных вод должны быть, прежде всего, скважины, из которых добыты многие сотни миллионов кубических метров газа. Лишь в этом случае можно быть уверенным, что пробы конденсационных вод достаточно пре-

доставительны".

По мнению авторов /53/, изменение состава конденсационных вод до обводнения скважин зависит, в основном, от выноса остаточной воды. Учитывая это, представительные пробы конденсационных вод рекомендуется отбирать при минимально возможных дебитах газа.

При отборе проб конденсационных вод необходимо помнить, что наибольшее искажающее влияние на их состав оказывает соприкосновение с воздухом и потеря кислых компонентов (H_2S , CO_2).

Таблица 5

Состав конденсационных вод (М<0,5 г/л) месторождений (K_2c)

Ионы	Пределы изменений, мг/л		
	Уренгойское	Медвежье	Ямбургское
K^+	0,9 - 6,8	0,5 - 2,8	I,0 - I0,0
Na^+	I6,3 - I2I,7	2,6 - 88,8	26,5- 76,5
Ca^{++}	3,9 - 25,7	3,6 - I8,8	9,5- 70,0
Mg^{++}	0,9 - 7,2	I,2 - 4,0	4,8- I2,2
Cl^-	7,I - I34,4	4,2 - 74,3	70,2 - I94,3
Br^-	0,2 - 0,5	0,0 - I,I	0,0- I,6
J^-	0,0 - 0,I	0,0 - 0,2	не обн.
SO_4^{--}	0 - I9,8	I,7 - I8,I	0,0- I5,0
HCO_3^-	46,4 - I83,0	39,0- I06,4	6I,0 - 280,6
CO_3^{--}	не обн.	не обн.	не обн.
NH_4^+	I,6 - I0,5	I,5 - I2,3	2,4 - 4I,5
SiO_2	0,02 - 0,4	0,03 - 0,5	
B^{+++}	I,8 - 4,3	следы	следы
pH	6,0 - 7,8	6,0 - 7,6	5,4 - 7,8

5.6. Фоновый состав пластовых вод отложений, подстилающих и перекрывающих газопродуктивные отложения

Необходимость изучения фонового состава указанных вод определяется рядом причин. Прежде всего, практикой эксплуатации газовых и газоконденсатных месторождений доказано, что в условиях слабой герметичности скважин при снизившихся пластовых давлениях

Таблица 6

Содержание микроэлементов в конденсационных водах газовых и газоконденсатных месторождений (мг/л)

Элементы	МЕСТОРОЖДЕНИЯ				
	Медвежье (K_2c)	Уренгойское (K_2c, K_1v)		Советабадское (K_1m)	Оренбургское (C_1-P)
	Газовое		Газоконденсатное		
Br	0,3–I,6	0,5–0,8	0,3–2,0	следы –I,5	2 – 6
J	0 –0,4	0,05	следы 0,9	0 – 0,2	0 – 0,8
F	0 –I,9	0 – 0,7		0 – 0,4	
NH_4	0,4–I0,5	I,6–I0,5	0,4–II,0		
SiO_2	0,03–0,60	0,02–0,37	0,03–0,56	I,I–I,5	
B	2,I–4,3	I,8–4,3	0,9–6,5	0 – I	0 – 3
K	0,3–I0,8	0,9–6,8	0,6–7,6	I,2–5,4	0,3–8,0
Li	0 – 0,3	0 –0,05	0,03–0,I	0 –2,6	0,0I$^+$
Rb	0 –0,3	0	0–0,03	0–0,02	
Sr	0 –4,5	0–0,8	0–2.5	0,5–7,0	0,3$^+$
Ba	0 – 4,7	0–2,4	0–2,4	0 –7,I	0,02$^+$
Cd			0,0I–0,05	0–0,0I	
Pb	0	0	0,02–0,2	0,I–0,2	0,004$^+$
Zn	0 – 0,3	0–0,I	0,2–0,8	2,8–4,2	0,04$^+$
Cu	0	0–0,I	0–0,4	0,02–0,2	0,0I$^+$
Mn	0 – 0,0I	0,05–0,3	0,2–5,5	0,6–5,2	0,009$^+$
Fe	0,05–0,6			0,05–2,6	
Cr	0 – 0,7	0,06	0,5		0,002$^+$
Bi	0 – 0,2				
Ag	0	0	0	0–0,02	0,00004$^+$
Hg	0 –0,004			0,0I–0,04	0,002

0,3$^+$ – приведены наименьшие содержания по О.М.Севастьянову

и значительных рабочих депрессиях на разрабатываемый пласт, подземные воды могут поступать в эксплуатационные скважины практически из любой части разреза. Примером этому могут служить эксплуатационные скважины на газоконденсатные залежи валанжинских отложений Западной Сибири /64-66/. Основной причиной поступления "верхних" и "нижних" вод в эксплуатационные скважины (помимо перепадов давления) является негерметичность эксплуатационной колонны, вызванная плохим сцеплением цементного камня с породой и колонной, конструктивными особенностями скважин, коррозией металла и цементного камня и т.д. Следовательно, для выявления источника поступления вод в скважину (продуктивный горизонт) из выше- или нижележащих отложений необходимо иметь полную химическую характеристику пластовых вод по всему разрезу месторождения, вскрытому бурением.

Слабая герметичность скважин является также причиной перетоков газа из продуктивных в вышележащие отложения. Эти перетоки обычно сопровождаются выдавливанием и излиянием воды из верхних горизонтов на дневную поверхность. Естественно, зная гидрохимическую характеристику изливающихся вод, легко определить и пласт, в который перетекает газ, если, конечно, известна гидрохимическая характеристика вод вышележащих отложений.

Известно, что соприкосновение пластовых вод с металлом и цементным камнем эксплуатационной скважины сопровождается их взаимодействием, что приводит к коррозии металла и камня. Вместе с тем для борьбы с этими видами коррозии также необходимо знать полную гидрохимическую характеристику пластовых вод по всему разрезу скважин, включая величину pH, концентрации кислых компонентов (H_2S и CO_2), кальция, магния и т.д. /15,18/.

Кроме того, пластовые воды выше- и нижележащих отложений могут быть поставщиками компонентов, необходимых для процессов солеобразования и солеотложения, протекающих в стволах эксплуатационных скважин и наземных коммуникациях. Эти компоненты могут изначально содержаться в водах или являться продуктами разрушения цементного камня. Следовательно, для выделения гидрохимических коррелятивов солеобразования и борьбы с солеотложением также необходимо иметь полную гидрохимическую характеристику пластовых вод по разрезу скважин.

Наконец, важнейшее значение при разработке газовых и газо-

конденсатных месторождений имеет экологическая защита окружающей среды. Одним из способов такой защиты является закачка вредных флюидов, сопровождающих добычу газа, в надежно изолированные от дневной поверхности водоносные горизонты. Естественно, для такой закачки необходимо знать полную гидродинамическую и гидрохимическую характеристику горизонтов, в которые предполагается закачивать флюиды, а также состав предполагаемых объектов закачки. Гидрохимическая характеристика должна обязательно включать сведения, позволяющие оценить бальнеологическое и промышленное значения вод горизонта, а также дать первое представление о совместимости вод горизонта с закачиваемыми флюидами /58/.

Из сказанного следует, что для осуществления надежного гидрохимического контроля за обводнением месторождения, солеобразованием-солеотложением, коррозией, перетоками газа и т.д. необходимо проводить как можно более полное изучение состава пластовых вод, в том числе кислых газов и микрокомпонентов из вышеи нижерасположенных горизонтов, что позволит выявить однозначные коррелятивы для отличия этих вод от вод продуктивных отложений, а также проводить гидрохимический контроль за процессами солеобразования - солеотложения, коррозии и т.д.

Изложенное позволяет заключить, что до ввода месторождения в разработку или на самом раннем ее этапе необходимо иметь полное представление о гидрохимическом облике пластовых вод по всему разрезу месторождения. Основные сведения о химическом составе вод отложений, подстилающих и перекрывающих газопродуктивные, обычно получают на стадии поисково-разведочных работ. Следует подчеркнуть, что недостаточная изученность вод "верхних" и "нижних" горизонтов на этапе поисков и разведки заставляет иногда бурить специальные скважины для получения этой информации. Например, при работах, связанных с закачкой вредных флюидов в пласт.

5.7. Начало поступления пластовых вод в залежь

Время эксплуатации газовых и газоконденсатных скважин, пластов, залежей и месторождений обычно разделяется на период безводной и водной эксплуатации /43/. Период безводной эксплуатации характеризуется выносом низкоминерализованных конденсационных вод. Период водной эксплуатации начинается с появления в газе примеси пластовой воды. Условно принято считать, что при-

месь пластовой воды в газе появляется при содержании хлор-иона в пробах воды выше I г/л.

Величина I г/л условна и такой выбор оправдан не для всех регионов и тем более не для всех месторождений. Так, например, иногда минерализация пластовых вод нижнемеловых залежей севера Тюменской области составляет всего 5 г/л. Следовательно, при содержании хлор-иона, равном I г/л, примесь пластовой воды для этих условий составит свыше 20 %. Общая минерализация конденсационных вод (особенно на ранних этапах эксплуатации) зачастую укладывается в пределы 0-500 мг/л, составляя в большинстве случаев 100-300 мг/л. Следовательно, при содержании хлор-иона свыше I г/л можно говорить о выносе из эксплуатационной скважины вместе с конденсационными каких-то других вод.

Для того, чтобы перейти к более объективному определению даты начала поступления пластовой воды в залежь, необходимо отличить чисто конденсационные воды от конденсационных даже с самой незначительной примесью пластовых. Следовательно, прежде всего необходимо разработать объективные гидрохимические критерии определения чисто конденсационных вод /28 /, которыми зачастую являются эквивалентные отношения ионов к хлору.

Второе затруднение на пути определения даты поступления пластовых (подошвенных и контурных) вод состоит в том, что вместе с газом из пласта могут выноситься рыхлосвязанные остаточные воды, останцовые (целиковые) воды и воды, отжимаемые из глинистых прослоев внутри залежи, а также глин, перекрывающих и подстилающих залежь. Для того, чтобы отличить первое поступление в эксплуатационные скважины именно подошвенных и контурных вод от остаточных, останцовых и отжимаемых из глин необходимо продолжить наблюдение, помня при этом, что объективных гидрохимических критериев для распознания перечисленных выше типов вод при сходной их минерализации и химическом составе в настоящее время нет. Гидрохимическое их разделение возможно лишь тогда, когда химический состав вод указанных типов ощутимо различается. Во всех остальных случаях для отличия подошвенных и контурных вод от остаточных, останцовых (целиковых) и отжимаемых пользуются эмпирически установленными особенностями выноса вод с учетом расположения интервалов перфорации относительно контакта и технического состояния скважин. Доля подошвенных и контурных вод в воде,

выносимой газом, во времени обычно возрастает, тогда как доля остаточных, останцовых и отжимаемых из глин, наоборот, уменьшается. Следовательно, между суммарным отбором газа и долей подошвенных и контурных вод существует прямая зависимость, а долей остаточных, останцовых и отжатых - обратная. Кроме того, остаточные воды зачастую выносятся из залежей в малых количествах длительное время, а останцовые (целиковые)-в больших количествах короткое время.

6. ВОДНОРАСТВОРЕННЫЕ ГАЗЫ ГАЗОПРОДУКТИВНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

6.I. Фоновый состав, содержание и упругость воднорастворенных газов газопродуктивных отложений

При растворении молекулы газа занимают межмолекулярные пространства воды. Все газы растворяются в воде, но наибольшей растворимостью обладают кислые (сероводород и углекислый газ) газы. По составу воднорастворенные газы могут быть преимущественно азотными, углеводородными, кислыми (сероводородными, углекислыми) и смешанными. Содержание газа в водах изменяется от 0 до несколько литров и даже нескольких десятков литров газа на литр воды. Наибольшее содержание газов в водах характерно для кислых газов.

