

УДК 532.546:550.820.7

РАВНОВЕСНАЯ САМОПОЛЯРИЗАЦИЯ ГЛИН

Н. К. Корсакова, В. И. Пеньковский

Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН, 630090 Новосибирск

E-mails: kors@hydro.nsc.ru, penkov@hydro.nsc.ru

На основе теории двойного электрического слоя выводится условие равновесия заряженных поверхностей частиц глины с раствором, содержащимся в поровом пространстве породы. Это условие представляет собой соотношение, связывающее концентрацию катионов в срединной поверхности пор с обменной емкостью глины, суммарными зарядами ионов и удельной площадью поверхности частиц.

Ключевые слова: потенциал самополяризации, равновесие, глина, двойной электрический слой, анионное выталкивание, катионит.

Введение. Возникновение потенциала самополяризации в глинодержащих породах часто связывают с диффузионно-адсорбционными (мембранными) эффектами [1, 2], описываемыми теорией Нернста для полупроницаемых мембран. При этом под мембраной понимается некоторая граница между растворами с различной концентрацией солей.

Существует также другой подход, основанный на применении теории двойного электрического слоя [3–5], образующегося на поверхности заряженных частиц глины. Отдельные аспекты такого применения рассматривались, например, в работах [6–9] и др.

Глины различных видов, составляющие более половины всех осадочных пород земной коры, обладают специфическими свойствами, которые существенно отличают их от других минералов. Каркас глинистых минералов образуют тонкие (толщиной порядка нескольких десятков ангстрем) пластинки. Обладая достаточно высокой пористостью, глины слабопроницаемы для природных флюидов [10]. В их кристаллической решетке содержатся молекулы вида $Al_2[Si_4O_{10}(OH)_2]nH_2O$. Вместо алюминия в молекулах могут находиться атомы железа, значительно реже — атомы других металлов.

Присутствие в молекулах глин большого количества атомов кислорода обуславливает наличие на поверхности чешуек стационарного, связанного с кристаллической решеткой отрицательного заряда. В присутствии пресной воды чешуйки гидратируют подобно ионам солей в электролитах, что приводит к увеличению объема (набуханию) глины. Наоборот, если поровое пространство глинистого минерала заполняется некоторым раствором солей, то часть молекул воды, адсорбированных на поверхности чешуек, может перейти в раствор, разбавляя его, а к освобождающимся при этом активным центрам (свободным местам) примкнут катионы из порового раствора. В самом растворе появляется избыточное количество отрицательных зарядов (анионов). Это явление получило название анионного выталкивания или отрицательной адсорбции [6].

Таким образом, вытеснение из глинистого пласта пресной воды соленым раствором приводит к появлению в области проникновения отрицательной разности потенциалов. С течением времени избыточный отрицательный заряд “стекает” в окружающие породы под действием возбужденного электрического поля и процесса диффузии до достижения общего равновесия, т. е. до тех пор, пока электрические потенциалы пласта не станут одинаковыми.

Очевидно, равновесие также будет нарушено в случае, если в глинистый пласт, насыщенный раствором электролита, закачать пресную воду. В результате первоначально нейтральный инфильтрат насыщается десорбированными с поверхности частиц глины катионами, а на освобождаемые ими места будут прикрепляться дипольные молекулы воды. В области проникновения появится потенциал с положительным знаком.

При построении математической модели процессов возникновения и затухания поля потенциала самополяризации первым шагом является исследование условий существования равновесной самополяризации. Эти условия будем рассматривать с позиции теории двойного электрического слоя.

