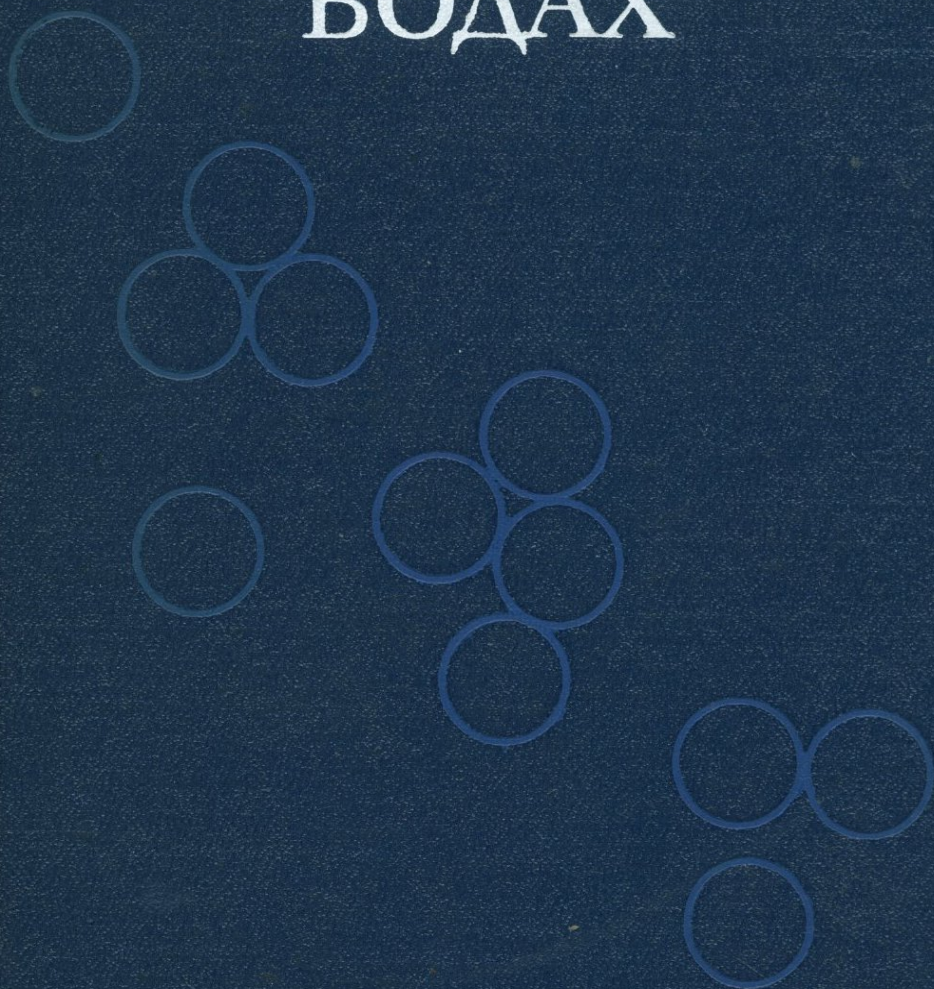


Я. Крайча

ГАЗЫ
В ПОДЗЕМНЫХ
ВОДАХ



JAROMIL KRAJČA

PLYNY
V PODZEMNÍCH
VODÁCH

(Jejich vlastnosti,
průzkum a využití)

Praha 1977

SNTL – Nakladatelství technické literatury

ALFA – Vydavatelstvo technickej a ekonomickej literatúry

Я. Крайча

ГАЗЫ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

(их свойства, разведка и использование)

Перевод с чешского Н. В. ЗНАМЕНСКОЙ

Под редакцией д-ра геол.-мин. наук проф. Г. С. ВАРТАНЯНА

Москва • Недра • 1980



Крайча Я. Газы в подземных водах. Пер. с чешск.— М.: Недра, 1980.— 343 с.— Пер. изд.: ЧССР, 1977.

Книга служит практическим пособием в области разведки, эксплуатации и использования газонасыщенных вод в разных отраслях народного хозяйства. Автор рассматривает распространение газонасыщенных вод на территории ЧССР, взаимосвязь геологической среды и газового состава вод, гидродинамические и термодинамические особенности этих вод, имеющее значение для эксплуатации и разведки. Приводятся различные методы и технические средства разведки. Подробно описываются методы опробования и анализа газов, содержащихся в водах, а также методика необходимых расчетов. При рассмотрении техники эксплуатации особое внимание уделяется влиянию различных факторов на истечение двухфазовых смесей, а также их влиянию на температуру и химический состав воды. Описываются пути бальнеологического и промышленного использования газовой фазы вод в Чехословакии и за рубежом. Работа иллюстрирована многочисленными рисунками, фотографиями и таблицами.

Книга предназначена для производственников и исследователей, работающих в области гидрогеологии, горного дела, химической технологии и бальнеологии, а также для студентов средних и высших учебных заведений.

Табл. 25, ил. 140, список лит.— 445 назв.

К $\frac{20806-057}{043(01)-80}$ 40—80 1904060000

© Jaromil Krajča — 1977
© перевод на русский язык,
«Недра», 1980

ПРЕДИСЛОВИЕ

Чехословакия богата минеральными и термальными водами, но бедна источниками энергии, что вызывает необходимость специальных исследований для обеспечения нужд страны энергетическими ресурсами. В последние десятилетия существенно расширяется эксплуатация старых месторождений сырья, проводится разведка новых, создаются подземные хранилища газа в водоносных горизонтах, а также проводятся исследования по использованию геотермальной энергии. При всем этом должны соблюдаться охранные зоны минеральных источников, благоприятный по разливу столовых минеральных вод и курортов. Все эти мероприятия сталкиваются с проблемой изучения и освоения газонасыщенных вод.

В зависимости от места и глубины вскрытия газа в подземных водах могут быть генетическим критерием или служить в качестве поискового показателя на те или иные виды полезных ископаемых. Например, в глубоко залеженных геологических структурах они прежде всего служат индикатором присутствия в недрах месторождений битумов. В настоящей книге автор рассматривает проблемы газонасыщенности вод, залегающих на относительно небольших глубинах.

При поисках путей повышения эффективности разведки следует обращать внимание на специфические особенности системы «газ—вода» или «газ—вода—порода», прежде всего на особенности фаз, составляющих систему, а также на процессы, протекающие в ней. С этим связаны технические и аналитические особенности исследований, а также возможности поисков и разведки этих вод.

Исчерпывающего ответа на отдельные вопросы о происхождении, разведке и опробовании, а также об использовании газа подземных вод не дала пока ни одна из известных публикаций. Указанные обстоятельства, а также определенные успехи, достигнутые в этой области за последние 10 лет в ЧССР, привели к написанию этой книги. Одновременно с этим исполнено желание патриарха чехословацких гидрогеологов, покойного профессора Оты Хиние, исследовать газы, содержащиеся в минеральных водах ЧССР.

Принимая во внимание специфичность проблематики и ограниченность объема книги, автор не рассматривает хорошо известные оборудование и приемы, используемые при геолого-разведочных работах, эксплуатации подземных вод, а также для иных целей. Особенно это касается геофизических работ на поверхности, техники и технологии бурения, геофизического

каротажа в скважинах, испытаний на приток с однофазовой фильтрацией жидкости и их интерпретации, техники откачек и транспортировки воды. По этим вопросам читатель может получить информацию в более фундаментальных работах, приведенных в списке имеющейся литературы. Ввиду того что книга предназначена для практического использования, в ней основное внимание сосредоточено на технической стороне вопроса, включая методику надежного опробования газа в водах. Тем не менее от них зависит дальнейшее значение роли газа в подземной воде.

Автор благодарит руководящих работников Чешского геологического комитета в Праге, Словацкого геологического комитета в Братиславе и Научно-исследовательского института инженеров геологии в Брно за моральную и материальную помощь в работе.

Особую признательность автор выражает ответственным редакторам И. Етелу и И. Новаку за добросовестное ознакомление с рукописью и существенные замечания, способствующие ее улучшению. Своим сослуживцам и ряду работников геологической службы, а также предприятий чехословацких курортов и источников, народных предприятий Техноплин, Хирана, Хотеборжские заводы и других автор выражает благодарность за обеспечение необходимой документацией. Сотрудников издательства СНТЛ — за заботу в процессе издания этой книги.

ВВЕДЕНИЕ

Интенсивный характер развития потребления вызывает спрос на все виды энергии. Поэтому в ЧССР в настоящее время расширяются старые и открываются новые месторождения угля, а также проводится глубокая разведка проявлений битумов в сложных геологических условиях. Эксплуатация угольных месторождений требует осушения и дегазации шахтных полей. Газы в них присутствуют в покрывающих, межслойных и подстилающих обводненных отложениях, мощность которых достигает десятков и даже сотен метров. Огромные количества вод и соответственно объемы газов сильно осложняют ведение горных работ как с гидрогеологических позиций, так и с точки зрения техники безопасности.

Запасы некоторых других угольных месторождений оказываются ограниченными из-за наличия охранных зон близлежащих курортов.

Постепенно наше народное хозяйство переходит на импортное облагороженное горючее. При использовании природного газа, поставляемого из СССР по транзитному газопроводу, для компенсации колебаний потребления требуется строительство подземных хранилищ газа. Газохранилища так называемого аквиферного типа часто создаются в коллекторах, воды которых содержат значительные концентрации природных газов. Эти газы могут отрицательно влиять на первоначальное содержание хранилища. В свою очередь газы хранилища могут отрицательно влиять на подземные воды смежных геологических структур.

Газы в подземных водах могут быть хорошим индикатором для установления места залегания вод, насыщенных жидкими нефтяными углеводородами и другими веществами. Деятельность микробов в легкопроницаемых породах вызывает разложение углеводородов на отдельные газовые составляющие, которые диффундируют в подземные воды. Именно из-за высокой подвижности газов их исследование в подземных водах должно стать логическим звеном в цепи мероприятий по изучению и охране окружающей среды.