По степени насыщения воды делятся на предельно и непредельно насыщенные газом. При предельном насыщении пластовых вод газами упругость их равна пластовому давлению, при непредельном - упругость меньше пластового давления. Разность между величиной пластового давления и упругостью воднорастворенных газов называется дефицитом упругости. Его величина может изменяться от 0 кгс/см^2 до абсолютной величины пластового давления.

Газонасыщение пластовых (гравитационных) вод может быть первичным, обусловленным процессами газогенерации в самом пласте и окружающих его породах, и вторичным (наведенным), связанным с диффузией газов из залежей и растворением их в окружающих водах. В последнем случае в водах вокруг залежи образуется ареал рассеивания газов, упругость которых уменьшается по мере удаления от залежи при одновременном изменении состава. Что же касается первичного газонасыщения вод , то оно может быть как пре-

дельным так и непредельным, но чаще встречается последнее.

За время формирования и существования газовой (газоконденсатной) залежи между нею и окружающими водами (подошвенными и контурными) устанавливается либо равновесное состояние при упругости газов в водах, равной пластовому давлению, либо относительно равновесное состояние при наличии вокруг залежи ареала рассеивания газов.

В отличие от подошвенных и контурных вод остаточные воды газовой (газоконденсатной) залежи всегда предельно насыщены газами, упругость которых равна пластовому давлению. Целиковые (останцовые) воды по степени насыщения их газами занимают промежуточное положение между подошвенными и контурными, с одной стороны, и типично остаточными, с другой. Наконец, степень насыщения конденсационных вод газами близка к предельной, особенно в момент конденсации пара.

6.2. Учет влияния разгазирования пластовых вод на обводнение залежи и изменение состава свободного газа

Обычно законтурные и пластовые воды газовых и газоконденсатных залежей до разработки не содержат свободной газовой фазы. Последняя появляется в них с распространением воронки депрессии от залежи в воды. Выделившийся из воды газ занимает часть порового пространства и тем самым сокращает водонасыщенный объем коллектора. Кроме того, мелкие пузырьки свободного газа перекрывают тонкие поровые каналы и сокращают проницаемость коллектора по жидким флюидам (эффект Жамена). Все это приводит к замедлению скорости продвижения воды в залежь /29, 42, 54/. Теоретически разгазирование пластовых вод может привести также к пополнению запасов газа в залежи и изменению состава его.

Обычно влияние разгазирования пластовых вод на скорость продвижения их в залежь рассматривается на качественном уровне. Вместе с тем оно может быть оценено и количественно. Исходными данными для такой оценки могут служить результаты глубинных гидрогеологических исследований, проводившихся до разработки залежи и в момент оценки.

Однако этот способ не дает возможности прогнозировать влияние разгазирования на эксплуатацию залежи. Для такого прогноза

необходимо провести дифференцированное разгазирование глубинных проб пластовой воды на установках по разгазированию нефти в период разведки или в начальный период разработки. При отсутствии таковых непосредственно на скважине можно провести постепенное разгазирование глубинной пробы пластовой воды с отбором газа в несколько бутылок (емкостей) с последующим определением состава газа в каждой емкости. В дальнейшем проводится пересчет состава газа на каждую стадию разгазирования и расчет соответствующего ей снижения давления. Этот метод отличается меньшей точностью и большим объемом расчетов /8 /.

Одновременно с учетом влияния разгазирования пластовых вод (законтурных и подошвенных) на скорость продвижения воды в залежь по тем же исходным данным можно оценить и влияние разгазирования на объемы воды, вторгшейся в залежь при ее разработке /63/. Расчеты показывают, что объемы воды, поступившие в залежь за счет разгазирования ее (эффект "вскипания"), сопоставимы или превосходят объемы внедрения за счет упругоемкого расширения пласта (В.Н.Щелкачев, 1959 г.). Для расчетов необходимо знать начальное и текущее насыщение вод газами (газовый фактор), а также давление насыщения.

Как отмечалось, в системе остаточные воды – свободный газ, в отличие от подошвенных и законтурных вод, всегда имеет место равновесное состояние по всем компонентам газовой смеси. Это приводит к тому, что остаточные воды, а вернее растворенные в них газы, чутко реагируют на любое изменение термобарических и физико-химических условий в залежи. Покомпонентное сравнение запасов газа в свободной фазе и в остаточных водах показывает, что запасы всех компонентов газа, кроме кислых, в остаточных водах неизмеримо малы по сравнению со свободной фазой /10/. Что же касается кислых газов, то их запасы в остаточных водах могут достигать значительных величин. Следовательно, разгазирование остаточных вод может сопровождаться изменением концентрации кислых компонентов в добываемом газе. Масштабы этого явления можно рассчитать, исходя из постоянства равновесного состояния системы свободный газ – остаточные воды. Кроме того, на концентрацию кислых компонентов в добываемом газе может оказать влияние конденсация водяного пара и вынос газом пластовой воды, что также поддается учету /8/.

7. ВЛИЯНИЕ ТЕХНИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА СОСТАВ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

7.I. Технические растворы, применяемые на месторождении, и их влияние на состав жидкостей, выносимых из эксплуатационных скважин

Известно, что процесс добычи газа сопровождается закачкой в эксплуатационные скважины технических жидкостей различного состава с различным целевым назначением. Перемешивание пластовых и конденсационных вод с техническими растворами часто приводит к изменению химического состава первых, что, естественно, вызывает необходимость расшифровки этих изменений и отбраковки части анализов.

К техническим жидкостям относятся различные органические растворы, такие, как ДЭГ, метанол, лавы и др. На севере для борьбы с гидратообразованием используется технический хлористый кальций (реже хлористый натрий). Кроме того, повсеместно в скважины закачиваются ингибиторы широкого спектра действия (коррозии, солеобразования). Все эти вещества, естественно, существенно влияют на состав вод, полученных из эксплуатационных скважин, меняют величину pH и, в конечном итоге, способствуют развитию вторичных процессов (солеобразование–солеотложение), которые могут протекать в призабойной зоне пласта, стволе скважин и наземных коммуникациях /II, 28/.

7.2. Проверка технических жидкостей на совместимость с пластовыми водами

Для исследования влияния технических растворов на состав подземных вод в лабораторных и промысловых условиях необходимо проводить проверку ингибитора или любой другой технической жидкости на совместимость с подземными водами конкретного месторождения, что обеспечивает правильный выбор ингибитора, с одной стороны, а также дает возможность учитывать изменение состава природных вод, с другой.

Отсюда следует, что лабораторные опыты по выяснению совместимости ингибиторов и подземных вод (или их искусственных аналогов) должны предшествовать промысловым исследованиям, так как именно лабораторные опыты, казалось бы, дают основания для вы-

бора ингибитора. Вместе с тем зачастую ингибиторы подбираются без проверки совместимости их с подземными водами. Учитывая это, применение того или иного ингибитора на скважинах должно сопровождаться обязательным отбором проб воды (жидкости) до, после и, или в процессе ингибирования (прокачка скважины раствором ингибитора, постоянное или периодическое вспрыскивание его и т.д.). Сопоставление химического состава таких проб с фоновым составом подземных вод позволяет не только выяснить влияние ингибитора на состав воды, но и получить неопровержимые "улики" несовместимости технических жидкостей и подземных вод.

Что же касается лабораторных опытов, то они, прежде всего, базируются на составлении смесей применяемых ингибиторов (или других технических жидкостей) с подземными водами (или их искусственными заменителями) в различных соотношениях. Далее проводится анализ исходных растворов, а также полученных смесей.

Результаты анализов отдельных компонентов, установленные аналитически, сопоставляются с расчетными содержаниями. Далее по разностям между расчетными (теоретическими) и фактическими (аналитическими) определениями содержаний отдельных компонентов в подземных водах выявляются изменения состава исходных вод и рассчитывается состав солей, выпавших в осадок при смешивании подземных вод и технических жидкостей.

7.3. Отбраковка и пересчет анализов вод повышенной минерализации, выносящих примесь технических растворов

Источниками вторичного повышения минерализации могут явиться добавки ингибиторов, имеющих собственный химический состав, который при смешивании с подземными растворами накладывается на состав природных вод. При этом изменения могут касаться одного компонента, либо группы их. Поэтому всегда необходимо иметь четкое представление о составе пластовых вод месторождения, а также предварительно вычислить все информативные коэффициенты-отношения ионов к хлору. Иногда добавляемый технический раствор может быть недостаточно чистым, например, в случае, если используется технический хлористый кальций в лабораторных анализах обнаруживаются высокие содержания калия, брома, иода и др.компонентов. Все это требует особенного внимания по отношению к жид-

костям, отобранным из скважин с примесью технических растворов.

Рассмотрим различные случаи изменения состава природных растворов под влиянием наложения растворов техногенного генезиса.

I. Взаимодействие подземных вод с техническими жидкостями органического состава. К таковым относятся ингибиторы коррозии разных марок, диэтиленгликоль, метанол и др.

Общей методики отбраковки *не существует. Каждый вновь внедряемый* на месторождении ингибитор необходимо проверять на взаимодействие с природными водами. Из практики работы следует, что одним из первоочередных признаков присутствия органического ингибитора в растворе является значительное повышение величины pH, а также связанное с ним смещение карбонатно-бикарбонатного равновесия, особенно в условиях газовых месторождений. Так, при pH=8,5 80 % щелочного резерва обнаруживается в виде иона HCO_3', остальное в виде иона CO_3'', при pH=7 80 % иона HCO_3', остальное в виде CO_2, по мере уменьшения pH доля CO_2 растет и при pH = 4 весь щелочной резерв находится в виде CO_2. Поэтому при резком отличии pH от такового для пластовой воды необходимо сразу же исключить из состава коррелятивов такой показатель, как HCO_3'. В случае необходимости возможно использовать суммарный щелочной резерв, который принято обозначать символом Alk . В качестве коррелятивов исключается также использование кальция и магния, поскольку практика показала, что их содержание в составе воды всегда понижено, как в абсолютном отношении, так и по отношению к хлору, так как карбонаты их практически всегда обнаруживаются *в составе солей, выпавших в призабойной зоне пласта, скважинах,* коммуникациях, лабораторной посуде, в которую был произведен отбор пробы. Кроме того, в качестве коррелятивов нельзя употреблять ион натрия, так как рассчитанный как разница между суммами анионов и катионов, он может содержать до 80 % ошибки, например, в случае, если в состав ингибитора входят аммонийные соединения или соляная кислота (простейший случай ошибок по натрию). В подобных случаях в качестве коррелятивов можно использовать набор компонентов, в первую очередь калий, сульфат, бром, иод и набор их отношений к хлору. При этом практика показала, что необходимо и достаточно, чтобы два из этих четырех компонентов или отношений их к хлору были типичными для подземных

вод, так как редко бывает, что присутствие технических растворов не повлияет на содержание какого-либо из компонентов. Обычно наиболее показательно бывает отношение сульфатного иона к хлору, как наиболее независимого от присутствия органики компонента, но это в случае отсутствия ингибиторов на основе сульфатного иона, таких как сульфан, сульфанол и др. С другой стороны, резкое повышение количества SO_4^{2-} и связанного с ним отношения $r SO_4^{2-}/r Cl^-$ говорит о присутствии в воде ингибитора с участием сульфатного иона. В этом случае из состава коррелятивов также механически нужно исключить ионы кальция, магния и натрия.

Если в составе ингибитора присутствует ион хлора, отношение всех компонентов к хлору резко понижается, а вывод о количестве пластовых вод в составе выносимой жидкости может быть сделан, исходя из содержания микрокомпонентов. К сожалению приходится признать, что это наименее надежный случай из вышеперечисленных.

2. Взаимодействие подземных вод с техническими жидкостями неорганического состава. В этом случае сведения о возможности закачки подобных растворов в пласт также чрезвычайно желательны. Практика лаборатории показала, что в настоящее время одним из наиболее часто употребляемых растворов является хлористый кальций, а также жидкости на его основе (особенно в условиях северных месторождений).