1. Элементы теории двойного электрического слоя. Статический потенциал в порах. Полный поток \mathbf{j}_i i -го иона в подвижном свободном растворе или в растворе, заполняющем поровое пространство пористой среды, включает три компонента [7]:

$$\mathbf{j}_i = -u_i kT \nabla C_i - u_i e z_i C_i \nabla \psi + \mathbf{v} C_i. \quad (1)$$

Здесь u_i — подвижность иона; T — температура; k — постоянная Больцмана; C_i — концентрация; e — заряд электрона; z_i — валентность; ψ — электрический потенциал; \mathbf{v} — скорость. В условиях равновесия ($\mathbf{j}_i = \mathbf{v} = 0$) выражение (1) принимает вид

$$\frac{\nabla C_i}{C_i} = -\frac{z_i e}{kT} \nabla \psi. \quad (2)$$

Строение глинистой породы схематично представлено на рис. 1. Линиями показаны отрицательно заряженные частицы глины. В выбранных локальных естественных координатах ось y направлена по нормали к поверхности частицы внутрь поры. Умножая (2) скалярно на орт нормали, получим обыкновенное дифференциальное уравнение

$$\frac{1}{C_i} \frac{dC_i}{dy} = -\frac{z_i e}{kT} \frac{d\psi}{dy}.$$

Интегрируя это уравнение по C_i и ψ в пределах равновесных значений C_i^0 и ψ_0 , достигаемых на достаточном удалении от поверхности поры, получим известную формулу Больцмана

$$C_i = C_i^0 \exp\left(-\frac{z_i e (\psi - \psi_0)}{kT}\right), \quad (3)$$

которая позволяет по заданному распределению электрического потенциала в поре определить пространственное распределение катионов ($z_i > 0$) и анионов ($z_i < 0$). В зависимости от знака поверхностного заряда концентрация катионов может либо монотонно убывать

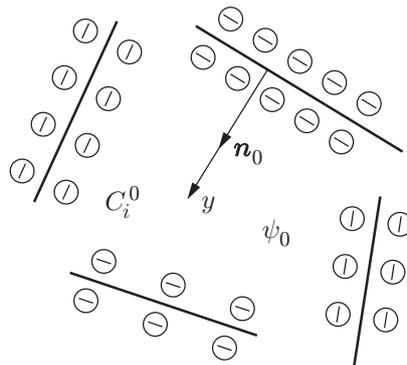


Рис. 1. Структура глинистой породы

по мере удаления от поверхности частиц (катиониты с отрицательным зарядом частиц), либо возрастать (аниониты с положительным зарядом частиц).

Частицы глины, как правило, являются катионитами. Их отрицательно заряженные поверхности притягивают катионы электролита и отталкивают анионы. В свободном растворе частицы глины гидратируют подобно анионам. Различие заключается лишь в том, что, во-первых, частицы глины значительно больше, во-вторых, они практически неподвижны (связаны с пористым скелетом породы, которая может содержать также частицы иных минералов).

В непосредственной близости к поверхности концентрация анионов $C_a \rightarrow 0$, концентрация катионов $C_c \rightarrow \infty$, потенциал $\psi \rightarrow -\infty$, и отрицательно заряженная поверхность чешуйки глины вместе с адсорбированными зарядами катионов образует двойной электрический слой [3–8].

В любом элементарном объеме свободного раствора электролита сумма зарядов всех ионов равна нулю:

$$\sum_{i=1}^n z_i C_i = 0. \quad (4)$$

При взаимодействии (насыщении) глинистой породы с электролитом объемная электронейтральность вида (4) нарушается в соответствии с формулой (3), в результате возникает отрицательная адсорбция (анионное выталкивание). При этом изолированный образец породы приобретает отрицательные заряды, способные двигаться, в частности, под воздействием электрического поля.

Величина анионного выталкивания или отрицательной адсорбции Γ^- определяется по формуле [6]

$$\Gamma^- = C_a^0 \left[\int_0^\infty \left(1 - \exp \left(\frac{z_a e (\psi(Y) - \psi_b)}{kT} \right) dY - \delta \right), \right]$$

где $\delta = 4/(z_a \beta q_s) \approx 4 \cdot 10^{-10}$ м — толщина плотного слоя; $Y = y - \delta$; ψ_b — потенциал внутри поры на расстоянии b . Расстоянием выталкивания анионов по определению называют величину

$$d_s = \Gamma^- / C_a^0 \approx q_s / \sqrt{\beta C_0} - \delta,$$

где $q_s = E_c / \Sigma$; E_c — обменная емкость; Σ — удельная площадь поверхности. Для бентонита $q_s \approx 10^{-9}$ кг-экв./м², $\beta = 1,06 \cdot 10^{19}$ м/кг-экв.