В то же время исследования естественного равновесия в системе «литосфера—гидросфера» учитывают и подземную атмосферу как существенный фактор геотермодинамических и гидрогеохимических процессов, которые имеют прямое влияние на качество подземных вод.

Наиболее широкое применение имеют гидрогазохимические исследования в области гидрогеологии месторождений

полезных ископаемых, а также гидрогеологии месторождений минеральных и термальных вод.

В гидрогеологии месторождений полезных ископаемых проблема газов в подземных водах имеет важное значение при проведении подсчета запасов и оценке условий эксплуатации твердых и жидких полезных ископаемых.

При гидрогеологической разведке, особенно в процессе исследований работ, она должна приниматься во внимание при изучении прежде всего генезиса вод, прогнозной оценке скоплений битумов, имеющих непосредственную связь с обводненными горизонтами, и т. д. Газы подземных вод широко применяются при поисках, охране и эксплуатации источников минеральных и термальных вод, используемых в курортологии, при промышленном розливе и др. Разведка газонасыщенных вод часто бывает аналогична разведке месторождений битумов с точки зрения используемой техники и методики исследований. Для основных представлений о масштабах и значениях разведочных работ, а также эксплуатации газонасыщенных вод в ЧССР необходимо привести несколько цифр. Общегосударственная добыча нефти в 1970—1975 гг. колебалась в среднем около $2,0 \cdot 10^5$ м³/год. В эту добычу включена эксплуатация около 15 больших и малых месторождений, расположенных на Мораве и в западной Словакии. Количество попутного (используемого и неиспользуемого) газа, добываемого с нефтью, в шестьдесят раз превосходит добычу жидких углеводородов (около $1,2 \times 10^7$ м³).

Число эксплуатируемых источников и известных месторождений минеральных и термальных газонасыщенных вод для нужд промышленного розлива и лечебных целей в ЧССР достигает нескольких сотен. Число гидрогеологических эксплуатационных и наблюдательных, а также структурных скважин, вскрывающих ныне используемые обводненные коллекторы с «газированными» водами, приближается к тысяче. Современная эксплуатация газонасыщенных вод из всех продуктивных скважин и источников составляет по очень скромной оценке минимум 3×10^7 м³/год. Количество попутного газа (прежде всего СО₂ и его смесей) составляет около 10^8 м³. При этом следует отметить, что промышленные запасы нефти постепенно истощаются, в то время как постоянно вводятся в строй все новые источники газонасыщенных вод. Важным обстоятельством является то, что при надлежащих природоохранных мероприятиях эти источники практически неисчерпаемы.

Вопросам особенностей и использования газонасыщенных вод в специальной научно-технической литературе уделяется значительное внимание. Вначале эта проблематика была прерогативой только бальнеологов. В ЧССР она развивалась в некоторых курортных центрах (Карловы Вары, Марианские Лазни, Подебрады, Лухачовице, Пештяны, Слияч и др.), где

были решены первые конкретные технологические и физико-химические вопросы. Гидрогеологические вопросы, связанные с возникновением и истечением двухфазовых смесей, впервые решил в 20-х годах этого столетия Кампе, изучавший динамику газовой эмульсии в связи с эксплуатацией инкрустирующих термальных кислых вод в Карловых Варах.

Проблематика газов в подземных водах приобрела новую остроту в 40-х годах этого столетия в связи с установлением первых количественных закономерностей миграции и накопления нефти и природных газов и роли глубинных вод в этом процессе. Необходимые обоснования для подсчетов были получены зарубежными авторами как в результате экспериментальных работ по растворимости индивидуальных газов в водах, так и при теоретических исследованиях. Здесь прежде всего следует отметить исследования И. Р. Кричевского, изучавшего фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях.

Гидрогеологические аспекты режима и состава газа в водах в связи с генезисом месторождений битумов впервые исследовали в СССР В. П. Савченко, В. А. Соколов, А. И. Силин-Бекчурин, А. И. Гуревич, А. И. Козлов, В. Н. Корценштейн, А. А. Карцев и др. Растворы природных газов в воде при высоких давлениях и связанных с месторождениями битумов впервые изучены М. П. Лозовским, однако первые термодинамические расчеты проведены только А. Ю. Намиотом. За прошедшие 15 лет с момента осуществления работы А. Ю. Намиота и Н. М. Бондаревой их методика распространилась в СССР и за рубежом, особенно в гидрогеологии минеральных вод. Здесь необходимо упомянуть работы И. И. Кобозева, А. М. Овчинникова, А. И. Богородского, А. П. Карасевой, Р. Р. Арутюнянца и др.

В ЧССР эта проблематика вначале развивалась в бывшем Институте исследования нефти в Брно Янаком, особенно по линии аналитической и геохимической. Разработкой метода элюированной хроматографии Янак создал возможности для аналитического исследования газа в водах, внедренные, однако, в производственную практику лишь 12 лет спустя. Используемые Янаком методы интерпретации режима газа позднее были заменены автором термодинамическими расчетами, взятыми из зарубежной литературы и дополненными результатами советских экспериментальных исследований.

Для производственного внедрения методов опробования, анализа и расчетов автором данной работы решены многочисленные технические и технологические вопросы работы на скважинах в полевых условиях. Для этих целей был создан уникальный комплекс измерительных устройств и передвижных лабораторий, который позволил оперативно интерпретировать новые данные при решении конкретных гидрогеологических проблем. В связи с геологическими и гидрогеологическими поисками, а также разведкой отдельных месторождений

и источников газонасыщенных вод описанные в книге техника и методика были использованы для изучения фундамента Венской впадины и Придунайской низменности, Сланско-Раковницкого, Модрокаменского, Остравско-Карвинского, Соколовского и Хебского угольных бассейнов, а также для подстилающих пород чешских меловых отложений в Подкорконошской области источников, кроме того на одиночных источниках минеральных и термальных вод Чешского массива и Западных Карпат.

Преобладающая часть данных, полученных при этих работах, была использована для расчетов гидравлических условий истечения и особенностей существования газов в водах, установления генезиса вод и газов, условий природного равновесия в водоносной системе, а иногда и для определения оптимальных условий эксплуатации газонасыщенных вод. В настоящее время эти работы в ЧССР приобретают все большее развитие, что вызвано прежде всего продолжающейся разведкой крупных месторождений угля.

1. КЛАССИФИКАЦИЯ И ГЕНЕЗИС ГАЗОВ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Все природные воды, подземные и поверхностные, содержат растворенные газы. Поверхностные воды содержат главным образом газы, полученные при контакте с атмосферой, а иногда заключают и газы, поступающие из приповерхностных и глубинных зон литосферы. Для иллюстрации в табл. 1 и 2 приведены состав воздуха и газов, растворенных в морской воде и атмосферных осадках.

Таблица 1

Состав сухого воздуха [316, 387]

Газ	Об. %	Газ	Об. %
Азот N ₂	78,09	Озон O ₃	10 ⁻⁵ —10 ⁻⁶
Кислород O ₂	20,95	Водород H ₂	5·10 ⁻⁵
Аргон Ar	0,932	Метан CH ₄	10 ⁻⁵ —10 ⁻⁶
Углекислый газ CO ₂	0,030	Высокомолекулярные углеводороды	10 ⁻⁶ —10 ⁻⁷
Неон Ne	1,82·10 ⁻³	Оксись углерода CO	10 ⁻⁵ —10 ⁻⁶
Гелий He	5,24·10 ⁻⁴	Оксись азота NO+NO ₂	10 ⁻⁶ —10 ⁻⁸
Криптон Kr	1,1·10 ⁻⁴	Радон Rn	6·10 ⁻¹⁸
Ксенон Xe	8,7·10 ⁻⁶		

Примечание. Содержания окислов и углеводородов зависят от места взятия образцов; их обычно больше над местами промышленной застройки.

Таблица 2

Примеры содержания газов в атмосферных осадках и морской воде,
10⁻⁶ м³/кг [387, 425]

Тип воды (газобразная составляющая)	Над водой	Тихий океан		Индийский океан		Вода атмосферных осадков при температуре 20 °C
		10—60 м	3—4 км	581 м	3,2—3,3 км	
N ₂	13	9,5	14,0	12,3	14,1	—
O ₂	2—8	—	—	—	—	34,17
CO ₂	50	—	—	—	—	2,14
Ar	0,32	0,225	0,347	0,297	0,353	—
Ne·10 ⁻⁴	1,8	1,47	1,74	1,61	1,74	—
He·10 ⁻⁵	5	4,03	4,3	3,55	4,13	—
Kr·10 ⁻⁵	6	—	—	—	—	—
Xe·10 ⁻⁶	7	—	—	—	—	—

1.1. ЗОНАЛЬНОСТЬ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Для освещения генезиса газа в водах и условий, в которых протекают процессы в земной коре, природную систему «газ—вода—порода» можно рассматривать применительно к общепринятым гидрогеологическим зонам. В направлении от поверхности земли к глубоким частям литосферы прослеживаются:

— **Зона окисления**, где протекают интенсивные процессы выщелачивания. В обводненных коллекторах она может распространяться на довольно большую глубину (более 1000 м). Подземные воды зоны содержат главным образом азот и кислород (помимо других газов из воздуха);

— **Зона восстановления**, где кислород отсутствует и появляются газы биохимического происхождения (CH_4 , H_2S , биогенные N_2 и CO_2);

— **Зона метаморфизма**, где подземные воды насыщены главным образом CO_2 , возникающим при метаморфических изменениях пород. Эта газохимическая зональность далеко не всегда может быть прослежена в земной коре: иногда отдельные ее этажи отсутствуют, либо меняются местами, либо же разграничение их может быть проведено с большим трудом.