Для интерпретации состава жидкостей в смеси с хлористым кальцием необходимо иметь в виду, что в чистом растворе хлористого кальция отношение $r Ca^{2+}/r Cl'$ примерно равно единице. Уменьшение концентрации хлористого кальция в смеси приводит к тому, что это отношение все больше приближается к пластовому. В случае наличия хлористого кальция заключение о количественном содержании пластовой воды в отобранной жидкости возможно сделать по содержанию комплекса элементов, таких, как K^+, Br', J', B^{3+}, SO_4^{2-}. При этом обязательно проводить определение хотя бы нескольких из перечисленных компонентов, так как возможно присутствие одного из них в самом техническом хлористом кальции.

Все сказанное справедливо и для случая, если в качестве технического используется раствор хлористого натрия. Причем

здесь к перечисленному набору элементов-возможных коррелятивов присоединяются также элементы Ca^{2+}, Mg^{2+}, HCO_3^-.

На присутствие в составе полученной из скважины смеси соляной кислоты указывает в первую очередь низкое значение pH. В этом случае в качестве коррелятивов нельзя использовать не только хлор, но также и натрий. Непонимание этого- один из основных источников ошибок при интерпретации подобных результатов анализов.

3. Изменение компонентного состава подземных вод под влиянием ухода растворителя. Уход растворителя из состава жидкостей, отобранных из эксплуатационных скважин, может происходить под воздействием различных процессов. Например, образование кристаллогидратов во всей системе промысловых коммуникаций северных месторождений связано со свойством газов вступать в соединение с водой. При этом минерализация оставшейся "незадействованной" воды резко повышается, что приводит к выпадению из раствора солей, состав которых определяется исходным составом подземной воды. При этом из раствора выпадают, в первую очередь, карбонаты щелочноземельных металлов, затем сульфаты и, в последнюю очередь, хлориды. При разрушении кристаллогидратов хлориды и частично сульфаты вновь перейдут в раствор, тогда как карбонаты останутся в осадке. Из этого следует, что повышение минерализации выше пластовой при постоянстве отношений компонентов к хлору может означать уход растворителя при образовании кристаллогидратов. Практика показала, что для сеноманского комплекса при переходе в твердую фазу от 0 до 30 % растворителя используемые отношения к хлору остаются постоянными, типичными для пластовой воды. При захвате растворителя в количестве более 30 % отношение щелочного резерва Alk к хлору и кальция, магния к хлору резко понижается. При этом отношения $\frac{rK^+}{rCl'}$, $\frac{Br'}{Cl'}$, $\frac{J'}{Cl'}$ остаются постоянными. Аналогичный эффект мы наблюдаем в случае, если пробы, доставленные в лабораторию для анализа, оказываются вымороженными в процессе отбора, что достаточно часто встречается особенно в зимние месяцы в условиях севера (типичный процесс криогенной метаморфизации). Сказанное необходимо иметь в виду при проведении отбраковки проб и их идентификации.

ЭКВИВАЛЕНТНЫЕ ОТНОШЕНИЯ СОДЕРЖАНИЙ МИКРОКОМПОНЕНТОВ К ХЛОРУ В ВОДАХ РАЗЛИЧНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ТИПОВ И МИНЕРАЛИЗАЦИЙ ГАЗОВЫХ И ГАЗОКОНДЕНСАТНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Элементы	Месторождения					
	Конденсационные воды*, М< I г/л	Уренгойское			Медвежье	Советабадское
		Нефтяное (Н,пс), М-5-8 г/л	Газоконденсатное (Н,пс), М-5-8 г/л	Газовое ($К_2С$), М-I8-20 г/л		Газоконденсатное (Н,К), М-80-I30 г/л
		Пластовые воды				
		Карбонатно-натриевые		Хлоридно-кальциевые		
		Величина эквивалентного отношения к Cl ($n \cdot 10^{-4}$)				
Br	I0-40	30-60	20-60	40-50	30-50	30-50
J	2-I0	20-30	I0-40	I0-30	I0-20	I-2
F				0,3-0,8	0,I-I	
NH_4	I00	0-40	30-I00	I0-40	I0-50	
SiO_2	I00-400	I00-200	20-I00	2	2	
B	600	I0-90	I0-90	5-I0	3-I0	2-I3
K	200-700	I30-200	I00-300	30-50	20-50	50-220
Li	I0-20	0,5-5	0,4-I0	0,I-4	0,I-4	0,I-2
Rb	0-6	0,I-0,4	0,I-I	0-0,I	0-0,4	0,03-0,I
Sr	0-200	20-I00	30-I60	20-90	I0-70	I9-26
Ba		0-30	0-70	0-40	6-20	0-2
Cd	2-9	0-0,2	0,0I-0,4	0-0,02	0,I-0,6	0,02
Pb	2-50	I-3	0,3-2,5	0-0,3	0-0,3	0,0I-0,7
Zn	I-200	I-3	0-4	0,2-I,0	0,3-I	0-0,7
Cu	0-20	0-I	0-4	0-0,I	0-0,3	0-0,I
Mn	30-500	0-I	0-3	0,3	0,I-6	0,3-2
Co		0,03-0,I	0,03-0,I	0-0,I	0-0,I	0,003-0,02
Ni		I-3	0,I-2,0	I		0-I
Cr	I0-80	0,0I-0,2	0-0,3	0-0,I	0-0,I	0,05-0,I
Bi		0-0,2	0-3,6	0,0I-2,0	0,0I-I,5	
V		0,I-0,4	0-0,3	0-0,3	0-0,I	0-0,05
Ag		0-0,4	0-0,I	0-0,I	0-0,I	0,02-0,2
Hg			0,I-0,6	0,I-0,3	0,0I-0,2	0,002-0,005

* *Средний состав по всем месторождениям*

8. ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ ПРОИСХОЖДЕНИЯ ВОД, ВЫНОСИМЫХ ИЗ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СКВАЖИН

8.I. Критерия выделения "чистых" конденсационных вод

За основу выделения конденсационных вод без примеси пластовых предлагается использовать отношение $r Alk / \Sigma r(Ca^{2+} + Mg^{2+})$, где $r Alk = r(HCO_3 + CO_3)$. При этом к чисто конденсационным водам отнесены те, в которых это отношение больше I. Опыт показал, что это отношение выдерживается для 85 % от общего количества проб с минерализацией менее 0,5 г/л (без примеси технических вод) (табл.7).

Таблица 7

Месторождение	Общее количество проб с М ≤ I г/л	"Чистые" конденсационные воды	Конденсационные с примесью $CaCl_2$ пласт	
Медвежье	I78	89	43	46
Уренгойское	I55	82	37	36
Ямбургское	3I6	87	общее	I39

Данная закономерность выполняется для конденсационных вод различных месторождений: Уренгойское, Медвежье, Оренбургское, Даулетабад-Донмезское, Шатлыкское, Карачаганакское - независимо от минерализации пластовой воды. Единственным условием, необходимым, чтобы этот коэффициент работал, является принадлежность пластовой воды к хлоридно-кальциевым водам (по классификации Сулина). По этой же классификации пробы конденсационной жидкости относятся к гидрокарбонатно-натриевым водам (табл. 5).

Исключение составляют пластовые воды из продуктивной части неокомского комплекса, которые относятся, так же, как и конденсационные, к гидрокарбонатно-натриевому типу вод. В этом случае указанный коэффициент не работает, и величина отношения $r(HCO_3' + CO_3'') / r(Ca + Mg'')$ меньше единицы означает присутствие в пробе примеси технического раствора хлористого кальция. Присутствие неокомской воды в конденсационной влаге наиболее сложно для диагностики. В этом случае примесь пластовой воды выше

5 % *понижает отношение микроэлементов к хлору ниже такового для* конденсационных вод.

Отличать конденсационные воды от пластовых можно также по набору отношений микроэлементов к хлору, поскольку известно, что конденсационные воды относительно обогащены микрокомпонентами (табл.8)

8.2. Критерии выделения примеси пластовых вод продуктивных горизонтов

Критериями для выделения пластовых вод являются, прежде всего, абсолютные содержания элементов. Однако в водах, отобранных из эксплуатационных скважин, присутствует также примесь технических жидкостей, которые могут быть загрязнены практически любым компонентом, содержащимся в пластовой воде.

При этом невозможно предположить, что загрязнение вод техническими растворами произойдет по всем элементам одновременно. Поэтому необходимо проводить как можно более полный анализ воды из скважины, а интерпретация должна проводиться, исходя из комплекса элементов. Трудность также состоит в том, что выносимые воды, особенно на начальной стадии обводнения, обычно редко бывают стопроцентными пластовыми растворами, но содержат их примеси в самом разном количестве, поэтому нельзя считать, что нахождение в растворе *какого-либо элемента является доказательством* наличия примеси пластовой воды. Практика показала, что надежнее и удобнее пользоваться в качестве критериев эквивалентными отношениями ионов к хлору. Обычный применяемый нами в работе набор отношений следующий: $\frac{z(HCO_3^- + CO_3^{--})}{z(Ca^{++} + Mg^{++})}$, $\frac{zM}{zCl^-}$, $\frac{zNa^+}{zCl^-}$, $\frac{zK^+}{zCl^-}$, $\frac{z(Ca^{++}+Mg^{++})}{zCl^-}$, $\frac{z(HCO_3^- + CO_3^{--})}{zCl^-}$, $\frac{zSO_4^{--}}{zCl^-}$, $\frac{Br^-}{Cl^-}$, $\frac{J^-}{Cl^-}$ и т.д.

При примеси воды 5 процентов даже для низкоминерализованных пластовых вод неокомского комплекса отложений Уренгойского ГКМ (М около 5 г/л) эти отношения приближаются к пластовым. Практика показала, что необходимо и достаточно для надежной интерпретации, чтобы пластовым соответствовало более половины из рассчитанных, после проведения аналитических работ, отношений.

8.3. "Привязка" различных видов пластовых вод к источникам поступления

Для "привязки" различных видов пластовых вод к источникам

поступления полезно составить корреляционные графики изменения каждого из компонентов и выделяемых отношений – коррелятивов. При этом по горизонтали откладывают глубины отбора проб воды, включая покрывающие и подстилающие продуктивные отложения. По вертикали откладывают концентрации компонентов, а также значения отношений элементов к хлору. Еще более информативными такие графики бывают, если концентрации элементов, а также отношения меняются внутри газоносной толщи, как это встречается на Уренгойском ГКМ для неокомской части разреза (структура типа "блинчатого пирога"). Тогда, пользуясь описанными графиками, можно осуществить также привязку к источникам поступления воды, когда объектами являются различные пласты, объединенные в один водоносный и газоносный комплекс.

8.4. Растворенные газы как гидрохимический критерий обводнения

Область применения растворенных газов в качестве гидрохимических коррелятивов при обводнении залежей сравнительно невелика. В некоторых районах с целью определения источника поступления пластовых вод в газовые скважины используется концентрация кислых газов и, прежде всего, сероводорода. Предпринимались также попытки использовать в качестве гидрохимических коррелятивов изотопный состав растворенных газов. Однако объем выполненных исследований недостаточен для окончательного суждения о практической ценности этого метода. Вместе с тем проведенные исследования позволяют заключить, что наиболее вероятно в качестве коррелятивов использовать изотопный состав серы и углерода кислых газов.

8.5. Гидрохимические критерии выделения пластовых вод нефтяных, газоконденсатных и газовых объектов эксплуатации

С необходимостью разделения пластовых вод нефтяных, газоконденсатных и газовых горизонтов неокома и сеномана мы столкнулись на примере разрабатываемого Уренгойского месторождения.

Одним из основных критериев различия состава подземных вод газовых и газоконденсатных объектов (по УГКМ) является разный состав газов, растворенных в подземных водах, в особенности кислых (H_2S и CO_2). Так, присутствие H_2S зафиксировано в зна-

чительных количествах в пластовых водах неокома, тогда как в сеноманском водоносном комплексе отмечены лишь следы H_2S . Кроме того, в газах неокома отмечено присутствие следов ртути.