Ограничимся случаем, когда валентности $z_a = -1$, $z_c = 1$, что справедливо, например, для раствора поваренной соли. В области между стенкой поры и плоскостью, расположенной на расстоянии b от нее, в соответствии с формулой (3) распределения катионов и анионов определяются выражениями

$$C_a = C_a^b \exp \left(\frac{e(\psi - \psi_b)}{kT} \right), \quad C_c = C_c^b \exp \left(- \frac{e(\psi - \psi_b)}{kT} \right).$$

Здесь $C_a^b < C_c^b$ — концентрации соответствующих ионов раствора на расстоянии от поверхности частиц $y = b$.

Потенциал электрического поля должен удовлетворять уравнению Пуассона — Больцмана [8]

$$\operatorname{div} (\varepsilon \operatorname{grad} \psi) = -4\pi q, \quad (5)$$

где ε — диэлектрическая проницаемость; $q = N_A e (C_c - C_a)$ — объемная плотность зарядов; N_A — число Авогадро; e — единичный заряд. Таким образом, после преобразования (5)

одномерное распределение потенциала внутри поры описывается обыкновенным дифференциальным уравнением

$$\frac{d^2\psi}{dy^2} = -\frac{4\pi e_1}{\varepsilon} \left[C_c^b \exp\left(-\frac{e(\psi - \psi_b)}{kT}\right) - C_a^b \exp\left(\frac{e(\psi - \psi_b)}{kT}\right) \right],$$

где $e_1 = eN_A$. При введении взвешенного потенциала $u = -(e/(kT))(\psi - \psi_b)$ это уравнение принимает вид

$$\frac{d^2u}{dy^2} = A(C_c^b e^u - C_a^b e^{-u}), \quad 0 \leq u < \infty, \quad (6)$$

где $A = 4\pi e e_1 / (\varepsilon kT)$.

2. Взаимодействие зарядов со стенками пор. Будем считать, что поровый объем ограничен двумя параллельными поверхностями частиц глины, а координата $y = b$ соответствует срединной плоскости поры, где $\psi = \psi_b$. Расположение частиц схематически показано на рис. 2.

С учетом симметричности рассматриваемой схемы для уравнения (6) можно записать следующие условия Коши:

$$y = b: \quad u = u'_y = 0. \quad (7)$$

При интегрировании уравнения (6) следует учитывать, что в интервале $0 \leq y \leq b$ взвешенный потенциал представляет собой положительную, убывающую до нуля функцию координаты y . Поэтому в данном интервале $u'_y \leq 0$, а искомое решение, удовлетворяющее условиям (7), имеет вид

$$y = b - \int_0^u \frac{du}{\sqrt{2A[C_c^b(e^u - 1) + C_a^b(e^{-u} - 1)]}}. \quad (8)$$

Разлагая выражение (8) в окрестности срединной поверхности, где $u \approx 0$, получим

$$y \approx b - \sqrt{2u/[A(C_c^b - C_a^b)]}.$$

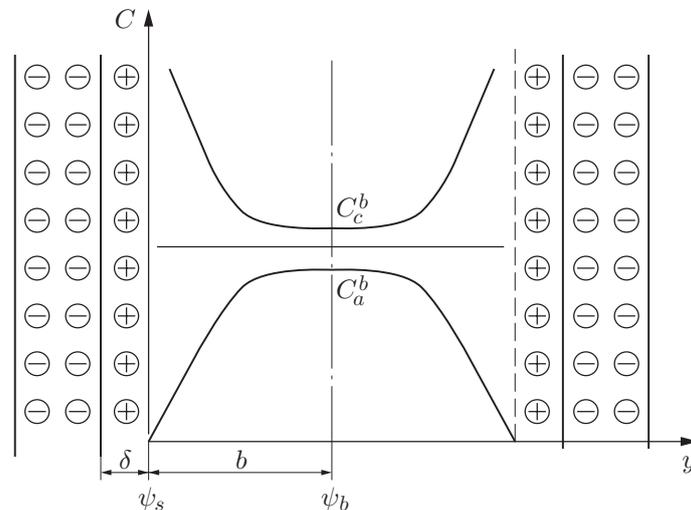


Рис. 2. Распределение зарядов и электрического потенциала в поре

Таким образом, в окрестности этой поверхности распределение электрического потенциала имеет вид параболы:

$$\psi \approx \psi_b - 2\pi e_1 (C_c^b - C_a^b) (b - y)^2 / \varepsilon.$$

Исследуем поведение потенциала вблизи поверхности чешуек глины. Интегрируя выражение

$$\frac{du}{\sqrt{2A\sqrt{C_c^b(e^u - 1) + C_a^b(e^{-u} - 1)}}} = -dy$$

по y от 0 до y и по u от u_s до u , получаем

$$\sqrt{2AC_c^b} y = - \int_{u_s}^u \frac{du}{\sqrt{e^u - 1 + \alpha(e^{-u} - 1)}} \approx e^{-u_s/2} \int_0^{u_s - u_1} \frac{du_1}{1 - u_1/2},$$

где $\alpha = C_a^b/C_c^b < 1$; $u_1 = u_s - u$. Интегрируя полученное выражение, после соответствующих подстановок для электрического потенциала в окрестности заряженной поверхности имеем следующую линейную асимптотику:

$$\psi = \psi_s + \sqrt{8\pi kTC_c^b} \exp\left(-\frac{e}{2kT}(\psi_s - \psi_b)y\right).$$

В общем случае уравнение (8) решается численно.

Введя независимую переменную $x = \sqrt{2AC_c^b} y$, выражение (8) запишем в виде

$$x = x_b - I(u), \quad I(u) = \int_0^u \frac{du}{\sqrt{e^u + \alpha e^{-u} - (\alpha + 1)}}, \quad x_b = \sqrt{2AC_c^b} b = I(u_s).$$

На рис. 3 представлено распределение взвешенного потенциала в поровом пространстве между параллельными плоскостями при $\alpha = 0,8$ (по оси ординат отложена переменная $\xi = x_b - x$). При этом безразмерным расстояниям от поверхности частицы до срединной плоскости поры $x_b = 3,80, 3,85, 4,40$ соответствуют значения $u_s = 2, 4, 6$.

Полученные результаты соответствуют размерам пор и взвешенным потенциалам вблизи их стенок для бентонитовой глины при абсолютной температуре $T \approx 300$ К (27°C) и $\varepsilon = 80$. В этом случае $kT/(ze) \approx 27$ мВ.

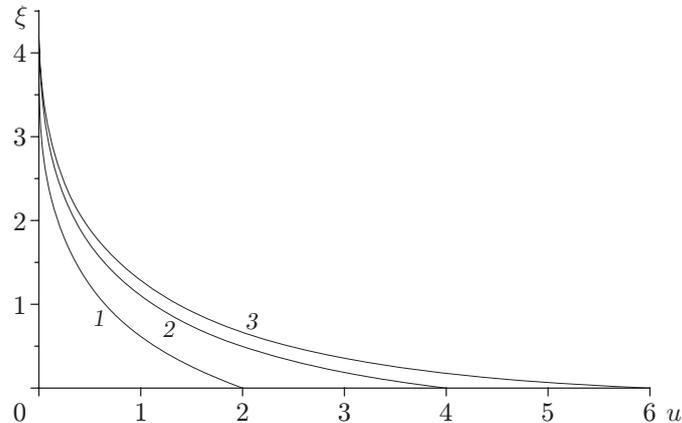


Рис. 3. Распределение взвешенного потенциала в поровом пространстве между параллельными плоскостями ($\alpha = 0,8$):

1 — $u_s = 2$; 2 — $u_s = 4$; 3 — $u_s = 6$

3. Баланс зарядов при самополяризации. Пусть первоначально свободный электронейтральный раствор с концентрацией анионов C_a^0 и катионов $C_c^0 = C_a^0$ взаимодействует с поверхностью чешуек глины. В условиях равновесия суммарный заряд анионов в поровом пространстве сохраняется:

$$C_a^0 b = C_a^b \int_0^b e^{-u} dy = C_a^b \int_{u_s}^0 e^{-y} \frac{dy}{du} du.$$