Рассматривая подземную гидросферу с позиций гидродинамики, Л. Г. Заварзин [433] различает четыре зоны в зависимости от типа энергии, характерной для подземной воды, размеров пористой среды и общей проницаемости:

— **Зона аэрации** ограничена земной поверхностью и уровнем первого от дневной поверхности водоносного горизонта. Главными признаками этой зоны являются: движение воды, вызванное влиянием сил поверхностного натяжения; движение воды, вызванное термодиффузией в состоянии паровой фазы; инфильтрация и инфлюация при гидравлических градиентах равных примерно единице;

— **Зона свободного водообмена**. Ей прежде всего отвечают гравитационные перемещения воды (ламинарное и турбулентное течения) при гидравлических градиентах $\ll 1$. Она обусловлена климатическими условиями и рельефом; приурочена к коллекторам, имеющим связь с дневной поверхностью;

— **Зона затрудненного водообмена**. Гравитационные перемещения вод здесь возможны в наиболее проницаемых коллекторах и в участках молодых дислокаций. Движение вод в этой зоне зависит прежде всего от наличия дефектов в скелете коллекторских пород;

— **Зона чрезвычайно затрудненного водообмена**. На состояние вод здесь оказывают влияние тектонические подвижки, гравитационное уплотнение пород, генерация газов и изменения вещества при воздействии высоких давлений и температур. Передвижение подземных вод происходит при высоких гради-

ентах давления ($\gg 1$), обеспечивающих явления фильтрации. Эту зону Л. Г. Заварзин делит на две подзоны: а) верхнюю, в которой возникают гидравлические давления, связанные с механическим напряжением в породах (при этом давления жидкостей могут достигать значений геостатических), и б) нижнюю, в которой главное значение в движении жидкостей имеет тепловая энергия Земли.

Отдельные гидродинамические зоны характеризуются различиями параметров пористой среды и типами преобладающего вида переноса вещества (табл. 3). На основе анализов газов и отношения содержания гелия к содержанию аргона М. С. Гуревичем предложена для этих гидродинамических зон классификационная схема (см. табл. 3). Индивидуальные составляющие природных газов в подземных водах могут иметь разный генезис.

Таблица 3

Особенности и параметры различных типов гидрогеологических зон [90; 441]

Параметр	Гидрогеологическая зона		
	активного (свободного) водообмена	затрудненного водообмена	весьма затрудненного водообмена
Скорость движения подземных вод м/с м/сут	10^{-5} $8 \cdot 10^{-1}$	10^{-9} $8 \cdot 10^{-5}$	10^{-13} $8 \cdot 10^{-9}$
Тип породы	Песок	Алеврит	Глина
Диаметр частиц, м	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}
Коэффициент диффузии, m^2/c	10^{-7}	$5 \cdot 10^{-9}$	10^{-10}
Коэффициент переноса вещества, м/с	10^{-5}	$5 \cdot 10^{-5}$	10^{-4}
Преобладающий режим переноса вещества	Смешанный (конвективно-диффузионный и фильтрация)	Диффузионный	Диффузионный
Критерий Пекле	1	$2 \cdot 10^{-3}$	10^{-9}
Характерный линейный параметр L , м	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}
Отношение концентраций $\frac{He^*}{Ar}$	0,1 до 3,0	0,001 до 0,1	3,0

* $He = \Sigma(He + Ne)$; $Ar = \Sigma(Ar + Kr + Xe)$.

1.2. КЛАССИФИКАЦИЯ ГАЗОВ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

Попытки создания удобной геохимической классификации природных газов, растворенных в водах или спонтанных, предпринимались уже давно [22; 412 и др.]. Классификационную систему В. В. Белоусова рекомендовал еще О. Хиние. За последние 20 лет число классификаций увеличивалось соразмерно с возрастанием сведений о химическом составе подземных вод и растворенных в них газах. В ЧССР эти попытки связаны с деятельностью бывшего Исследовательского института инженерной геологии в г. Брно и Центральных лабораторий народного предприятия «Моравские нефтяные шахты» в Годонине.

Большинство геохимических классификаций спонтанных газов в отличие от классификационных систем для газов, растворенных в водах, построено с учетом объемных процентов содержания той или иной составляющей. В классификационных формулах и символах для газов, растворенных в воде, используются прежде всего те из них, содержание которых влияет на равновесие концентраций или же на активность некоторых веществ, причем содержание газов дается обычно в весовом или объемном выражении.

Графическое и аналитическое изображения, применяемые для наглядности изменений определенных физико-химических свойств вод в пространстве и во времени, может одновременно полно иллюстрировать соотношение между отдельными показателями вод. Для комплексного использования большое значение имеют прежде всего подробные и точные анализы, полученные в результате исследования геологически хорошо привязанных проб.

По указанным причинам и классификационные системы, основанные только на анализах спонтанных газов, нередко имеют сомнительную ценность, поскольку анализы искажены отсутствием части газов, оставшихся в растворе. В такой же мере данные анализов оказываются дефектными, если не известны значения фазовых соотношений при анализе, т. е. если не имеется оснований к расчету полного состава газов в воде.

1.2.1. Классификация по генезису газов

Основной метод, используемый при классификации газов в подземных водах, учитывает существование зональности в подземной гидросфере. Рекомендованная О. Хиние классификационная система В. В. Белоусова [22] исходит из сущности главных процессов образования газа. В. В. Белоусов делит природные газы в зависимости от их происхождения на четыре основных типа: 1) биохимические; 2) атмосферные; 3) химические; 4) радиоактивные. Разграничить их порой очень трудно.

В природных водах, как правило, мы встречаемся со смесью газов, отвечающих минимум двум из указанных генетических групп. При большем числе источников формирования газа создается соответственно большее число газовых составляющих. Для их разделения требуются сложные аналитические приемы (например, изотопный анализ и др.).

1.2.2. Классификация по составу газов

Классификационную систему, основанную на составе газов, т. е. на содержании и процентном соотношении главных составляющих, предложил М. Михайличек [310, 311]. Газы в воде он классифицирует прежде всего по концентрации кислых газов (CO_2 , H_2S) и различает при этом воды слабо-, среднеуглекислые и углекислые, так называемые «киселки» (или же сероводородные), а также воды со сложным сочетанием газов. Особо проведена классификация не кислых газов (что согласуется с мнением Я. Крайчи [2467]), основанная на содержании в воде преобладающих газовых составляющих — метана и азота. В этой части различают низкую, среднюю, высокую и очень высокую концентрации, в соответствии с процентным содержанием газовой составляющей.

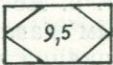
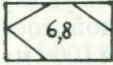
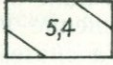
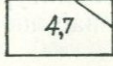
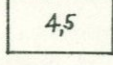
Общий состав газов предлагается характеризовать следующим образом: «киселка, насыщенная азотно-метановым газом с повышенным содержанием кислорода (аргона)» и т. п. Абсолютной концентрации газа, выраженной парциальным давлением преобладающей составляющей, в этой классификации не дается. В соответствии с этой методикой можно классифицировать газонасыщенные воды, не содержащие спонтанной составляющей (например, «киселки» с содержанием в воде 1000 мг/л CO_2), так же как и воды месторождений, где концентрации CO_2 достигают 20 000 мг/л. При этом процентное соотношение газов в обеих смесях может сохраняться. Кроме того, эта система имеет некоторые формальные недостатки по номенклатуре; здесь отсутствует, например, общее название вод, насыщенных CO_2 .

1.2.3. Классификация в зависимости от режима давления газов

В этой классификации принимается во внимание состав всех газов, отвечающий пластовым условиям. Состав так называемого спонтанного, или избыточного, газа учитывается для оценки общей газонасыщенности. Эти данные имеют значение например для технологических целей (использование спонтанного газа) или для бальнеологии (использование избыточного газа в воде). По общему составу или по фазовым соотношениям в процессе измерений можно помимо химического состава

газов рассчитать парциальные давления составляющих, давление насыщения, критическую точку и т. д. Такие количественные оценки при использовании только словесной классификационной системы получать невозможно.

Газ классифицируется по общей величине давления насыщения (при температуре, отвечающей условиям в горизонте или же на выбранном уровне эксплуатационного объекта), а также парциального давления преобладающей составляющей или же большего числа составляющих. Этот способ классификации наиболее нагляден в графическом исполнении, а поэтому удобен для построения соответствующих гидрогеологических карт при разведке. Для гидравлической интерпретации содержания газов, например в водах месторождений угольных бассейнов, автором использован простой способ графического изображения этой классификации по содержанию преобладающей составляющей (CO_2) и известного содержания суммы неких газов [205]. Этот способ базируется на учете высокой растворимости CO_2 в воде (в 20—30 раз выше, чем другие составляющие), т. е. на заведомо меньших парциальных давлениях и роли этих газов при гидродинамических процессах в коллекторе. Ниже приведен пример графического изображения классификации «киселок» (цифры в рамке означают соответствующее давление, МПа):

	Состав газов	Об. %
	$\Sigma (\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S})$ $\Sigma (\text{CH}_4 + \text{N}_2 + \dots)$	< 90 > 10
	$\Sigma (\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S})$ $\Sigma (\text{CH}_4 + \text{N}_2 + \dots)$	~ 90 до 97 ~ 10 до 3
	$\Sigma (\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S})$ $\Sigma (\text{CH}_4 + \text{N}_2 + \dots)$	~ 97 до $99,3$ ~ 3 до $0,7$
	$\Sigma (\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S})$ $\Sigma (\text{CH}_4 + \text{N}_2 + \dots)$	$\sim 99,3$ до $99,3$ $\sim 0,7$ до $0,1$
	$\Sigma (\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S})$ $\Sigma (\text{CH}_4 + \text{N}_2 + \dots)$	$\geq 99,9$ $< 0,1$

Прямоугольники с приведенными главными классификационными сведениями и характеризующие ту или иную скважину, водопункт и т. п. выносятся на карту и увязываются между собой изолиниями. Из сложных смесей газов разного генезиса изолиниями можно выразить парциальные давления некоторых составляющих, например CO_2 .