Основные отличия состава вод газоконденсатных и нефтяных объектов при одинаковой их минерализации заключаются в содержании двуокиси кремния и бор-иона. Содержание этих компонентов в водах сеноманской газовой залежи ниже, чем для вод газоконденсатных и тем более нефтяных объектов эксплуатации неокома. Чтобы исключить влияние минерализации при разделении этих вод, необходимо в обязательном порядке проводить расчет отношений их к общей хлорности воды. Наиболее высокие значения отношений укажут на принадлежность вод к "нефтяному" объекту разработки, наиболее низкие – к газовому.

По-видимому, это связано с разлагающим действием на терригенные минералы низкомолекулярных органических кислот, которые способны разрушать минералы с переводом в раствор их составных частей. Эксперимент показал, что разлагающее их воздействие даже сильнее, чем у серной кислоты.

Наиболее существенные отличия выявлены также в поведении ионов ванадия и ртути. Максимальные содержания этих компонентов также приурочены к водам нефтяных объектов эксплуатации. Однако, сложность в определении этих элементов, а также тот факт, что они определяются на пределе чувствительности методики, не позволяют рекомендовать их для массового использования при отличии состава вод газового, газоконденсатного и нефтяного объектов разработки.

Что касается других элементов, то анализ полученных определений микрокомпонентного состава воды показал, что содержание бора, стронция, свинца в нефтяных водах выше, чем в газовых, а аммония, цинка, марганца – наоборот. Однако эти отличия на данном этапе трудно назвать закономерными, они скорее связаны с антропогенным воздействием на состав подземных вод в результате человеческой деятельности и не могут быть рекомендованы в качестве критериев для разделения вод из разных объектов эксплуатации.

8.6. Гидрохимические критерии установления процессов солеотложения

Анализ солей, отложившихся в скважинах и других коммуника-

циях, показал, что эти соли, независимо от причин их образования и месторождений, на которых они отобраны, состоят в основном из малорастворимых карбонатных солей кальция и магния с примесями сульфатов и хлоридов. Исходя из растворимости солей, ясно, *что малорастворимые гидрокарбонаты будут первыми солями, образовавшимися* в растворе, даже когда зафиксировать отложение солей в скважине еще не представляется возможным. Таким образом, процессу солеотложения всегда будет предшествовать процесс солеобразования. Проведенные термодинамические расчеты показали, что при эксплуатации большинства объектов в нижних частях скважин возникает небольшой дефицит насыщения по кальцию, который при дальнейшей эксплуатации может смениться солеотложением. Борьба с солеотложением (с уже образовавшимися солями) – это отдельная большая задача, которой мы в настоящем разделе не касаемся. Однако возможно прогнозировать солеобразование на стадии, когда солеотложения еще не произошло.

Напомним здесь, что в морской воде концентрация кальция в виде иона кальция /23/ составляет 85,3 %, гидрокарбоната кальция -73,8 %, остальные ионы находятся в виде комплексов $CaSO_4$, $Ca(HCO_3)_2$, $Mg(HCO_3)_2$, $Na(HCO_3)$. С увеличением минерализации подземных вод степень закомплексованности компонентов увеличивается, а в рассолах концентрации свободных ионов минимальны. Так, в рассолах с минерализацией более 300 г/л степень закомплексованности кальция и магния составляет 95 %. Закачивание технических жидкостей, независимо от их назначения, приводит, как правило, к повышению в той или иной степени общей минерализации смеси пластовая вода-ингибитор, а влияние технических жидкостей на органической основе приводит к тому же к увеличению значения pH, что также способствует комплексообразованию, а следовательно, понижению отношения $\frac{z(Ca^{\cdot\cdot} + Mg^{\cdot\cdot})}{z Cl'}$.

Расчеты, проведенные на экспериментальном материале, показали, что использование эквивалентных отношений компонентов к хлору дает возможность прогнозировать развитие процессов солеобразования, используя отношение $z(Ca^{\cdot\cdot}+Mg^{\cdot\cdot})/z Cl'$ как основное, и $z SO_4^{\cdot\cdot}/z Cl'$, $z(HCO_3^{\cdot}+CO_3^{\cdot\cdot})/z Cl'$ как вспомогательные. В любом случае понижение одного из этих отношений при pH выше 7 является сигналом начала солеобразования. В случае, если значение pH ниже 7, отношение $z(HCO_3^{\cdot}+CO_3^{\cdot\cdot})/z Cl'$, пониженное относительно

пластового, означает, что карбонат-бикарбонатные ионы присутствуют в растворе в форме CO_2 и не могут свидетельствовать о начале солеобразования. В этом случае основное внимание необходимо удалить отношению $\gamma(Ca+Mg)/\gamma Cl$.

8.7. *Использование показателя pH*

Из сказанного выше ясно, какое значение имеет величина показателя pH для правильного контроля за процессами обводнения и солеотложения в скважинах.

Остановимся на этом несколько более подробно.
Показатель pH является мерой активной кислотности воды, обусловленной взаимодействием растворенных электролитов и газов /62/. Методика измерения pH в лабораторных условиях в настоящее время не вызывает затруднений и осуществляется с помощью гальванического элемента, который состоит из стеклянного электрода, погружаемого в испытуемый раствор и соединенного с эталонным ртутно-каломельным электродом. Изменения величины pH в растворе обуславливаются совокупным изменением состава воды, главным образом, растворимостью CO_2, первой константой диссоциации угольной кислоты, коэффициентом активности ионов водорода, а также буферностью солей (особенно бикарбонатов), которые значительно уменьшают изменение величины pH. В частности, с увеличением парциальной упругости CO_2 величина pH вод уменьшается. Одним из основных параметров, определяющих величину pH, является состояние сульфатно-сульфидного и карбонатного равновесий системы вода-газ-порода.

Кроме того, величина pH в значительной мере зависит от температуры жидкости, в которой происходит ее замер. Увеличение температуры влечет за собой повышение величины pH и наоборот. На величину pH вод оказывает влияние также общая минерализация и состав солей, растворенных в воде. Так, увеличение минерализации вод, с одной стороны, уменьшает растворимость кислых газов и, как следствие, способствует увеличению pH. С другой стороны, известно, что наиболее минерализованные хлоркальциевые воды обладают низкой величиной pH из-за большого количества растворенных в воде сильных кислот.

К другим факторам, влияющим на величину pH в природных растворах, относится поступление в воду сильных оснований натрия,

калия, кальция и магния, что вызывает понижение величины pH. Величина pH, в свою очередь, влияет практически на все геохимические процессы, протекающие как в природной обстановке в системе вода-газ-порода, так и в стволах эксплуатационных скважин, наземных коммуникациях в призабойной зоне пласта. Так, изменение величины pH ощутимо влияет на перераспределение солевых компонентов (в том числе микрокомпонентов) между раствором и осадком. Другими словами, изменение величины pH контролирует процессы выпадения солей.

Можно полагать, что в местах изменения величины pH существуют "химические и геохимические барьеры", возникновение которых сопровождается вышеперечисленными процессами. Таким образом, становится очевидной необходимость и важность повсеместного определения величины pH в пробах воды любого генезиса. Весьма перспективным, в частности, представляется использование величины pH для оценки качества проб воды, отбираемых из эксплуатационных скважин. Вместе с тем необходимо знать истинную эталонную величину pH чистых подземных вод. Естественно, при обнаружении расхождений в величине pH между испытуемыми и эталонными водами возникает необходимость в выяснении причин этих несоответствий: поступление в скважины чуждых вод, загрязнение подземных вод техническими жидкостями, взаимодействие вод с металлами подземных и наземных коммуникаций и т.д.

Поясним это на примере. Так, для вод месторождений севера Тюменской области отклонение величины pH на 1-2 единицы от эталона однозначно указывает на присутствие примеси технических жидкостей в составе отобранных проб. Для подземных вод этих месторождений "нормальная" (эталонная) величина pH равна 6,5-7,5. Если же величина pH составляет 5,0-5,5 единиц, то это указывает на присутствие в воде примеси хлористого кальция, если ниже 5- на присутствие примеси кислоты, выше 8- примесь жидкостей органического происхождения.

Изложенное позволяет заключить, что величина pH должна являться первым из всех определений, необходимых для диагностики "промысловых" вод и выяснения причин изменения их состава. Естественно, это возможно лишь при обеспечении высокой точности и надежности определений pH. Точность и надежность зависит не только от методов замера pH, но и способов, условий отбора и

хранения проб воды. В наибольшей мере на состав пробы воды влияет изменение термобарических условий и соприкосновение воды с воздухом.

Учитывая это, можно сказать, что определение pH, проводимое в лабораторных условиях, особенно после длительного хранения проб, в значительной мере теряет свою информативность, так как аналитик не в состоянии представить и восстановить все то, что могло произойти с пробой после отбора. Поэтому представляется необходимым определять величину pH непосредственно на скважине. Кроме того, на повестке дня стоит вопрос об определении величины pH либо в самом пробоотборнике, либо в скважине.

9. ПЛАСТОВЫЕ ВОДЫ РАЗРАБАТЫВАЕМЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ – ИСТОЧНИК ПОПУТНОЙ ДОБЫЧИ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ

Проведенные ранее работы показали, что подземные воды газовых месторождений обогащены микроэлементами в достаточной мере, чтобы использоваться в качестве сырья на эти элементы. Важным преимуществом подземных вод при этом является низкая себестоимость получаемого продукта, ибо подземные воды являются комплексным сырьем, обладают сравнительно высокой технологичностью, а их эксплуатация не требует проведения дорогостоящих горных работ, так как можно использовать уже имеющиеся скважины. Вовлеченные в сферу производства попутного компонента, они будут способствовать комплексному освоению месторождения. Проведенные исследования показали, что пластовые воды месторождений, в которых был изучен состав микрокомпонентов, как правило, содержат концентрацию тех или иных микроэлементов, которые могут быть отнесены к промышленным. Причем воды газовых месторождений редко содержат только один элемент, обычно их несколько (табл. 4). Из сказанного следует, что при проведении аналитических работ с подземными водами газовых и газоконденсатных месторождений попутно следует проводить изучение микрокомпонентного состава вод для выяснения возможности попутной добычи этих элементов из подземных вод /7 /.

10. АНАЛИЗ СОДЕРЖАНИЯ ТОКСИЧНЫХ КОМПОНЕНТОВ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ – НЕОБХОДИМОЕ УСЛОВИЕ ИХ КОМПЛЕКСНОГО ИЗУЧЕНИЯ

Общепризнано, что проблема охраны окружающей среды от вред-

ных воздействий промышленных объектов нефтегазового комплекса является одной из самых злободневных. В процессе разработки месторождения возникает реальная опасность попадания подземных вод на поверхность территории месторождения, изменения под их влиянием состава поверхностных пресных вод-основного источника жизни как на территории самого месторождения, так и вокруг него. Химическое загрязнение пресных вод может проявляться в увеличении их минерализации, повышении содержаний отдельных компонентов (хлоридов, сульфатов, органических компонентов и т.д.)

Исследованиями последних лет установлено НАЛИЧИЕ РТУТИ в составе природного газа на многих месторождениях в различных регионах. Доказано, что углеводороды являются природным концентратом ртути, которая в процессе эксплуатации залежи может высвобождаться и поступать в окружающую среду в количествах, представляющих опасность для здоровья людей. Одновременно необходимо проводить контроль за содержанием ртути в подземных водах, причем необходимо иметь в виду способность ртути к концентрированию, а также высокую ее токсичность, что требует регулярных наблюдений за содержанием ртути в водах, выносимых на поверхность. При этом опыт работ лаборатории показал на присутствие ионов ртути в количествах, соответствующих ПДК в пластовых водах месторождений Медвежье, Уренгойское, Советабадское. Причем следы ртути зафиксированы также и в конденсационных водах. Высокая токсичность ртути, которая является одним из наиболее вредных компонентов по своему воздействию на человеческий организм, требует проведения обязательного попутного анализа состава подземных вод на данный элемент. Кроме того, проведенные исследования показали, что концентрация тяжелых металлов в пластовых и даже конденсационных водах газовых и газоконденсатных месторождений по многим компонентам также превышена.