С учетом формул (3) и (8) отсюда получаем

$$C_a^0 I(u_s) = C_a^b I^-(u_s), \quad (9)$$

где

$$I^-(u) = \int_0^u \frac{e^{-u} du}{\sqrt{e^u + \alpha e^{-u} - (\alpha + 1)}}.$$

В уравнении баланса суммарного заряда катионов следует учесть их адсорбцию на поверхности чешуек. Таким образом, в состоянии равновесия подвижные положительные заряды связаны соотношением

$$-q_s + C_c^b \int_0^b e^u dy = C_c^0 b. \quad (10)$$

Напомним, что $q_s = E_c/\Sigma$ — удельная обменная емкость. Соотношение (10) преобразуется к виду

$$-\sqrt{2AC_c^b} q_s + C_c^b I^+(u_s) = C_c^0 I(u_s), \quad (11)$$

где

$$I^+(u_s) = \int_0^{u_s} \frac{e^u du}{\sqrt{e^u + \alpha e^{-u} - (\alpha + 1)}}.$$

С учетом уравнения электронейтральности (4) для подвижного раствора из уравнений (9) и (11) получаем условие электрического равновесия порового раствора глинодержающей породы, находящейся в состоянии самополяризации. Это условие принимает вид

$$\sqrt{2A/C_c^b} q_s = I^+ - \alpha I^-. \quad (12)$$

Рассмотрим следующие примеры.

1. Пусть глинистый минерал насыщен раствором поваренной соли NaCl, $\alpha = 0,8$, $u_s = 4$, $\varepsilon = 80$, $2A = 10^{16}$ м/моль. Тогда получаем $I^+ = 16,69$, $I^- = 2,7$. Концентрация катионов в срединной плоскости $C_c^b = q_s^2/(I^+ - I^-)^2 = 0,0474$ моль/л = 2,77 г/л; концентрация анионов $C_a^b = 0,0379$ моль/л; $x_b = 3,85$; $b = x_b/\sqrt{2AC_c^b} = 56 \cdot 10^{-10}$ м. Диаметр пор $2b = 112 \cdot 10^{-10}$ м. Концентрацию равновесного раствора получим из формулы (9): $C_a^b = I^-/x_b \approx 0,0265$ моль/л = 1,55 г/л.

2. Пусть $\alpha = 0,95$, $u_s = 6$. Тогда при прочих равных условиях $x_b = 5,0$, $I^+ = 43,76$, $I^- = 3,89$, $C_c^b = 0,368$ г/л, $b \approx 2 \cdot 10^{-8}$ м.

Зависимость величины $\langle u \rangle$ от α и u_s

| α | $\langle u \rangle$ | | |
|----------|---------------------|-----------|-----------|
| | $u_s = 2$ | $u_s = 4$ | $u_s = 6$ |
| 0,80 | 0,440 | 0,799 | 0,888 |
| 0,90 | 0,439 | 0,734 | 0,887 |
| 0,95 | 0,411 | 0,656 | 0,809 |

Определим среднеинтегральную по поровому пространству породы величину взвешенного потенциала по формуле

$$\langle u \rangle = \frac{1}{x_b} \int_0^{x_b} u(x) dx. \quad (13)$$

Введем обозначение $I_1 = x_b - I(u)$. После несложных преобразований, связанных с заменой переменных интегрирования, из формулы (13) найдем двойной интеграл

$$\langle u \rangle = \frac{1}{x_b} \int_0^{u_s} I_1(u) du.$$

Путем численного интегрирования при различных значениях α и u_s получим значения среднеинтегральной величины $\langle u \rangle$, представленные в таблице.