Указанный способ удобен для практики, поскольку при описанных далее методах разведки можно получить необходи-

3239

мые данные в полевых условиях, даже не располагая полным химическим анализом неких составляющих газов [219; 241]. В связи с малой растворимостью и сравнительной однородностью состава неких составляющих газов можно принять средний состав и парциальное давление преобладающей составляющей и с небольшой погрешностью на месте определить давление насыщения и точку появления спонтанной фазы.

Другим преимуществом данного метода является возможность дополнительно, после проведения подробных анализов, зафиксировать преобладающую составляющую. Например, при преобладающем содержании азота (где $N_2 = \Sigma N_2 + Ar + He$) можно все угловые треугольники заполнить голубой краской, а для метана — красной и т. д. При высоких концентрациях неких газов с заметной долей некоторых составляющих (например, N_2 , CH_4) можно выразить и приблизительный состав (при помощи комбинации треугольников различной окраски). Вместо окраски можно использовать штриховку различного наклона или же обозначение в заранее определенном треугольнике значения парциального давления соответствующей составляющей (например, треугольник вверху слева для азота, справа — для метана и т. п.). Такой способ изображения удобен для густой сети объектов, характерных для карт разведучих месторождений.

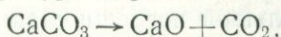
1.3. ГЕНЕЗИС ОТДЕЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ ГАЗОВ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

1.3.1. Углекислый газ CO_2 и окись углерода CO

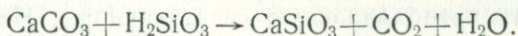
Углекислый газ наиболее часто встречается в подземных водах, обычно в наибольших концентрациях и на всевозможных глубинах. Заметно преобладает CO_2 неорганического происхождения. Возникновение больших количеств CO_2 приписывают эксгаляции при завершающей фазе третичного вулканизма [50]. Пока магма находится в жидком или полуставшем состоянии, ее газы являются составной частью раствора, находясь в пузырьках в механически закупоренном состоянии. Массовое поступление CO_2 происходит при снижении активности и температуры магмы. Нижняя граница температур, при которых из магмы освобождается CO_2 , оценивается примерно в $400^\circ C$. Эксгаляция CO_2 из магмы происходит все время, пока идет процесс охлаждения в температурных пределах, благоприятных для освобождения CO_2 [103]. Речь идет о времени, соответствующем сотням тысяч лет. Этот газ называется часто ювенильным.

«Ювенильный», в широком смысле углекислый газ является главной составляющей частью газов метаморфического происхождения, освобождающихся из кристаллических пород под

влиянием метаморфизма, высокой температуры и давления. Значительно большие количества CO_2 могут возникать при метаморфизме осадочных пород, при их разогреве под высоким давлением. Одной из важнейших реакций является возникновение CO_2 при температурном разложении карбонатов:



а при возможном метасоматическом взаимодействии горячих эксгалаций со свободной кремнекислотой



Предпосылкой для температурного разложения карбонатов в осадочных породах является их перемещение в глубокие горизонты с высокими температурой и давлением. Наибольшее количество CO_2 , возникающее при метаморфизме в процессе гидротермальных процессов, освобождается при температурах от 360 до 400 °С [339]. В это же время отделяется и CO_2 , заключенная вместе с другими газами в пустотах минералов и пород, часто в жидком состоянии [285]. В зависимости от геотектонических условий и интенсивности диффузии CO_2 мигрирует к поверхности. При этом газ насыщает подземные воды, и таким образом углекислота метаморфического происхождения может насыщать как высокоминерализованные рассолы, так и сульфатные или гидрокарбонатные воды неглубокой циркуляции.

Высокие концентрации CO_2 , проявляющиеся вместе с водными парами и углеводородами, характерны для грязевых вулканов. По происхождению эта CO_2 тождественна сернистым газам и парам гипертермальных источников, что указывает на ее связь с зонами глубоких разломов [280].

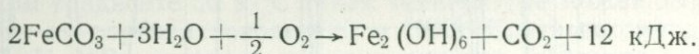
Изучением более широких связей между проявлением CO_2 в подземных водах и глубинной тектоникой в континентальных масштабах занимается в ЧССР Я. Етель [120]. Согласно представлениям, развиваемым в указанной работе, проявление CO_2 связано с элементами глубинной тектоники (особенно с поясами рифтового характера) в местах, где разломы пересекают регионы с проявлением неовулканизма. Пространственная глобальная приуроченность CO_2 к регионам проявления неовулканизма бесспорна, хотя до сего времени нет ясности о причинах этого явления. Обычно CO_2 неорганического происхождения рассматривается как продукт метаморфизма или же как проявление дегазации остатков поствулканических накоплений.

В верхних участках земной коры CO_2 возникает чаще всего биохимическим путем — в результате окисления аэробными бактериями органического вещества. В городской зоне присутствуют остатки организмов (растительного и животного происхождения). CO_2 , однако, может возникнуть и как продукт микробного разложения текущих органических веществ синтетиче-

ского происхождения, например нефтяных углеводородов, внесенных в породы и отложения при инфильтрации с поверхности, в результате промышленной деятельности или при вторичной миграции с подземной водой (см. гл. 6.4.1). Возникновение CO_2 вследствие окисления органического вещества зависит от масштабов проникновения кислорода из атмосферы.

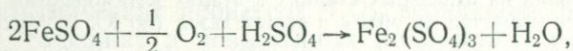
При метаморфизме органического вещества в осадочных породах, особенно растительных остатков почв, а также при образовании бурого угля и его переходе в каменный уголь освобождаются большие количества CO_2 [387]. При дальнейшем метаморфизме угля до антрацита и графита возникает в основном метан. В сочетании с анализом термодинамических условий возникновения и миграции газов и нефти Ю. В. Мухин [321] оценил процесс метаморфизма количественно, как функцию глубины погружения и степени измененности осадка. Для отдельных стадий процессов углефикации он, используя данные ряда авторов и результаты собственных наблюдений, составил график интенсивности дегазации осадков и состава газов (рис. 1).

Микробный аэробный путь возникновения CO_2 вблизи поверхности обусловлен деятельностью бактерий типа *Leptothrix*, *Srenothix*, *Cladothix*, *Gallionella* и др. Их необычные формы типа *Gallionella ferruginea* при $\text{pH} \approx 7$ откладывают в своей протоплазме гидроксид железа $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ в форме геля, и при этом возникает CO_2 согласно следующей схеме:

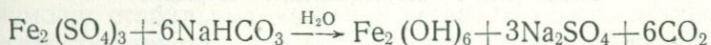


В соответствии с экзотермическим характером реакций названные бактерии встречаются в большом количестве в холодных водах при температуре 5—10°C [201]. Они живут также в соленых водах озер и морей и способны накапливать марганец (тем же способом, что и железо).

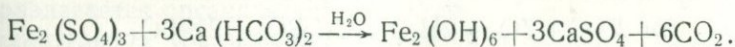
В кислой обстановке, вызванной деятельностью *Thiobacillus thiooxidans* при $\text{pH} < 4$, происходит сначала окисление Fe^{+2} до Fe^{+3} по схеме:



а затем при гидролизе гидрокарбонатов возникает CO_2 :



или



Значительные локальные концентрации CO_2 в неглубоко залегающих подземных водах и приповерхностные проявления углекислоты могут возникнуть при растворении продуктов

распада карбонатов на контакте с рудными жилами и ореолами металлов (прежде всего сульфидов), а также в трещиноватых и пористых породах. Атмогенная вода, содержащая кислород,

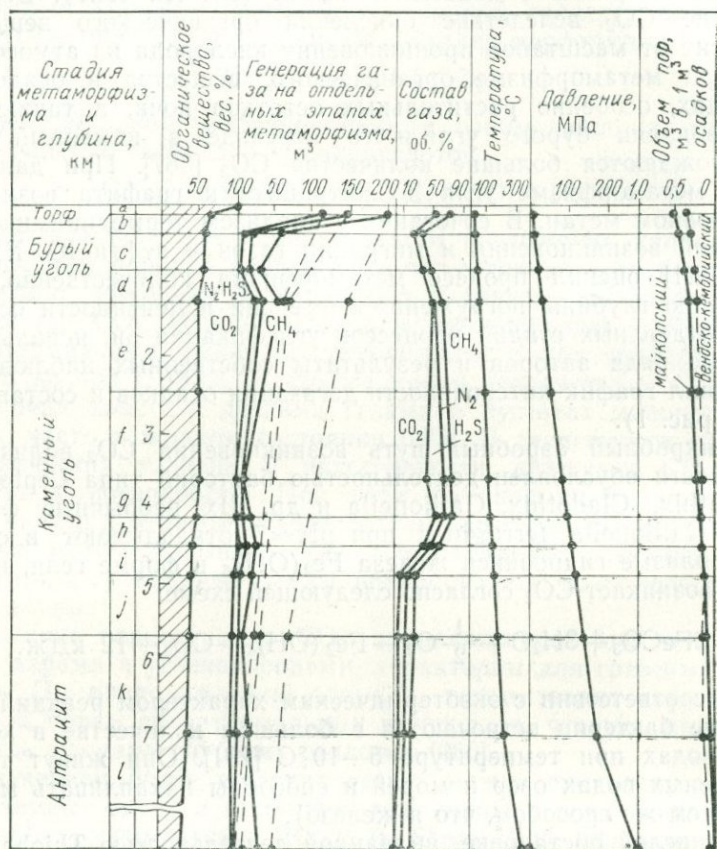
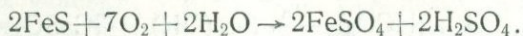


Рис. 1. Влияние мощности перекрывающих пород и термодинамических условий на отдельных стадиях и этапах метаморфизма органического вещества на объем и состав газов (по Ю. В. Мухину)

a — гумусово-сопрепелые; b — бурые угли; c — бурые слабоматовые угли; d — бурые блестящие угли; e — пламенные угли; f — угли газовые; g — угли жирные; h — коксующиеся угли; i — угли твердые спекающиеся; j — тощие каменные угли; k — полуантрациты; l — антрациты

при помощи аэробных бактерий вызывает в породах коллектора окисление и гидролиз сульфидов по схеме:



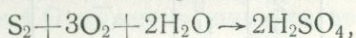
Возникшая таким образом H_2SO_4 затем разлагает карбонаты с образованием CO_2 как конечного продукта реакции. Воды этого происхождения всегда характеризуются повышен-

ным содержанием сульфатов. Образование H_2SO_4 происходит и при окислении свободного H_2S . А. М. Овчинников [339] объясняет этот процесс двухстадийным окислением. На первой стадии под влиянием нитчатых форм пурпурных бактерий *Thiobacillus thioaragus*, при оптимальном pH от 12 до 22 и $\text{pH} \approx 7$, возникает молекулярная сера. Она накапливается в протоплазме в форме включений, обладающих высоким светопреломлением и придающих бактериям характерный вид. Реакция идет по схеме:

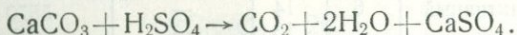


Незавершенным микроорганическим окислением сероводорода можно объяснить, например, образование широких по площади месторождений серы в Польше.