Не менее опасным источником загрязнения могут явиться глубинные воды с повышенным содержанием РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ. Измерения радиоактивности пластовых вод месторождений Медвежье, Уренгойское, Советабадское, проведенные на гамма-спектрометре с полупроводниковым детектором, показали на присутствие в них, в пределах, превышающих ПДК, изотопов радия - 228, радия -226 и тория - 228. Таким образом, при разработке месторождений газа должен проводиться обязательный радиационный контроль за подземными

Таблица 9

Результаты определения радиактивности пород
Уренгойского газоконденсатного месторождения (K_I^V)
(по данным ВНИИГГа, июль 1990 г.)

Скв.	Тип залежи	Пласт БУ	Глубина отбора, м	Х-ка пород	Содержание радиактивных элементов		
					$U,n \times 10^{-4}$,%	$Th,n \times 10^{-4}$,%	K,%
20240	Нефтяная оторочка	IO-II	2849-2853	Песчаник			
			Верх	-"-	6+0,I	24+2	I,8+I
			Середина	-"-	4,9+0,6	I6+I	I,0+0,I
			Низ	-"-	I,9+0,6	5,7+I	0,8+0,I
-"-	-"-	IO-II	2854-2858				
			Верх	-"-	< 2	I9+4	0,7+0,2
			Низ	-"-	I7+2	4,2+0,2	-
6265	-"-	IO-II	2855-2870	-"-			
			Верх		4,5+0,6	I5+2	I,2+0,I
			Середина	-"-	I,7+0,6	I3+2	I,5+0,I
			Низ	-"-	2,I+0,7	9+2	I,5+0,I
I307	Газоконденсат	I2	2907-2925				
			Верх	Песчаник	I,5+0,6	7,4+I	I,7+0,I
			Низ	Алевролит	3,0+0,8	I5+2	2,I+0,I
-"-	-"-	I3	2925-2945				
			Верх	Аргиллит	4,3+0,6	I5+I	I,3+0,I
			Середина	Аргиллит+ Алевролит	3,7+0,7	I7+2	I,2+0,I
			Низ	Аргиллит	4,0+0,7	20+2	I,0+0,I
-"-	-"-	I4	3007-302I				
			Верх	Песчаник+ Аргиллит	3,8+0,8	I7+2	I,6+0,I
			Низ	Аргиллит	3,4+0,6	I4+2	I,4+0,I

Таблица I0

Содержание радионуклидов в пробах воды
(по данным ВСЕГИНГЕО)

№№ скв.	Возраст	Интервал перфор., м	Тип воды	Р А Д И О Н У К Л И Д Ы, Бк/л		
				Радий-226	Радий-228	Торий-228
	М Е С Т О Р О Ж Д Е Н И Е М Е Д В Е Ж Ь Е					
39	K_2c	II89-II97	пластовая	0,4	0,6	
	М Е С Т О Р О Ж Д Е Н И Е У Р Е Н Г О Й С К О Е					
200	K_2c	I334-I364	пластовая	I,5	I,2	I,9
6253	K_2c		пластовая	I,0	0,7	0,8
9II0	K_2c		пластовая	0,9	0,7	I,8
630	K_2c		пластовая	I,0	I,4	0,4
570	K_2c		пластовая	I,0	3,2	0,4
I280	K_Iv	277I-2894	пластовая	0,6	I,6	2,0
252I	K_Iv	2867-2872	пластовая	0,5	I2,9	I,5
6294	K_Iv		пластовая	3,4	0,3	0,2
6322	K_Iv		пластовая	5,6	0,4	0,4
6463	K_Iv		пластовая	I,I	2,I	0,5
20253	K_Iv		пластовая	0,8	2,I	0,3
2338	K_Iv	2923-3029	пластовая	I,5	0,6	
237I	K_Iv	2645-273I	пластовая	I,0	2,6	
6493	K_Iv	2855-2859	пластовая	0,6	2,6	
2307	K_Iv	2937-3026	конденсац.	0,5	I,0	
2469	K_Iv	2983-2992	конденсац.	0,9	0,4	

водами, попадающими на поверхность (табл.9,10).

Из сказанного следует, что проведение и постановка работ по изучению состава подземных вод и растворов должны вестись комплексно. Одновременно с решением вопросов разработки месторождения и выявлением коррелятивов для диагностирования подземных вод необходимо попутно обращать внимание на присутствие в растворе как компонентов для попутной добычи, так и токсичных компонентов. Причем важно иметь в виду, что проведение подобных работ не требует дополнительных усилий и затрат на отбор проб воды, так как они проводятся на уже имеющемся материале.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основными объектами наблюдения при гидрохимическом контроле являются воды, выносимые газом из эксплуатационных скважин. Изучение этих вод позволяет: выяснить происхождение их (пластовые, конденсационные, технические); определить относительную долю каждой из этих составляющих в смеси вод; определить абсолютное количество пластовой воды в смеси на момент отбора пробы; определить источник поступления пластовой воды в эксплуатационную скважину (из самого продуктивного горизонта, из выше- и нижележащих отложений).

Эта информация, в свою очередь, позволяет: 1) определить начало (дату) поступления пластовых вод в залежь; 2) прослеживать характер обводнения скважин и залежи во времени; 3) контролировать "чистоту" призабойной зоны пласта (осушка, очистка и т.д.); 4) уточнять положение ГВК; 5) прогнозировать процесс обводнения скважины, пласта, горизонта, залежи; 6) намечать наиболее опасные направления и объекты (пласты) обводнения; 7) проводить попутные работы по изучению состава полезных компонентов, пригодных для добычи, а также токсичных элементов.

Все это вместе взятое дает возможность целенаправленно проводить геофизические наблюдения, корректировать технологию отбора газа (снижение или увеличение отборов), направлять и планировать работы по капитальному ремонту эксплуатационных скважин. Таким образом, необходимость и практическая ценность гидрохимического контроля за обводнением не вызывает сомнения.

До недавнего времени гидрохимическое изучение вод сводилось к определению хлора, т.е. основной информацией при гидрохи-

мическом контроле были концентрации хлора. Вместе с тем с открытием месторождений сложного геологического строения, а также месторождений со значительным содержанием кислых компонентов в пластовых флюидах и ужесточением условий эксплуатации (рост глубин, давлений, температур) усложнилась и технология добычи газа. В частности, добыча стала сопровождаться использованием большого количества технических жидкостей как органического, так и неорганического происхождения. Усложнение технологии добычи, в свою очередь, вызвало необходимость прогнозировать не только обводнение, но и побочные процессы, сопровождающие его, например, солеобразование и солеотложение. Искажение состава подземных вод, вызванное присутствием технических жидкостей и побочными процессами (солегидратообразование, коррозия и т.д.), способствовало поиску и внедрению в практику гидрохимического контроля новых, дополнительных коррелятивов.

После извлечения подземных вод на дневную поверхность круг проблем, связанных с ними, не исчезает, так как от этих вод необходимо "избавиться" либо путем сброса в поверхностные отстойники, либо обратной закачкой в пласт, либо переработкой. Это вызывает необходимость определения содержаний экологически вредных компонентов как природного, так и технического происхождения. В то же время сброс подземных вод и технических жидкостей, выносимых газом, в поглощающие горизонты требует выяснения совместимости их с водами последних.

Таким образом, уже сейчас можно говорить о гидрохимическом контроле как части более широкого и сложного комплексного гидрогеологического и экологического контроля, включающего гидрогеологическую информацию по контролю за обводнением месторождений, солеотложением, содержанием вредных и полезных компонентов.

ПРИЛОЖЕНИЯ

I. ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ НАБЛЮДЕНИЯ ПРИ ГАЗОДИНАМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ ГАЗОВЫХ И ГАЗОКОНДЕНСАТНЫХ СКВАЖИН

Газодинамические исследования делятся на первичные, текущие и специальные. Первичные исследования проводятся во всех разведочных и эксплуатационных скважинах. Цель их - определить параметры пласта, установить добывные возможности скважин, определить режим работы скважин с учетом наличия и выноса жидких флюидов и твердых частиц. При первичных исследованиях газовых и газоконденсатных скважин на всех режимах, т.е. при всех дебитах, определяется количество выносимой воды, конденсата, твердых частиц, а также отбираются пробы газа, конденсата и воды.

Текущие исследования проводятся на эксплуатационных скважинах. Основная цель их состоит в получении информации для анализа и контроля за разработкой, что, в свою очередь, позволяет скорректировать ранее установленные параметры. При текущих исследованиях также определяется дебит и отбираются пробы воды на всех режимах исследований.

Специальные исследования обычно проводятся для выяснения тех или иных параметров, обусловленных специфическими условиями рассматриваемого месторождения. К их числу, например, относятся изучение степени коррозии скважинного оборудования при различных режимах работы, исследования по контролю за положением контакта газ - вода в специально выбранных для этого скважинах, изучение влияния значительного количества влаги на производительность скважин и т.д. /20, 48/. Специальные исследования также сопровождаются определением количества воды и отбором проб ее на всех режимах исследований.

Пробы воды, отобранные при газодинамических исследованиях, подвергаются стандартному шестикомпонентному анализу; кроме того, в зависимости от задач исследований в них могут определяться концентрации кислых компонентов, железа, специфических микрокомпонентов и т.д.

Количество (дебиты) воды и состав ее позволяют установить происхождение выносимой воды (пластовая, конденсационная, техническая), а следовательно, определить степень отработки забоя и

пласта, т.е. степень очистки их от технических жидкостей. Наконец, зависимость между дебитом газа, с одной стороны, дебитом воды и химическим составом ее, с другой, дает возможность установить подходящий режим работы эксплуатационной скважины. Последнее обстоятельство особенно важно для скважин, в которых газоносные пласты вскрываются совместно с водоносными. Дело в том, что "в настоящее время отсутствуют надежные методы определения допустимых депрессий, исключающих прорыв конуса воды в скважины в процессе ее освоения и испытания" /20, с.144/.

2. ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ НАБЛЮДЕНИЯ ПРИ СПЕЦИАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ НА ГАЗОКОНДЕНСАТНОСТЬ

Существует несколько методик газоконденсатных исследований. Выбор методики газоконденсатных исследований определяется геологическим строением месторождения (высота залежи, наличие нефтяной оторочки), особенностями газоконденсатной системы месторождения, составом газа, задачами исследований и состоянием месторождения (разведка, опытно-промышленная эксплуатация, стадия промышленной эксплуатации).

В период разведки обычно проводятся одноступенчатые испытания для разделения газа и углеводородного конденсата, результаты этих исследований используются при подсчете запасов газа и конденсата. В процессе опытно-промышленной эксплуатации возникает необходимость в материалах для проектирования разработки и обустройства, поэтому проводится двуступенчатая сепарация газа. Наконец, газоконденсатные исследования на разных стадиях разработки месторождения проводятся с целью уточнения и корректировки параметров, принятых ранее.

Кроме полевых исследований, проводятся и лабораторные испытания на рекомбинированных пробах, отобранных до начала разработки месторождения на установках фазового равновесия УГК-3 и УФР-2. При лабораторных исследованиях получают информацию, необходимую для определения коэффициента конденсатоотдачи пласта, изменений состава газа, построения изотермы (изобары) конденсации сырого и стабильного конденсата /20, 48/.

В процессе специальных исследований на газоконденсатность одновременно с сепарацией углеводородного конденсата происходит конденсация и сепарация водяного пара (конденсационной воды).

Кроме конденсационной воды, вместе с углеводородным конденсатом может собираться также пластовая и техническая вода.

Как и при газодинамических, при газоконденсатных исследованиях необходимо отбирать и анализировать пробы воды, полученные при разных режимах испытаний. Полнота анализа воды может быть различной в зависимости от задач исследований от стандартного шестикомпонентного анализа до определений того или иного количества микрокомпонентов.