Из определения взвешенного потенциала при $T \approx 300$ К (27°C), $\varepsilon = 80$, $kT/(ze) \approx 27$ мВ для бентонитовой глины следует соотношение

$$\langle u \rangle = (\psi_b - \langle \psi \rangle)/27.$$

Фактически существующие приборы могут измерять средние по некоторому объему потенциалы $\langle \psi \rangle$. Для пластов с ненарушенным равновесием зарядов $\langle \psi \rangle = 0$, т. е. средняя разность потенциалов равна нулю относительно точки сравнения $\psi_b = 27\langle u \rangle$ мВ. В общем виде потенциал точки сравнения определяется выражением

$$\psi_b = \langle u \rangle kT/(ze).$$

Отметим, что из условия равновесия суммарных зарядов анионов следует

$$C_a^0 = C_a^b I^-(u_s)/I(u_s) = \alpha C_c^b I^-(u_s)/I(u_s).$$

Подставляя в эту формулу выражение $C_c^b = 2Aq_s(I^+ - I^-)^{-2}$ из уравнения (12), получим аналог закона Генри для равновесной сорбции

$$C_a^0 = \gamma E_c^2. \quad (14)$$

Здесь

$$\gamma = \frac{2A\alpha I^-(u_s)}{I(u_s)(I^+(u_s) - \alpha I^-(u_s))^2 \Sigma^2},$$

I^+ , I^- — суммарные заряды катионов и анионов в поре.

Заключение. Применение основных положений теории двойного электрического слоя позволяет получить условия равновесного состояния глинистой породы. Это состояние описывается соотношениями (4), (10), (12), (14), связывающими характерные физико-химические параметры глинистой породы и раствора, насыщающего ее поровое пространство. Полученные результаты представляют собой теоретическое обоснование возникновения потенциалов самопроизвольной поляризации пород при нарушении природного электрического равновесия толщи пород, например, при проходке скважин с проникновением

фильтрата бурового раствора. Знак потенциала самополяризации зависит от соотношения ионных сил фильтрата и природной воды в пластах. Наличие пресного фильтрата обуславливает появление положительных потенциалов самополяризации; в случае, когда фильтрат является более соленым, чем природная вода, потенциал самополяризации имеет отрицательный знак. Значение измеряемого потенциала зависит от сорбционной емкости и степени глинистости породы.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Шапиро Д. А.** Некоторые вопросы теории диффузионно-адсорбционных (мембранных) потенциалов в буровых скважинах // Прикладная геофизика. М.: Гостоптехиздат, 1958. Вып. 19. С. 129–169.
2. **Дахнов В. Н.** Геофизические методы изучения нефтегазоносных коллекторов / В. Н. Дахнов, Л. П. Долина. М.: Гостоптехиздат, 1959.
3. **Gony G.** Sur la constitution de la charge electrique a la surface d'un electrolute // Ann. Phys. (Paris). Ser. 4. 1910. P. 457–468.
4. **Chapman D. L.** A contribution to the theory of electrocapillarity // Philos. Mag. 1913. V. 25. P. 475–481.
5. **Stern O.** Zur Theorie der electrolytischen Doppelschicht // Z. Electrochem. 1924. Bd 30. S. 508–516.
6. **Haan F. A. M.** The negative adsorption of anions (anion exclusion) in systems with interacting double layers // J. Phys. Chem. 1964. V. 68, N 10. P. 2970–2977.
7. **Kemper W. D., Sheinberg I., Quirk J. P.** Swelling pressure, electric potentials and ion concentration: their role in hydraulic and osmotic flow through clays // Soil Sci. Amer. Proc. 1972. V. 36, N 2. P. 229–236.
8. **Ravina I., Gur Y.** Application of the electrical double layer theory to predict ion adsorption in mixed ionic systems // Soil Sci. 1978. V. 125, N 4. P. 204–209.
9. **Гузеев С. А., Кормильцев В. В.** Определение адсорбционного потенциала через характеристики двойного слоя // Урал. геофиз. вестн. 2004. Вып. 6. С. 22–28.
10. **Полубаринова-Кочина П. Я.** Теория движения грунтовых вод. М.: Наука, 1977.

*Поступила в редакцию 7/IV 2006 г.,
в окончательном варианте — 18/X 2006 г.*