При дальнейшем окислении серы с помощью бактерий *Thiobacillus thiooxidans* возникает серная кислота:



которая разлагает карбонаты при образовании CO_2 :



Многочисленные работы прошлых лет были посвящены вопросу существования в породах углекислого газа в жидком состоянии. Согласно термодинамическим оценкам, критическая температура чистой CO_2 равна 304,19 К (31,03 °С). При геотермическом градиенте 30 м/°С такая температура может быть достигнута на глубинах около 700 м [103]. Критическому давлению 7,381 МПа отвечает гидростатическое давление, равное давлению 740 м столба чистой воды. В большинстве случаев для областей ЧССР, где возможно накопление CO_2 , гидростатическое давление на таких глубинах будет достигать больших величин, а поэтому здесь могла бы существовать и жидкая CO_2 .

Углерод имеет шесть изотопов (табл. 4). Для установления генезиса CO_2 используется метод соотношения стабильных изотопов углерода $^{12}\text{C} : ^{13}\text{C}$. Приведенное соотношение изотопов учитывает возможность обогащения углекислым газом в результате биохимических процессов. CO_2 , возникшая биохимическим путем, содержит в повышенных количествах изотоп ^{12}C . В биохимических субстанциях это соотношение достигает 91, в то время как в неорганических оно колеблется от 87 до 94. При помощи стабильных изотопов углерода можно установить магматический генезис, при котором происходит температурное разложение карбонатов, или биохимический, в результате которого разлагается органическое вещество.

Радиоуглерод (радиоактивный изотоп углерода) ^{14}C возникает в верхних слоях атмосферы при непрерывной ядерной реакции [9] во время бомбардировки нейтронами азота



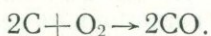
Изотопы элементов, содержащихся в природных газах

Символ	Тип изотопа	Протоновое (атомное) число	Массовое число	Содержание %	Полупериод распада	Вид излу- чения
H	Стабильный	1	1	99,9844 (вода)	—	—
D	„	1	2	0,0156 (вода)	—	—
T	Радиоактивный	1	3	—	12,46 лет	β —
He	Стабильный	2	3	* $1 \cdot 10^{-4}$	—	—
He	„	2	4	* 99,9999	—	—
He	Радиоактивный	2	5	—	Доли секунды	—
He	„	2	6	—	—	—
C	„	6	11	—	20—40 мин	β +
C	Стабильный	6	12	* 98,9	—	—
C	„	6	13	* 1,1	—	—
C	Радиоактивный	6	14	—	5570 лет	β —
N	„	7	13	—	10,0 мин	β +
N	Стабильный	7	14	* 99,62	—	—
N	„	7	15	* 0,38	—	—
O	„	8	16	* 99,757	—	—
O	„	8	17	* 0,039	—	—
O	„	8	18	* 0,204	—	—
Ne	„	10	20	* 90,0	—	—
Ne	„	10	21	* 0,27	—	—
Ne	„	10	22	* 9,75	—	—
S	„	16	32	95,06	—	—
S	„	16	33	0,74	—	—
S	„	16	34	4,18	—	—
S	Радиоактивный	16	35	—	88 дней	β —
S	Стабильный	16	36	0,016	—	—
Ar	„	18	36	* 0,307	—	—
Ar	„	18	38	* 0,060	—	—
Ar	„	18	40	* 99,633	—	—
Kr	„	36	78	* 0,35	—	—
Kr	„	36	80	* 2,01	—	—
Kr	„	36	82	* 11,50	—	—
Kr	„	36	83	* 11,48	—	—
Kr	„	36	84	* 57,1	—	—
Kr	„	36	86	* 17,5	—	—
Xe	„	54	124	* 0,094	—	—
Xe	„	54	126	* 0,088	—	—
Xe	„	54	128	* 1,90	—	—
Xe	„	54	129	* 26,23	—	—
Xe	„	54	130	* 4,07	—	—
Xe	„	54	131	* 21,17	—	—
Xe	„	54	132	* 26,96	—	—
Xe	„	54	134	* 10,54	—	—
Xe	„	54	136	* 8,95	—	—
Rn	Радиоактивный	86	220	—	54,5 с	—
Rn	„	86	222	—	3,8 дня	α

* В атмосфере.

в относительно небольших количествах (приблизительно $2,4 \cdot 10^4$ атомов на 1 м^2 земной поверхности в 1 с). Он окисляется до CO_2 , распространяется в нижних слоях атмосферы и включается в биологический цикл. До половины прошлого столетия удельная активность ^{14}C в атмосферном CO_2 была почти постоянной. В XIX в. под влиянием сжигания растительного топлива она начала снижаться. Однако во второй половине нашего столетия содержания ^{14}C в атмосфере начало существенно увеличиваться вследствие испытаний ядерного оружия. Равновесная удельная активность ^{14}C в атмосфере и материалах, которые находятся в равновесии с атмосферной CO_2 (например, в живых молодых организмах), по разным источникам колеблется от $12,5 \pm 0,2$ [62] до $15,3 \pm 0,5$ [8] расп/мин на 1 г углерода. Радиоуглерод в форме CO_2 вместе с атмосферной водой вступает в подземную гидросферу.

Оксид углерода CO может возникнуть при первой фазе процесса окисления в частично анаэробной среде при недостаточном доступе кислорода



Поэтому концентрация CO в природных газах подземных вод, аналогично водороду, является хорошим показателем условий формирования и фильтрации подземных вод или же их отношения к процессу обогащения углеродом. CO рядом с CO_2 обычно проявляется в вулканических газовых эксгаляциях действующих вулканов и в гипотермальных водах. Она возникает вместе с водородом при воздействии CO_2 на двухвалентные соединения железа



Так как концентрации окиси углерода в природных газах подземных вод очень незначительны (около 10^{-2} — 10^{-6} об. %), то прежде она аналитически не выявлялась. Только в настоящее время при производственном освоении полевых чувствительных методов газовой хроматографии и принципов точного опробования подземных вод в гидрогеологии стало возможно фиксировать малые концентрации CO в некоторых подземных водах, прежде всего угольных бассейнов [205].

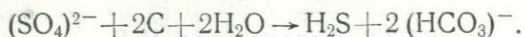
1.3.2. Сероводород H_2S

Значительные количества H_2S возникают на больших глубинах вместе с CO_2 , N_2 и CH_4 или же высшими углеводородами при метаморфизме органического вещества в результате разложения белков и др. и его концентрации (см. рис. 1). Общее количество продуцируемого H_2S меньше чем концентрация других газов (до 8 об. %). Главная часть сероводорода вступает в химические реакции, при которых образуются сульфиды

и сульфаты, и лишь небольшая его часть вместе с другими газами достигает дневной поверхности. Поэтому присутствующую в подземных водах H_2S можно считать главным образом газом микробиологического происхождения. В большинстве случаев высокие концентрации сероводорода характерны для попутных газов нефтяных и газовых месторождений. В частности, на наиболее известном в Европе французском месторождении Лак в газах содержится от 15 до 17 об. % H_2S , который используется для промышленной добычи серы. В СССР и Канаде встречаются месторождения природного газа с содержанием от 20 до 55 об. % H_2S [161].

Возникновение сероводорода в подземных водах областей седиментации является следствием деятельности десульфуризирующих бактерий. Помимо содержания сульфатов необходимым условием для возникновения H_2S является присутствие в воде органического вещества. При этом органические вещества, которые, очевидно, могут служить субстратом для бактерий, представлены по А. М. Овчинникову [329] углеводородами или торфом. Так, например, в тех областях Карпат, где наиболее часто встречается H_2S в водах, необходимым условием его возникновения является присутствие жидких и газообразных углеводородов в неогеновых флишевых отложениях и возможность их миграции по тектоническим нарушениям. Ю. Качура и Р. Квет [131] на основе гидрогеологических исследований в подземных водах речных долин Дые и Моравы в ЧССР считают возможными источниками углеводорода ксилолиты (лигнифицированные деревья) в алювиальных глинах или щебнях четвертичных отложений.

Во всех случаях для течения процессов образования H_2S необходимо воздействие аэробных окисляющих бактерий, разрушающих и потребляющих органическое вещество и таким образом подготавливающих субстрат для деятельности десульфуризирующих бактерий. При этом может возникнуть небольшое количество свободной CO_2 , которую иногда неправильно относят к CO_2 , проникающей из глубин по разломам. В подземных водах при $pH \approx 7$ и $gH < 10$ (в восстановительных условиях) прежде всего развиваются колонии *Vibrio desulfuricans* [276]. Сульфаты разлагаются ими по следующей схеме:



Таким путем могут, например, формироваться широко распространенные воды гидрокарбонатного натриевого типа.

Восстановление сульфатов при участии бактерий протекает при нормальной температуре, но наиболее интенсивно процесс этот идет в границах 45—50 °C при общей минерализации вод, не превышающей 180 г/л.