Сведения о составе и количестве выпадающих в сепараторе вод используются, прежде всего, для определения типа выносимой воды (конденсационная, пластовая, техническая). По наличию технической воды и ее количеству обычно оценивается степень подготовки скважины к газоконденсатным исследованиям и влияние этой подготовки на результаты исследований. Материалы по двуступенчатой сепарации, в частности, состав и количество воды учитываются при выборе технологических схем и оборудования для промышленной утилизации углеводородного конденсата. Кроме того, сведения по составу и дебитам воды, полученные при газоконденсатных исследованиях, представляют большой интерес для нужд контроля как за обводнением, так и солеотложением. Вместе с тем изучение проб воды, отобранной при этих исследованиях, зачастую ограничивается лишь определением плотности.

3. ХИМИЧЕСКИЕ И ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ НАБЛЮДЕНИЯ ПРИ КОРРОЗИИ

3.1. Коррозия металлов

Известно, что разработка многих газовых и газоконденсатных месторождений в настоящее время была бы невозможной без защиты от коррозии эксплуатационных скважин и наземных коммуникаций. Особенно остро этот вопрос стоит для месторождений с высокой концентрацией кислых компонентов в свободном газе (H_2S, CO_2) при значительном выносе подземных вод. Актуальность проблемы, многообразие видов коррозии и способов защиты от нее привели к созданию специальной научной и производственной службы по защите от коррозии и контролю за ней, результатом деятельности которой является, прежде всего, безаварийная добыча газа на месторождениях со сложным геологическим строением, сложным составом свободного газа, агрессивными подземными водами. Деятель-

ность указанной службы освещена в большом количестве монографий, обзоров, статей, отчетов и т.д.
Учитывая это, в настоящем разделе сделана попытка показать необходимость, важность и место гидрохимических исследований в проблеме защиты металла скважин и наземных коммуникаций от коррозии. Приводятся также сведения о способах коррозионной защиты, которые указывают на невозможность гидрохимического контроля за обводнением и солеотложением (на некоторых месторождениях) без учета работ по защите от коррозии.

3.2. Определение коррозионной активности подземных вод

Известно, что в газовых и газоконденсатных скважинах, а также наземных коммуникациях наибольшая скорость коррозии отмечается в местах скопления воды. Это объясняется тем, что вода является электролитом, в котором растворены агрессивные компоненты, такие, как сероводород, углекислый газ, органические кислоты, кислород и т.д., а основным видом коррозии в нефтяной и газовой промышленности является электрохимическая. Это определяет важное значение изучения коррозионной агрессивности подземных вод. Фактически определение интенсивности (скорости) коррозии в газовой, нефтяной и водной среде сводится к измерению веса контрольных образцов (образцов свидетелей) до и после реагирования их с изучаемой средой. Кроме того, для определения коррозионной активности среды необходимо знать параметры ее: состав и дебиты газа, углеводородного конденсата, воды; содержание агрессивных компонентов (H_2S и CO_2) в газе, углеводородном конденсате, воде и т.д. Следовательно, ориентировочные сведения об агрессивности газожидкостного потока исследователь получает в процессе испытания первых же скважин, давших приток пластовых флюидов (газа, газоконденсата, воды, нефти).

Специальные же исследования по определению агрессивности газожидкостного потока (воды в том числе) рекомендуется проводить по специальной программе до введения месторождения в разработку, на стадии поисково-разведочных работ или в начальный период опытно-промышленной эксплуатации. Эти исследования делятся на промысловые (полевые) и лабораторные. Промысловые включают: испытания образцов трубной стали в газовой и водной среде с определением потерь веса их; определение концентраций кис-

лых компонентов (H_2S и CO_2) в газе; определение содержаний общего и свободного сероводорода и агрессивной углекислоты в воде; замер дебитов газа, воды и углеводородного конденсата одновременно с испытанием образцов трубной стали; определение общей кислотности и pH воды; отбор проб газа, воды и углеводородного конденсата на различные виды анализов и экспериментов.

Лабораторные исследования включают: определение компонентного состава и минерализации воды ($Cl^{'}$, $SO_4^{''}$, $HCO_3^{'}$, $CO_3^{''}$, $NO_3^{'''}$, $NO_2^{'}$, $Ca^{''}$, $Mg^{''}$, $Na^{'}$, $K^{'}$, $Fe^{''}$, $Fe^{'''}$, M, определение содержаний ионов железа в пробах воды, отобранных по специальной методике; определение концентраций органических кислот (уксусной, пропионовой и муравьиной); испытание образцов трубной стали в воде, углеводородном конденсате и их смесях.

Для промыслового определения скорости коррозии в водной среде контрольные образцы помещаются в специальные ловушки, устанавливаемые до и после штуцера. Необходимо помнить, что агрессивные свойства воды по отношению к контрольным образцам трубной стали, выявленные при полевых исследованиях, могут существенно отличаться от свойств, установленных в лаборатории. Это объясняется возможной потерей части сероводорода, углекислого газа и органических кислот при отборе и хранении воды, используемой в дальнейшем для лабораторных исследований. Другой источник расхождений состоит в том, что при промысловых испытаниях контрольные образцы часто находятся в среде водно-углеводородной смеси (эмульсии), тогда как в лабораторных – в водной среде.

Как промысловые, так и лабораторные испытания имеют свои сильные и слабые стороны. Так, промысловые испытания в отличие от лабораторных проводятся в условиях, близких к эксплуатационным. В то же время лабораторные испытания можно проводить при определенных, заранее заданных параметрах среды: при изменяющейся концентрации сероводорода и углекислого газа в водах, при разной температуре, при изменяющемся составе вод и т.д. Последнее обстоятельство особенно важно, так как из эксплуатационных скважин, наряду с чисто конденсационной водой, выносятся смеси ее с пластовыми водами и техническими жидкостями. Следовательно, в лабораторных условиях можно целенаправленно изучать влияние той или иной примеси (пластовой или технической) на агрессивность конденсационных вод. Необходимо отметить, что на первых

этапах исследований и эксплуатации газом из скважин выносятся преимущественно конденсационные воды, поэтому, в первую очередь, определяется коррозионная активность именно этих вод. В дальнейшем, по мере падения давления в залежи, в конденсационной воде появляется, а затем увеличивается примесь пластовых вод вплоть до преобладания последних. Следовательно, на любом этапе исследований необходимо изучать коррозионную активность пластовых вод как при испытании водяных, так и газовых объектов. Если не газом выносятся из скважин пластовые воды, то определение коррозионной активности их проводится по той же схеме, что и конденсационных.

Продолжительность как промысловых, так и лабораторных испытаний по определению коррозионной активности вод может быть различной и определяется программой исследований. Напомним, что скорость коррозии обычно стабилизируется через 100 и более часов работы скважин газом. После выяснения агрессивной активности как всего газожидкостного потока, так и входящих в него вод делается заключение о необходимости коррозионной защиты или ненужности таковой. При необходимости защиты начинается следующий этап исследований, направленных на разработку способов защиты от коррозии скважин и наземных коммуникаций. Исходя из отечественного и зарубежного опыта, для ориентировки необходимо помнить, что при скорости коррозии 0,25 мм в год следует принимать меры по борьбе с ней.

3.3. Коррозионная активность подземных вод по отношению к цементному камню

Опыт разработки газовых и газоконденсатных месторождений показывает, что источником поступления подземных вод в залежь (при значительных депрессиях на пласт) может быть любой водоносный горизонт разреза скважины. При дефектах цементирования подземные воды могут как подниматься, так и опускаться по затрубному пространству, соприкасаясь и взаимодействуя с цементным камнем, так как содержат то или иное количество агрессивных по отношению к нему компонентов. Воды, прореагировавшие с цементным камнем, могут попадать в скважины и переноситься газом. При изменении термобарических и физико-химических условий продукты растворения цементного камня могут переходить в нерастворимое

состояние и выпадать в осадок в стволе скважины и наземных коммуникациях, усиливая коррозию металла и образуя каменные пробки.

Источником поступления вод могут быть также межколонные и заколонные газопроявления. При поступлении газа в заколонное и межколонное пространство содержащийся в газе водяной пар конденсируется как за счет изменения термобарических условий, так и за счет потери сероводорода свободным газом, обогащаясь при этом углекислым газом. Часть этой углекислоты расходуется на поддержание равновесного состояния карбонатной системы в воде.

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons Ca(HCO_3)_2 .$$

Другая (избыточная) часть углекислоты способна вступать в реакцию с карбонатом кальция (кальцитом) и растворять его. Это агрессивная углекислота. Из формулы следует, что количество агрессивной углекислоты будет тем больше, чем меньше в воде содержится кальция. Таким образом, конденсационные воды, насыщенные углекислотой, при соприкосновении с цементным камнем могут растворять его со всеми вытекающими последствиями вплоть до потери герметичности ствола скважины.

Известно, что конденсационные воды часто содержат примесь подземных (пластовых, остаточных, целиковых) вод и различных технических жидкостей. Эти примеси в зависимости от конкретных термобарических и физико-химических условий могут как ослаблять, так и усиливать углекислотную агрессивность конденсационных вод, что требует изучения влияния примесей. Изложенное позволяет заключить, что для оценки и прогнозов воздействия конденсационных вод на цемент скважин, помимо общего анализа воды (с обязательным определением таких компонентов, как $Ca^{"}$, $Mg^{"}$, HCO_3', $SO_4^{"}$), необходимо знать концентрацию общей и агрессивной углекислоты, сероводорода, пластовых и технических примесей, pH среды и т.д. /5, 18, 35/.

Кроме того, известно, что значительную часть минерализации конденсационных вод составляют гидрокарбонаты. В связи с этим, наряду с углекислотной коррозией цементного камня, может иметь место и щелочная. На первом этапе она сводится к вымыванию $Ca(OH)_2$ из цементного камня щелочными водами, что приводит к уменьшению содержания извести. Последнее обстоятельство является причиной гидролитического распада гидросиликатов и гидроал-

люминатов кальция, т.е. разрушения цементного камня.

Иногда при изучении вод, поступающих из межколонного пространства, в них отмечается присутствие твердой фазы, состоящей в основном из кальцита ($CaCO_3$) с примесью барита ($BaSO_4$), хлористого натрия, гипса и др. компонентов. Образование твердой фазы описывается формулой $Ca(OH)_2 + H_2CO_3 \rightarrow CaCO_3 + 2H_2O$ /I8/. Предполагается также, что в кислой среде некоторые кристаллогидраты цементного камня ($3\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O \cdot 4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 \cdot 6H_2O$) вступают в реакцию с CO_2 и H_2S с образованием $CaCO_3$, CaS и воды. По этой трактовке вода, поступающая из межколонного пространства, или часть ее может быть побочным продуктом разрушения цементного камня /I8/.

В заключение отметим, что цементный (тампонажный) раствор представляет собой довольно сложную физико-химическую смесь, закачка которой в скважину и последующее твердение сопровождается сложными и не до конца изученными процессами. На стадии эксплуатации газовых, газоконденсатных и нефтяных скважин происходит коррозионное разрушение затвердевшего раствора (цементного камня) как агрессивными водами, так и кислыми газами (H_2S и CO_2). Процессы коррозионного разрушения требуют постановки и проведения работ по гидрохимическому контролю. Последний должен включать как изучение совместимости цементного камня с подземными водами, так и отбор проб воды на анализ (в процессе эксплуатации и при стравливании газа из межколонного пространства) с обязательным определением присутствия твердой фазы, а также таких компонентов, как Ca^{2+}, Mg^{2+}, HCO_3^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, CO_2, H_2S и pH среды.

3.4. Контроль эффективности коррозионной защиты

Основными способами защиты от коррозии, как известно, являются изготовление газопромыслового оборудования из коррозионно-стойких сплавов и сталей, применение защитных металлических и неметаллических покрытий; применение ингибиторов. Все эти способы нуждаются в контроле, который вызван необходимостью систематической проверки применяемых способов защиты в условиях постоянно меняющихся параметров газожидкостного потока. Контроль за коррозией в процессе эксплуатации включает все виды исследований, как промысловых, так и лабораторных, описанные в предыдущем разделе, в том числе и изучение контрольных образцов - сви-

детелей. Учитывая это, можно говорить, что контроль начинается уже на стадии поисково-разведочных работ. Так, например, физико-химические характеристики собственно пластовых вод, как отмечалось, обычно устанавливаются еще в период поисково-разведочных работ. В этот же период определяются концентрации в водах низкомолекулярных органических кислот (пропионовой, масляной, муравьиной). В дальнейшем они определяются периодически с интервалом в 1-2 года в нескольких скважинах по каждому горизонту. Учитывая стабильность состава свободного газа во времени, контрольные определения компонентного состава его также достаточно проводить с периодом в 1-2 года в нескольких скважинах по каждому газопродуктивному горизонту. Что же касается компонентного состава конденсационных вод, то он определяется в начальный период эксплуатации, а затем периодически проверяется несколько раз в год. В то же время полевые (промысловые) определения содержаний кислых компонентов в газе и его влажности должны проводиться систематически по графикам, утвержденным газопромысловым управлением, на скважинах, групповых установках, в промысловых газосборных пунктах и др.местах.

Определение содержаний ионов железа, общего и свободного сероводорода, агрессивной углекислоты, общей кислотности, кислорода и pH должны проводиться систематически в течение всего года эксплуатации по графикам, утвержденным газопромысловым управлением, а также при изменении режимов работ скважин и при усилении внутренней коррозии.

При составлении графиков периодичности проведения тех или иных видов полевых (промысловых) определений концентраций отдельных компонентов свободного газа и конденсационных вод необходимо помнить, что многие факторы, влияющие на скорость коррозии, могут изменяться во времени. К их числу следует отнести: температуру, давление, дебиты газа, углеводородного конденсата, конденсационной воды, содержание и упругость кислых компонентов (H_2S и CO_2) в воде, общую кислотность конденсационных вод и т.д.

Все перечисленные виды контрольных исследований применяются при любом виде коррозии и любом способе защиты от нее. Вместе с тем наибольшее распространение в практике защиты от коррозии получил ингибиторный вариант, контроль за которым освеща-

ется в следующем разделе.

3.5. Контроль эффективности ингибиторной коррозионной защиты

Остановимся на основных факторах, определивших организацию и эффективность контроля за применением ингибиторов коррозии. Известно, что первоначальный выбор ингибитора для месторождения обычно осуществляется в лабораторных условиях, в той или иной степени имитирующих пластовые и промысловые. Условно этот этап можно назвать предварительным, за ним следует этап обязательной опытно-промышленной проверки ингибитора, после которой возможно его использование на промыслах. Следовательно, можно говорить о двух различных этапах наблюдений за эффективностью применения ингибиторов - этапе научно-тематических работ по выбору и внедрению его и этапе постоянного промышленного использования.

Контроль на первом этапе определяется программой научно-тематических работ. Что же касается контроля за промышленным использованием ингибитора, то он зависит от вида коррозии, способа ингибирования и т.д. Известно, что коррозия бывает различной: углекислотной, сероводородной, вызванной действием органических кислот, совместной и т.д., поэтому ингибиторы коррозии также имеют свою "специализацию": углекислотную, сероводородную, комплексную (углекислотно-сероводородную, сероводородно-гидратную и т.д.). Следовательно, важнейшим фактором организации работ по контролю за коррозией металла и эффективностью применения ингибитора является вид коррозии и "специализация" ингибитора. Так, например, при коррозии, вызванной действием углекислотного газа или органических кислот, образуются растворимые соли железа, тогда как при сероводородной - нерастворимые. Отсюда при углекислотной коррозии для контроля в равной мере информативно как изучение контрольных образцов-свидетелей, так и содержаний железа в водах, выносимых из скважины, с той лишь разницей, что определение содержаний железа в значительной мере оперативнее изучения контрольных образцов. Что же касается сероводородной коррозии, то основным видом контроля за действием ингибиторов является изучение образцов - свидетелей, тогда как гидрохимическая информация имеет вспомогательный характер. По образцам-свидетелям определяется потеря металла, а по спиралям - охрупчи-

вание его.

Механизм действия ингибиторов может быть различным, но лучшие результаты и наибольшее распространение в практике эксплуатации газовых и газоконденсатных месторождений получили ингибиторы, образующие на стенках скважин и наземных коммуникаций защитные пленки. Отсюда следует, что организация контроля (периодичность отбора проб, полевые и лабораторные определения железа, CO_2, H_2S , изучение контрольных образцов стали и т.д.), в конечном итоге, определяется устойчивостью этой пленки, которая, в свою очередь, определяется свойствами ингибитора, концентрацией его в растворителе и способом ингибирования.

Основным способом ингибирования является подача его в затрубное пространство скважин. Этот способ, в свою очередь, делится на способ дозированной непрерывной подачи ингибитора с помощью установок насосного типа, способ самотечной подачи и способ периодического ввода ингибитора. Периодичность закачки устанавливается для каждого промысла экспериментальным путем. При введении ингибитора в затрубное пространство он стекает по обсадной колонне и по наружной поверхности насосно-компрессорных труб на забой скважин, где подхватывается потоком газа и транспортируется по всей технологической линии, обеспечивая защиту от коррозии всех узлов подземного и наземного оборудования /34/. Одновременно по всей линии ингибитор смешивается и вступает во взаимодействие с пластовыми и конденсационными водами.

Применяется также способ закачки ингибитора в пласт и комбинированный способ ингибирования. Последний заключается в предварительной ингибиторной обработке скважин перед началом эксплуатации с последующим непрерывным или периодическим вводом ингибитора в процессе промышленной добычи газа /15, 34/. Предварительная обработка состоит в смене глинистого раствора на воду, закачке в скважины ДЭГа (1-2 $м^3$), а затем концентрированного раствора ингибитора, который выдерживается в скважине в течение суток. Зачастую периодическая "смазка" скважин концентрированным раствором ингибитора является основным способом защиты. Можно полагать, что после "смазки" примесь ингибитора в газожидкостном потоке постепенно будет уменьшаться. При этом ингибитор может реагировать с компонентами пластовых и конденсационных вод, видоизменяя их состав и свойства. Что же касается закачки ингиби-

тора в пласт, то смешивание и взаимодействие его с водами начинается непосредственно в пласте, а затем продолжается в стволе скважины и наземных коммуникациях.

Концентрация ингибитора в растворе, применяемом для "смазки" скважин, может достигать 50 %, тогда как концентрация ингибитора в растворе, систематически подающимся в затрубное пространство, обычно составляет несколько процентов. Нормы расхода ингибитора (раствора его) рассчитываются заранее. Однако в первые 4-5 суток количество ежесуточно вводимого в скважину ингибитора должно в 2-3 раза превышать расчетную норму. Основой для этих расчетов служат эксперименты. В дальнейшем в процессе ингибирования устанавливается оптимальная для данных условий концентрация ингибитора. Это достигается с помощью контроля за эффективностью ингибирования. Выше отмечалось, что универсальным способом контроля за эффективностью ингибирования как при сероводородной, так и углекислотной коррозии является определение скорости коррозии по образцам - свидетелям. Вместе с тем этот вид контроля трудоемок как на этапе промысловых, так и лабораторных исследований, а главное - не оперативен. Последнее объясняется как трудоемкостью работ, так и длительностью испытания образцов - свидетелей (несколько суток). Поэтому при углекислотной коррозии и коррозии, вызванной действием органических кислот, в повседневной практике широко используют гидрохимический метод контроля по определению содержания железа* в водах, выносимых из скважин. Отбор проб воды для определения содержаний железа проводится по той же схеме, что и отбор проб воды для гидрохимического контроля за обводнением. Обычно применяется трилонометрический метод определения содержания ионов железа в водах, сопутствующих газу /55/.

Что же касается сероводородной коррозии, то оперативного количественного гидрохимического метода контроля, равноценного описанному, для нее нет. Вместе с тем следует отметить, что вынос черной воды и черного осадка при отборе проб воды является

---

* При содержании ионов железа в конденсационных водах порядка 50-60 мг/л защиту оборудования ингибитором можно считать удовлетворительной.

качественным указателем на активную сероводородную коррозию по формуле:

$$Fe + H_2S = \underset{\text{черный осадок}}{\underline{Fe_2S}} + H_2\uparrow.$$

Исходя из формулы, можно полагать, что перспективным методом для количественной оперативной оценки интенсивности сероводородной коррозии может явиться определение содержаний сероводорода в выносимой воде. Основные трудности при внедрении этого метода заключаются в правильном отборе проб воды для определения H_2S. При этом сероводород, растворенный в воде, можно связать непосредственно на скважине с помощью раствора уксуснокислого кадмия, а затем определять либо в лаборатории, либо на скважине /55/.

Учитывая многообразие видов ингибиторов, видов коррозии и их сочетаний, способов ингибирования и т.д., можно заключить, что универсальных сроков контроля за образцами - свидетелями и содержанием железа в водах не может быть. Эта периодичность устанавливается экспериментально. Можно полагать, что в начальный период эксплуатации контроль должен проводиться чаще, чем в более поздний, так как на начальном этапе уточняются оптимальные параметры ингибирования. Действительно, при определении скорости сероводородной коррозии по образцам - свидетелям в первое время периоды между отдельными испытаниями образцов не должны превышать 10 дней, затем не более месяца. При использовании метода определения ионов железа в первые 30-45 дней рекомендуется /15, 56/ осуществлять контроль ежедневно, а при получении *сопоставимых результатов один раз* в 4-5 дней.

4. ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ НАБЛЮДЕНИЯ ПРИ ПОДЗЕМНОЙ ЗАКАЧКЕ ПРОМСТОКОВ (ПЗП)

Важнейшим этапом подготовки ПЗП является выбор принимающего пласта. Выбор базируется на гидрогеологических (гидродинамических, гидрохимических) исследованиях в самом продуктивном горизонте, выше и нижележащих отложениях. Указанные исследования необходимо проводить уже на стадии поисково-разведочных работ. При этом гидрохимическая часть их сводится к подробному изучению состава пластовых вод, состава и упругости насыщающих их га-

зов с оценкой бальнеологического и промышленного значения вод горизонта - потенциального объекта закачки.

После выбора объекта закачки необходимо изучить состав промстоков и процессы, сопровождающие смешивание их с пластовыми водами, а также взаимодействие смесей с вмещающими породами. Эти испытания включают полевое и лабораторное изучение результатов смешивания при атмосферных условиях, лабораторное - на специальных установках, имитирующих пластовые условия, и, наконец, опытно-промысловое. На основании этих исследований делается заключение о необходимости предварительной обработки (очистки) промстоков или ненужности таковой, а также о мерах по восстановлению приемистости скважин.

Наконец, процесс закачки промстоков должен сопровождаться анализом эффективности ее и контролем. При закачке промстоков в продуктивный горизонт или подстилающие отложения необходимо помнить о нежелательности обводнения залежи промстоками. Гидрохимические наблюдения при этом проводятся в пьезометрических скважинах. Объектами изучения являются подошвенные, контурные и воды подстилающих отложений. Кроме того, проводятся анализы жидкостей, выносимых газом из скважин, на предмет попадания в них промстоков, так как движение пластовых вод, в том числе с примесью промстоков в пределах депрессионной воронки, направлено от периферии к центру ее.

При закачке промстоков в вышележащие отложения, перекрывающие продуктивные, объектами гидрохимических наблюдений являются воды этих отложений, а также воды верхних горизонтов, используемые для питьевых или иных нужд. В отдельных случаях контроль за закачкой промстоков в надпродуктивные отложения сочетается с контролем за перетоками газа в верхние горизонты (техногенные залежи) и их разгрузкой /16, 58 /.

ЛИТЕРАТУРА

I. Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. М.: Изд-во МГУ, 1961.

2. Асланов Ш.С., Петрушевский Е.И. Влияние испарения остаточной воды на рост коэффициентов продуктивности газоконденсатных скважин // Изв. ВУЗов. Нефть и газ. 1966, № 1. С.43-46.

3. Бекиров Т.М., Шаталов А.Т. Сбор и подготовка к транспорту природных газов. М.: Недра, 1986. С.262.

4. Берлинер М.А. Измерение влажности. М.: Энергия, 1973.

5. Булатов А.И. Формирование и работа цементного камня в скважине. М.: Недра, 1990. С.410.