Исходя из того что для возникновения одной молекулы H_2S необходимо два атома кислорода, А. М. Овчинников [339]

оценил возможную степень разрушения некогда обширных месторождений нефти, первоначально существовавших на территории современного распространения сероводородных вод. Так, например, по названным оценкам для создания запасов сероводородных вод на Черноморском побережье за год должно было расходоваться около 200 т битумов. Отсюда же можно было бы оценить и время, необходимое для разрушения крупных нефтяных месторождений и формирования бассейнов сероводородных вод.

Как отмечалось ранее, наряду с микробиологическим формированием сероводорода одновременно возможно его микробиологическое разложение с образованием молекулярной серы.

Возникновение сероводорода в минеральных водах Я. Конопач [169] связывает также с процессами осаждения в источнике или скважине, которые поддерживают развитие десульфурлирующих бактерий. Кроме этого, сероводород может иметь вторичное происхождение и непосредственно на разливных предприятиях, и особенно в складированных бутылках минеральной воды. Кроме присутствия микроорганизмов, дополнительным условием является возникновение благоприятного микроклимата (органических веществ, осадков, в которых при восстановительных реакциях осаждались соли Fe, Mn и др.).

Повышенные концентрации свободного H_2S необходимо учитывать при исследованиях изотопного состава серы в сульфатах и гидросульфидах, согласно соотношению стабильных протонов ^{34}S — ^{32}S . Соотношение изотопов серы указывает на восстановление сульфатов (исключая H_2S , возникающего на больших глубинах [321] или поступающего с вулканическими эксгаляциями). H_2S , получающийся за счет микробиологического разложения сульфатов, обогащается изотопом ^{34}S . Не была установлена какая-либо связь между изотопным составом серы в нефти и в H_2S сопровождающих газов [387]. С геологическим возрастом в природных газах уменьшается доля тяжелого изотопа ^{34}S . По изотопному составу H_2S природных газов было установлено, что глубже 2—3 км бактериальное возникновение H_2S невозможно [387].

1.3.3. Азот N_2

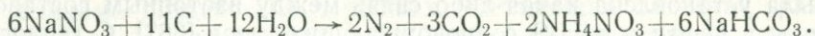
Наряду с CO_2 и углеводородами при разложении органических веществ в осадочных отложениях образуются значительные количества азота. Соотношения этих газов на отдельных этапах процесса углефикации иллюстрирует рис. 1. Кроме того, в осадочные породы попадает также азот атмосферы, растворенный в поверхностных водах и поступающий с ними в недра.

Нередко в подземных водах встречается высокое содержание азота с парциальной упругостью, превышающей атмосферное

давление. При этом накопление газообразного азота может быть объяснено механическим захватом воздуха инфильтрующимися, поверхностными водами. Вместе с тем, принимая во внимание гидрофизические особенности грунтов и пород, а также турбулентные условия инфильтрации, такое двухфазовое течение воздуха и воды можно представить как исключение и только на небольших расстояниях. Аккумуляция атмосферного азота могла бы возникнуть в таких исключительных случаях, как, например, при долговременном процессе засаливания небольших количеств атмосферных газов после потребления кислорода окислительными процессами, т. е. при контакте вадозных вод с концентрированными рассолами или слоями солей в условиях повышенных температур. Учитывая низкое парциальное давление атмосферного N_2 в воде и высокое давление в месте контакта, здесь должны были бы проявляться процессы диффузии и вытеснения плохо растворимых газов более растворимыми (например, CO_2). Поэтому происхождение азота следует относить к большим глубинам [61].

Содержание азота в газовых и нефтяных месторождениях зависит от глубины их залегания. Наибольшие концентрации N_2 , составляющие десятки процентов [387], встречаются в глубоководнопогруженных породах триаса, перми, карбона и девона. Так, например, в пермо-карбоне предгорий Гарца (ГДР) встречаются скопления газов, содержащие от 98 до 100 % N_2 [82]. Воды, вступающие в контакт с этими месторождениями, поэтому растворяют главным образом азот.

В восстановительных условиях наряду с процессами сульфатредукции протекает также процесс денитризации нитратов, сопровождающийся образованием азота и CO_2 или же аммонийных солей по следующей схеме:



Денитризация наиболее интенсивно проходит при температурах от 65 до 80 °С и при широком диапазоне минерализаций, включая очень высокую.

Происхождение азота в подземных водах очень трудно установить по концентрации сопровождающих его редких газов. Существенные расхождения в подобных оценках связаны с различной степенью и характером сорбции породами газов, растворенных в воде, диффузии газообразных составляющих из литосферы, неравномерно протекающими процессами фиксации азота бактериями. Кроме денитрификации, фиксация азота может также осуществляться некоторыми типами аэробных и анаэробных бактерий и даже десульфурierenden бактериями [46]. При геохимическом изучении вод карпатского флиша Р. Квет и М. Досталек [279] установили, что «киселки», имеющие слабый восстановительный характер и содержащие метан, характеризуются так называемым «коэффициентом вос-

становления» (см. раздел 6.4) в зоне окисления и, следовательно, обладают пониженным содержанием N_2 . На основе эмпирических наблюдений за микробной фауной в кислородных водах было установлено снижение содержания N_2 , связываемого не только бактериями, поглощающими азот, но и десульфурierenden бактериями. Эти факты свидетельствуют о том, что газохимическая оценка генезиса подземных вод на основе учета коэффициента восстановления и аргон-азотного отношения во многих случаях может оказаться ошибочной.

Азот имеет два стабильных изотопа и один радиоактивный (см. табл. 4). Изотопный состав азота природных газов, выраженный как $\delta^{15}N$, отличается существенно от состава азота живых организмов, торфа, нефти и угля. Это позволяет заключить, что часть азота природных газов образуется абиогенным путем, из магматических пород.

Химическим путем азот возникает прежде всего при температурном разложении нитратов. Поэтому он присутствует в газах действующих вулканов. Он часто встречается в больших концентрациях в гипотермальных водах, особенно в толщах с CO_2 , как это известно для Камчатки [339] и других районов. Соотношение N_2 и CO_2 изменяется в широких пределах, и в областях активной вулканической деятельности преобладает CO_2 .

Чисто азотные гипотермальные воды и пары не всегда связаны с вулканическим процессом. Их азот имеет предположительно генетическую связь с процессами углефикации, а возможно с первичными скоплениями богатых азотом газов. Гипотермальные воды, пересыщенные газом, содержащим 95—98 % азота, встречаются в районах Камчатки, Памира, Тянь-Шаня, Исландии и др. [13]. Многие из них характеризуются заметно более высокими значениями Ag/N_2 , чем в атмосфере. Это объясняется особо заметными отличиями в растворимости газов при высоких температурах и давлении.

1.3.4. Кислород O_2

Кислород в подземных водах имеет исключительно атмосферное происхождение. Геохимические исследования газов свидетельствуют о том, что зона аэрации, оказывающая влияние на содержание кислорода в воде, имеет протяженность в глубину до ~ 500 м. Однако нередки случаи, когда кислород отмечен и на глубинах, превышающих 1000 м [262]. Кислород имеет три стабильных изотопа (см. табл. 4), относительное содержание которых исследуется для геохронологии.

В подземных водах кислород расходуется на реакции окисления, для жизнедеятельности бактерий. Иногда кислород может возникать при электрохимических процессах прямо на объекте эксплуатации. В большинстве случаев кислород в пробах

подземных вод (особенно глубинных) был привнесен главным образом из атмосферы в результате контаминации воздухом [252].

1.3.5. Метан CH_4 и его гомологи

Возникновение газообразных и жидких углеводородов (метана и его гомологов) зависит от концентрации органического вещества в осадочных породах.

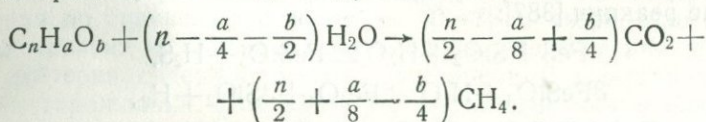
В случае, когда органический материал осажден вместе с минеральными составляющими осадков, под воздействием микробиологической деятельности в недрах происходит его превращение в высшие нефтяные углеводороды. Их возникновение в так называемых нефтематеринских слоях является составной частью процесса стабилизации органических молекул, характеризующихся наименьшим запасом свободной энергии. Здесь различаются молекулы, обогащенные углеродом (карбонизация) или углеродом и водородом (битуминизация). Процессы карбонизации и битуминизации в природных условиях проходят одновременно с разной интенсивностью, а поэтому их продукты представлены в породах в очень разнообразных соотношениях. Мобильной, мигрирующей составляющей продуктов этого процесса являются газообразные и жидкие углеводороды, часть гуминовых веществ и асфальто-смолистых соединений.

Литифицированное органическое вещество, являющееся частью горных пород, претерпевает постепенное изменение (карбонизацию) в зависимости от нарастания мощности осадочных толщ (давления и температуры). В первой фазе процесса углефикации (превращение торфа в бурый и каменный уголь) образуются главным образом метан и CO_2 ; количество метана и его гомологов (этана, пропана) увеличивается при дальнейшем превращении каменного угля в антрацит и даже в графит (см. рис. 1). При вторичной миграции этих газов образуются газовые и газоконденсатные месторождения [321]. В их периферических участках, так же как и по окраинам месторождений нефти, происходят латеральный и вертикальный переносы подземными водами газообразных составляющих. Таким образом возникают газовые ореолы, проявляющиеся в виде повышенных концентраций газов в подземных водах, а иногда и в почвенном воздухе перекрывающих отложений. В ненарушенных областях седиментации газовые аномалии чаще всего встречаются на глубинах 100—150 м. В тектонических сложных районах эти аномалии проявляются на глубинах от 5 до 25 м [141].