6. Вода питьевая. Методы анализа // Сб. ГОСТов. М., 1984.

7. Временные рекомендации по обоснованию запасов попутных вод нефтяных месторождений в качестве минерального сырья. М.: ВСЕГИНГЕО, 1987.

8. Гончаров В.С. О двух видах разгазирования подземных вод при разработке газовых и газоконденсатных месторождений // Новые материалы по водонапорным системам крупнейших газовых и газоконденсатных месторождений / М.: ВНИИГАЗ, 1991. С.110-120.

9. Гончаров В.С. Особенности механизма разгазирования глубинных проб пластовых вод, обогащенных кислыми газами // Геология и разведка газовых и газоконденсатных месторождений. М.: ВНИИЭГАЗПРОМ, 1979. № 5.

10. Фазовое распределение кислых компонентов газовой залежи / В.С.Гончаров, Э.С.Гончаров, В.Ф.Перепеличенко, В.Г.Хельквист // Поиски и разведка газовых месторождений. Вып.47/55. М.: Недра, 1975.

11. Влияние технических жидкостей на состав природных вод, процессы солеобразования и сорбции (на примере УГКМ) / В.С.Гончаров, В.Г.Козлов, Т.В.Левшенко // Гидрогеологические особенности газовых и газоконденсатных месторождений в связи с условиями их активного обводнения. М.: ВНИИГАЗ, 1989.

12. ГОСТ 8.326-78 ГСИ. Метрологическое обеспечение разработки, изготовления и эксплуатации нестандартизованных средств измерений.

13. ГОСТ 8-505-84 ГСИ. Метрологическая аттестация методик выполнения измерений содержаний компонентов проб, веществ и материалов.

14. Жданова Н.В., Халиф А.Л. Осушка природных газов. М.: Недра, 1975.

15. Временная инструкция по контролю коррозионной стойкости внутренней поверхности оборудования газовых и газоконденсатных месторождений/К.С.Зарембо, В.А.Притула, Н.Е.Легезин. М.: ВНИИГАЗ, 1964. С.50.

16. Захарова Е.Г. Подземное захоронение промстоков на Астраханском и Карачаганакском месторождениях // Создание новых высокоэффективных технологий и технических средств, обеспечивающих повышение извлечения конденсата и нефти/ Тез.докл. М.: ВНИИЭГАЗПРОМ, 1988. С.29-31.

17. Ильяев В.И., Петраков Ю.Н. Определение условий вертикальной заколонной миграции газа // Технология строительства газовых и газоконденсатных скважин. М.: ВНИИГАЗ, 1991. С.65-69.

18. К вопросу о состоянии межколонного пространства сероводородосодержащих скважин / В.И.Ильяев, А.А.Перейма, Р.А.Тени, В.Л.Ильченко//Технология строительства газовых и газоконденсатных скважин. М.: ВНИИГАЗ, 1991. С.51-56.

19. Изыскания и оценка запасов промышленных подземных вод/ С.С.Бондаренко, Л.В.Боревский, Н.В.Ефремочкин и др. М.: Недра, 1971. 244 с.

20. Инструкция по комплексному исследованию газовых и газоконденсатных пластов и скважин / Под ред. Г.А.Зотова, З.С.Алиева. М., 1980.

21. Инструкция по унифицированному определению кислых компонентов в пластовых флюидах/ В.В.Киянский, В.М.Кирьяшкин, А.И. Борзенков и др. М.: ВНИИГАЗ, 1988. С.72.

22. Карцев А.А. Гидрогеология нефтяных и газовых месторождений. М.: Недра, 1970. С.280.

23. Крайнов С.Р., Швец В.М. Основы геохимии подземных вод. М.: Недра, 1980.

24. Козлов В.Г., Лещенко Т.В. Микрокомпоненты в пластовых водах Медвежьего, Уренгойского и Оренбургского месторождений // Геология нефти и газа. 1985. № 4. С.52-54.

25. *Новые данные по микроэлементному составу подземных вод* сеноманского водоносного комплекса газовых месторождений севера Тюменской области/В.Г.Козлов, Т.В.Левшенко, Н.С.Исаева// Геология, бурение и разработка газовых месторождений. Вып.7. М.: ВНИИЭГАЗПРОМ, 1983. С.15-19.

26. Козловцева З.И., Ханин А.А. О формах связанной воды в породах-коллекторах газа и нефти// Геология нефти и газа. 1972. № 8. С.51-54.

27. Контроль за внедрением пластовой воды в сеноманскую газовую залежь Медвежьего месторождения/ В.В.Масленников, Л.Д. Косухин, Е.И.Нанивский, В.А.Щербин, Н.А.Зубкова// Разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений. Вып.10. М.: ВНИИЭГАЗПРОМ, 1984. С.49.

28. Методические и геологические особенности гидрохимического *контроля за разработкой Советабадского* (Даулетабад-Донмезского) ГКМ/В.Н.Корценштейн, В.С.Гончаров, Т.В.Левшенко// Гидрогеологические особенности газовых и газоконденсатных месторождений в связи с условиями их активного обводнения. М.: ВНИИГАЗ, 1989. С.64-72.

29. Корценштейн В.Н., Гончаров В.С., Левшенко Т.В. Особенности формирования химического состава конденсационных вод Советабадского (Даулетабад-Донмезского) газоконденсатного месторождения// Гидрогеологические особенности газовых и газоконденсатных месторождений в связи с условиями их активного обводнения. М.: ВНИИГАЗ, 1989. С.58-64.

30. Корценштейн В.Н. Водонапорные системы крупнейших газовых и газоконденсатных месторождений СССР. М.: Недра, 1977. С.248.

31. Корценштейн В.Н. *Методика гидрогеологических исследований* нефтегазоносных регионов. Издание третье. М.: Недра, 1991. С.420.

32. Корценштейн В.Н., Козлов В.Г. и др. Важнейшие параметры водонапорной системы Уренгойского нефтегазоконденсатного месторождения и ее влияние на процессы разработки и добычи газа. М.: ВНИИЭГАЗПРОМ, 1985. С.49.

33. Корценштейн В.Н. и др. Правила разработки месторождений теплоэнергетических вод. М., 1985.

34. Лягезин Н.Е., Кутовая А.А., Дергобузова Е.В. и др. Рекомендации по промышленному применению ингибиторов для борьбы с коррозией газопромыслового оборудования в системах газ-пластовые воды в присутствии сероводорода, углекислого газа и органических кислот. М.: ВНИИГАЗ, 1972. С.46.

35. Лубянская М.Г., Кудаткина Т.Т. Характеристика агрессивности водного конденсата газовых месторождений Западного Узбекистана // Коррозия и защита трубопроводов, скважин, газопромыслового и газоперерабатывающего оборудования. 1975. № 1. С.5-10.

36. Лысенин Г.П., Пеухина О.И. Опыт гидрохимического контроля за разработкой Вуктыльского газоконденсатного месторождения // Повышение эффективности систем разработки месторождений природного газа. М.: ВНИИГАЗ, 1985. С.60-69.

37. Твердовидов А.С. и др. Малогабаритная сепарационная установка // Газовая промышленность. 1979. № 6.

38. Новые коррелятивы прогноза водопроявлений на сероводородосодержащих месторождениях / Е.П.Серебряков, Н.М.Петухова, Е.М.Королев, О.И.Серебряков // Новые материалы по водонапорным системам крупнейших газовых и газоконденсатных месторождений. М.: ВНИИГАЗ, 1991. С.58-61.

39. Нормы точности при анализе подземных вод и классификации методов анализа по точности результатов. М.: ВИМС, 1987.

40. Петренко В.И. и др. Подземные воды и их влияние на разработку газовых и газоконденсатных месторождений / Обзор. информ. Сер. Разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений. Вып. 5. М.: ВНИИОЭНГ, 1979.

41. Петренко В.И., Ильченко А.А. Внутренний водонапорный режим в газоконденсатном пласте и его влияние на разработку залежи // Разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений / Реф.сб. Вып.2. М., 1979.

42. Петренко В.И. Факторы, приводящие к снижению скорости продвижения пластовых вод в газоконденсатные залежи // Разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений. М.: ВНИИЭГАЗПРОМ, 1974. № 12. С.19-25.

43. Петренко В.И., Циова Л.А. Водный и безводный период эксплуатации скважин Ленинградского ГКМ // Разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений. М.: ВНИИЭГАЗПРОМ, 1979. № 8. С.12-20.

44. Подземные воды. Внутрилабораторный контроль качества анализов, выполненных в лабораториях Министерства геологии СССР. М.: ВИМС, 1987.

45. Полуэктов Н.С. Методы анализа фотометрии пламени. М., 1959.

46. Попов В.И. Насыщение газа водой в пластовых условиях при разработке газовых залежей // Газовая промышленность, 1966. № 11. С.16-17.

47. Попов В.И., Хорошилов В.А. Осушка газа. М.: Недра, 1972.

48. Правила разработки газовых и газоконденсатных месторождений / Под ред. В.П.Бибилурова и др. М.: Недра, 1971. 104 с.

49. *Правила разработки нефтяных месторождений и эксплуатации скважин* / Под ред. С.А.Оруджева и др. М., 1964. 166 с.

50. Природные и техногенные газовые гидраты. М.: ВНИИГАЗ, 1990. 210 с.

51. Прозорович Г.Э., Скрынник З.Б. Внедрение вод из галогенных толщ в нижележащие коллекторы под высоким давлением и с гидравлическим разрывом пород // Изв. АН СССР. Геология, 1978. № 11. С.143-147.

52. Разработка, аттестация и утверждение методик анализа подземных вод. М.: ВИМС, 1988.

53. Контроль за разработкой газовых и газоконденсатных месторождений / Т.В.Рассохин, И.А.Леонтьев, А.И.Петренко. М.: Недра, 1979. 272 с.

54. Рассохин Т.В. Изменение темпов внедрения контурных вод в процессе разработки газовых и газоконденсатных месторождений // Газовое дело, 1970. № 11.

55. Методы анализа природных вод/ А.А.Резников, Е.А.Муликовская, И.Ю.Соколов. М.: Госгеотехиздат, 1963.

56. Саакян А.С., Ефремов А.П. Защита нефтепромыслового оборудования от коррозии. М.: Недра, 1981. 230 с.

57. Севостьянов О.М. Гидрохимические коррелятивы пластовых подошвенных вод Астраханского ГКМ // Гидрогеологические особенности газовых и газоконденсатных месторождений в связи с условиями их активного обводнения. М.: ВНИИГАЗ, 1989. С.54-57.

58. Севостьянов О.М., Захарова Е.Е. Подземное захоронение промстоков // Газовая промышленность. 1982. № 3. С.22-23.

59. Томашев Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов. М.: Изд-во АН СССР, 1959.

60. Ханин А.А. Остаточная вода в коллекторах нефти и газа. М.: Гостоптехиздат, 1963. 207 с.

61. Ханин А.А., Корчагин О.Ф. Определение остаточной воды методом центрифугирования// Нефтепромысловое дело. 1962. № 1. С.29-32.

62. Шваб К. Основы техники измерения pH. М.: Иностр. лит-ра , 1962.

63. Васильев Ю.Н.,Герш Г.М.,Пасько Д.А. Методы прогнозирования обводнения газовых залежей в условиях функционирования АСУ разработкой месторождений// Обз.информ. Сер. Автоматизация, телемеханизация и связь в газовой промышленности. М.: ИРЦ Газпром, 1994. С.44.

64. Приборы для определения влажности природного газа/ А.Л.Халиф,Э.Н.Туревский,В.З.Сайкин,В.Е.Сахаров,П.И.Бахметьев// Обз.информ. Сер. Подготовка и переработка газа и газового конденсата. М.: ИРЦ Газпром, 1995. С.45.

Лицензия № 020878 от 20 мая 1994 г.
Подписано к печати 25.12.1995 г.
Заказ 146. Тираж 150 экз. Ф-т 60х84/16.
Объем: 4 уч.-изд.л. Цена договорная.

Отпечатано на ротапринте ВНИИГАЗа

gost.e-ecolog.ru