Возникновение газообразных углеводородов, особенно метана, обусловлено микробиологической деятельностью так называемых метановых бактерий. Они способны сопротивляться высоким температурам, достигающим 100°C . Оптимальной

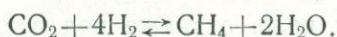
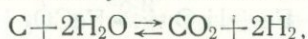
температурой для их жизнедеятельности является температура 40—45 °С [103]. При микробиологическом разложении нефти возникают метан и его высшие гомологи. Кроме метановых бактерий, таких как *Methanobacterium suboxidans*, существует целый ряд бактерий, ассимилирующих метан, или же этан и высшие газообразные углеводороды [49].

Так называемый болотный газ является смесью CH_4 и CO_2 , возникающей при аэробном брожении органических остатков (прежде всего растительных) на дне болотных трясин, озер и рек, а также в канализации, в объектах очистки сточных вод. По А. М. Бюсуэллу и Г. Е. Мюллеру [33], процесс брожения можно представить в виде следующей схемы:



Р. Скрабек [383] на основе исследования ферментации городских стоков установил оптимальную температуру для возникновения болотного газа, равную 32,5 °С при рН 6,4—7,2. Процесс брожения происходит двумя фазами. Некоторые типы бактерий разрушают сложные органические вещества на простые при рН от 4 до 6,5 и таким образом подготавливают субстрат. В основной среде при рН, равном 7,0—7,8, при действии метановых бактерий происходит разложение вещества на CH_4 и CO_2 .

Углеводородные газы химического происхождения являются составной частью газовых эксгаляций действующих вулканов и совместно с водными конденсатами могут проникать в подземные воды. При высокой температуре и давлении метан возникает при взаимодействии углистых веществ и воды



Присутствие CH_4 рядом с CO_2 и N_2 свидетельствует иногда о наличии битума в вулканитах. Для гипертермальных вод с таким составом газов характерны повышение содержания H_2S и следы озона, как это отмечено в районе Вайракей в Новой Зеландии [65], в Исландии [13] и др. Глубинное или поверхностное происхождение CH_4 можно надежно определить по отношению стабильных изотопов водорода и углерода или же радиоуглерода.

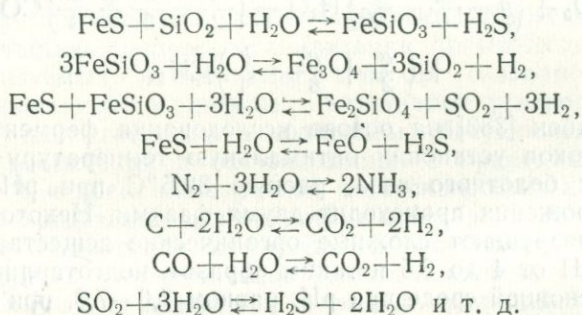
1.3.6. Водород H_2

В природных газах и их водных растворах часто встречаются небольшие количества водорода, концентрации которого не превышают 2—3 об. % [387]. Высокие концентрации

водорода (до 64 об.%) содержат газы некоторых гипертермальных вод в Исландии [13].

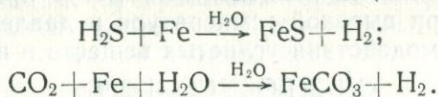
В осадочных породах источником водорода является вода. Водород возникает в результате реакции воды с низшими окислами железа и других металлов (марганец, никель) при высоких температурах на больших глубинах при образовании высших окислов этих металлов. Возникновение водорода объясняется также разложением воды под действием радиоактивных веществ [387].

В верхних участках земной коры при поглощении воды базальтовыми и гранитоидными расплавами при давлениях 200—300 МПа и температурах 900—1000 °С происходят следующие реакции [387]:

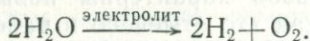


Водород возникает в литосфере так же, как конечный продукт радиоактивного распада некоторых элементов.

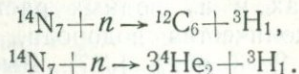
В восстановительной среде образование водорода связано с коррозийным воздействием H_2S и CO_2 (см. главу 5.5.1).



В электрическом поле, а также под воздействием статического заряда на участках сопряжения разных металлов водород возникает при электролитических процессах. При этом образуется также и свободный кислород



Водород имеет три изотопа (см. табл. 4). Радиоактивный изотоп водорода ^3H (тритий Т) проникает в подземные воды прежде всего с атмосферными осадками. Он образуется в высоких слоях атмосферы при реакциях главным образом атомных ядер азота с нейтронами, вызванных космическим излучением, что можно иллюстрировать следующими уравнениями:



На земную поверхность тритий попадает после окисления в виде воды. До половины нашего столетия содержание трития в атмосфере вследствие равновесия между возникновением и распадом было постоянным [424]. Удельное содержание трития в атмосферных осадках зависело от времени года, географической широты, места отбора проб и его расстояния от моря. Так, например, в центральной Европе среднее содержание его составляло $6 \pm 1,5$ ТИ*. Вследствие испытаний ядерного оружия после 1953 г. содержание трития в атмосфере существенно повысилось.

Соотношение стабильных изотопов водорода против ^1H и дейтерия $^2\text{H}(\text{D})$ в природной воде составляет примерно $6,41 \cdot 10^3 : 1$. В природных углеводородных газах содержание дейтерия по сравнению с водой на 60—78 % выше. Изотопный состав зависит от происхождения газов. Наибольшие количества дейтерия содержит метан, растворенный в водах нефтяных месторождений. Доказано, что изотопный состав водорода в метане неглубокого биохимического происхождения заметно отличается от метана нефтяных месторождений [387].

1.3.7. Редкие и радиоактивные газы

Редкие газы (то же что и инертные элементы), содержащиеся в подземных водах зоны аэрации, имеют преимущественно атмосферное происхождение, но на больших глубинах — главным образом радиогенное. Они образуются при радиоактивном распаде элементов, содержащихся в породах. Поэтому их концентрации и изотопный состав в течение времени изменяются в зависимости от изотопного состава других элементов литосферы и протекающих ядерных реакций. Из этих элементов наиболее интересны гелий He и аргон Ar , или же радон Rn .

Что касается неона, криптона и ксенона, так же как и легких изотопов аргона, то до настоящего времени их происхождение не выяснено. Предполагается, что они присутствовали еще в земном протопланетном облаке.

Гелий He возникает при α -распаде радиоактивных элементов урана и радия, а также отчасти при распаде самария и других α -излучателей. Он имеет четыре изотопа, образуется при радиоактивном распаде в породах, откуда частично улетучивается в атмосферу и далее расплывается в космическое пространство (см. табл. 1). Атмосферный гелий состоит из 99,9999 % изотопа ^4He , в то время как концентрация ^3He колеблется около $1 \cdot 10^{-4}$ %. При миграции через породы гелий попадает в подземные воды, где его концентрация в растворенных газах иногда многократно превышает содержание

* ТИ — тритиевая единица. 1 ТИ соответствует среднему атмосферному содержанию трития по отношению к нормальному водороду $1 : 10^8$.

в воздухе. Несмотря на это, его концентрация в подземных водах, как правило, не превышает 10^{-1} об. % газовой фазы. Наиболее высокие концентрации гелия были обнаружены в некоторых источниках гипертермальных вод Франции (около 10 об. %) и в других местах [108, 292].

Аргон Ar имеет несколько изотопов. Наиболее распространен изотоп ^{40}Ar , возникающий при радиоактивном распаде изотопа калия ^{40}K (эта особенность используется для определения возраста пород). В атмосферном аргоне обнаруживаются небольшие количества изотопов ^{36}Ar и ^{38}Ar . Аргон, как более тяжелый газ, сохраняется в атмосфере Земли, почти не подвергаясь диссипации в космическое пространство, как гелий и водород. В недрах на небольших глубинах присутствие аргона в водах следует рассматривать как следствие контакта с атмосферой. Соотношение азота и аргона или гелия не может быть постоянным, так как азот и гелий при миграции выборочно сорбируются различными породами. Повышенные концентрации аргона в таких случаях следует относить, по-видимому, за счет радиоактивного происхождения. Концентрации Ar в водах месторождений некоторых газов могут достигать значительных величин [426].

Неон Ne. Природа происхождения неона до настоящего времени не выяснена. Отметим, что ни один из природных изотопов радиоактивных элементов не подвергается распаду, который бы привел к образованию изотопа неона. Такой распад представляется энергетически нереальным. Возможные теории возникновения рассматриваются Ю. А. Шукулюковым [406].

Криптон Kr возникает при каждом 84-м цикле спонтанного деления урана ^{238}U в литосфере. Изотопный состав криптона, образовавшегося при таком делении, значительно отличается от атмосферного криптона (см. табл. 4). Преобладает ^{86}Kr 85,2 %, содержание ^{84}Kr составляет 11,9 %, а ^{83}Kr — только 2,85 % [407].

Ксенон Xe также образуется при спонтанном распаде ^{238}U и ^{235}U в литосфере. При этом 98 % радиогенного ксенона Земли возникает из ^{238}U . Достоверность образования ксенона примерно в 11,5 раз выше, чем криптона. Ксенон литосферы по своему изотопному составу также сильно отличается от ксенона атмосферы (см. табл. 4), так как содержит, %: 40,16 ^{136}Xe ; 33,15 ^{134}Xe и 23,26 ^{132}Xe и т. д. [406].

Радон ^{222}Rn и торон ^{220}Rn возникают при радиоактивном распаде некоторых минералов, содержащих ^{238}U и торий ^{232}Th . При фильтрации подземных вод через радиоактивные породы они обогащаются указанными газообразными радиоактивными элементами. Радон является одной из ступеней ряда радиоактивного распада урана. Он образуется при распаде радия ^{227}Ra — седьмого члена этого ряда, имеющего период полураспада 1622 года. Радон же имеет период полураспада 3,8 сут.

При его дальнейшем радиоактивном распаде с выбросом α -частиц, возникает следующая ступень — полоний ^{218}Po .

Значительно меньшее значение имеет торон ^{220}Rn , возникающий в ряде распада тория и имеющий период полураспада 54,5 с.

Радон всегда присутствует в подземных водах, содержащих следы урана или радия.

1.3.8. Кислотообразующие эксгаляты

В вулканических эксгалятах, а также в гипертермальных водах и конденсатах водяных паров, сопровождающих выбросы газов фумарол и действующих вулканов, часто содержатся кислотообразующие газы (SO_2 , HCl , HF). При миграции гипертермальных вод через породы происходит реакция этих составляющих с минералами пород или их окисление (например, SO_2 до SO_3 или до H_2SO_4). При воздействии этих газов на карбонатные породы и сульфиды в подземных водах возрастает содержание продуктов разложения (CO_2 и H_2S). В ЧССР такие сильноокислые газы в природных водах не встречаются, однако рудничные воды часто содержат следы кислот, возникающих при полном окислении пирита.

2. ОСОБЕННОСТИ ПРИРОДНЫХ ТЕКУЧИХ ВЕЩЕСТВ

В этой главе приведены самые необходимые для последующего изложения материала сведения о свойствах природных текучих веществ, т. е. природных газов, их растворителях (вода), а также гомогенных растворах и гетерогенных смесях.

2.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ВЕЛИЧИНЫ

2.1.1. Основные понятия из физики текучих веществ

Текучие вещества — связанная среда с незначительной взаимной фиксацией молекул, изменяющая свою форму (течет) под влиянием незначительных внешних усилий. Они разделяются на жидкости и газы.

Жидкости занимают определенный объем, который в отличие от газообразных веществ лишь незначительно изменяется под воздействием давления и температуры. Они деформируются без ограничения при скользящем напряжении, принимая форму емкости и занимая в ней определенный уровень. Жидкости, как правило, являются конденсированной формой газообразных веществ.

Газы — это вещества, характеризующиеся развитыми трансляционными движениями частиц, из которых они состоят. С известной степенью условности газы подразделяются на собственно газы, пары и плазму.

Природные текучие вещества встречаются во всех частях геосферы. Они образуют самостоятельные природные среды (воздух, поверхностные воды, подземные воды) или их неотделимую составляющую (водные пары, земные газы, нефть и т. д.). Все природные текучие вещества находятся прямо или косвенно во взаимосвязи с остальными составляющими среды (включая человека) и беспрестанно на них влияют. Эти процессы взаимного воздействия непрерывны и с геохронологической точки зрения неравновесны*.

При практическом использовании основных уравнений материального баланса в конкретных случаях следует учитывать также термодинамические особенности среды, характеризующие текучие вещества. Под *термодинамическими особенностями* понимаются количественные связи, описывающие соотношения

* Согласно II правилу термодинамики следует: если в какой-либо макроскопической системе происходит любой физический процесс, эта система не может находиться в равновесии.

между термодинамическими функциями, а также специфические условия переноса вещества и их зависимость от его состояния.

Решение таких уравнений с учетом всех возможных связей в настоящее время еще затруднительно. Для практических нужд возможно получение удовлетворительных результатов на основе учета лишь некоторых наиболее существенных факторов, определяющих ход исследуемого процесса, т. е. обычно выполняются оценки применительно к некоторым упрощенным (идеализированным) текучим веществам. Получаемые таким образом результаты, как правило, отвечают действительности в той мере, в какой эта идеализация была близка к реальным условиям. В противном случае приходится уже известные теоретические решения дополнять эмпирическими зависимостями, получаемыми опытным путем.

Термодинамические особенности природных систем можно установить только при условии существования локального термодинамического равновесия. Принимается, что неравновесная природная система состоит из большого числа малых элементов, локальное состояние которых можно считать приблизительно равновесным. Такое упрощение допустимо до тех пор, пока в системе не возникают большие локальные и временные изменения ведущих показателей (давление, температура и объем составляющих системы). При таких условиях термодинамические особенности природных текучих веществ можно определять по так называемым уравнениям состояния, среди которых следует отметить: 1) термические — описывающие зависимость между основными непосредственно изменяемыми величинами состояния (p, ρ, T); 2) калорическое — описывающие зависимость некоторых калорических термодинамических функций (например, внутренней энергии, энтропии) от основных величин состояния.

Особенности переноса природных текучих веществ зависят от вязкости η , теплопроводности λ , диффузия (бинарной $D_{i,j}$, многосоставной и термодиффузии $D_i^{(T)}$), а также электропроводности σ . С точки зрения молекулярной теории мы рассматриваем явление переноса как перемещение какой-то молекулярной величины: вязкость — перемещение подвижных молекул, теплопроводность — передача внутренней энергии движения молекул, диффузия — перенос молекул в поле концентрации, электропроводность — перенос электрически заряженных частиц.

2.1.2. Основные величины состояния

Давление p — это отношение значения силы F , действующей перпендикулярно к площади S

$$p = \frac{F}{S}. \quad (2-1)$$

За единицу давления в Международной системе единиц измерения принят паскаль *. При использовании старых эмпирических графиков и таблиц следует пользоваться переводными величинами (табл. 5).

Таблица 5

Коэффициенты перевода неприменяемых единиц измерения в единицы СИ

Единица измерения	Па	Бар	Торр (мм ртутного столба)
Пз	1	10^5	$7 \cdot 5006 \cdot 10^{-3}$
Бар	10^5	1	750,06
Торр	133,32	$1,3332 \cdot 10^{-3}$	1
Атм	$1 \cdot 01325 \cdot 10^5$	1,01325	760
Кг/см ²	$9,817 \cdot 10^{-4}$	0,9807	735,56
<i>m</i> Н ₂ О	$0,9807 \cdot 10^4$	$0,9807 \cdot 10^{-1}$	73 \cdot 556

Продолжение табл. 5

Единица измерения	Атм (физическая атмосфера)	Кг/м ²	Кг/см ² (ат-техническая атмосфера)	<i>m</i> Н ₂ О
Па	$0,9869 \cdot 10^{-3}$	0,10197	$1 \cdot 0197 \cdot 10^{-5}$	$1,0197 \cdot 10^{-4}$
Бар	0,9869	$1,0197 \cdot 10^4$	1,0197	10,197
Торр	$1,316 \cdot 10^{-3}$	13,595	$1 \cdot 3595 \cdot 10^{-3}$	$1,3595 \cdot 10^{-2}$
Атм	1	$1,0332 \cdot 10^4$	1,0332	10,332
Кг/см ²	0,9678	10^4	1	10
<i>m</i> Н ₂ О	$0,9678 \cdot 10^{-1}$	10^3	0,1	1

При гидрогеологических расчетах необходимо принимать во внимание зависимость так называемого *гидростатического давления*, определяемого высотой столба жидкости, от ускорения силы тяжести и массы жидкости, а также ее температуры. Поэтому при измерениях необходимо учитывать *нормальное физическое состояние*, которому отвечают названные величины. Так, для чистой воды при нормальной температуре $T_n = 277$ К ($3,98^\circ\text{C}$) и ускорении силы тяжести $g_n = 9,80665$ м/с², плотность воды равна $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 0,999973 \cdot 10^3$ кг/м³. Для ртути при $T_n = 273,16$ К (0°C), и подобном g_n $\rho_{\text{Hg}} = 13,5951 \cdot 10^3$ кг/м³. Ввиду нестационарности температурного поля скважины и возможности различий в химическом составе подземных вод (или при различной их газонасыщенности), в глубоких скважинах

* 1 Па = 1 Н/м². Ввиду малого размера этой величины используется единица 10^6 Па = 1 МПа (мегапаскаль). В геологоразведочной практике обычно оценивается положение столба воды в скважине. Вместо устаревшего обозначения «физическая атмосфера» для так называемого «нормального давления», определяемого из отношения $p = 1$ атм = 760 торр = 1,01325 бар, используется величина 0,101325 МПа.

расчетные оценки гидростатического давления могут давать существенные погрешности.

Температура (или разность температур) в СИ определяется $\frac{1}{273,16}$ градуса Кельвина (К), который является частью разности температур между абсолютным нулем и точкой твердого состояния воды, измеренной по термодинамической шкале температур. Численной разницы между используемыми шкалами Цельсия и Кельвина не существует. Разность температур по обеим шкалам также имеет численно равные значения:

$$t_2 - t_1 = T_2 - T_1.$$

Отношения и произведения, однако, имеют отличия при использовании разных температурных шкал:

$$\frac{t_2}{t_1} \neq \frac{T_2}{T_1}.$$

Из этого следует, что форма математического выражения для термодинамических отношений, включающих температуру, зависит от использованной шкалы температур.

Нормальный объем. Объем газа и пара при плотности m можно однозначно определить только в случае, когда имеются данные по давлению и температуре. Простое измерение объема газа при разных температурах и давлении не дает представления о его количестве. Для упрощения расчетов удобно объемы относить к так называемому *нормальному состоянию*, определяемому для условий $T = 273,16$ К (0°C) и $p_n = 0,101325$ МПа. Пересчет объема газов на нормальное состояние можно провести согласно уравнению состояния (2-17). Масса газа m при температуре T и давлении p имеет объем

$$V = m \frac{rT}{p}, \quad (2-2)$$

а при нормальном состоянии

$$V_n = m \frac{rT_n}{p_n}. \quad (2-3)$$

Из равенства

$$m = V \frac{p}{rT} = V_n \frac{p_n}{rT_n} \quad (2-4)$$

получаем объем, приведенный к нормальному состоянию

$$V_n = V \frac{pT_n}{p_n T}, \quad (2-5)$$

откуда подстановкой единиц СИ получим:

$$V_n^* = V \frac{p \cdot 273,16}{1,01325 \cdot 10^5 T}. \quad (2-6)$$

Основные константы

Вещество	Молярная масса M_i , кг/кмоль	Нормальный молярный объем V_m^* , м ³ /кмоль	Нормальная плотность ρ_g , кг/м ³	Плотность (при плотности воздуха при 0 °С и давлении 0,1013 МПа)	Удельная теплоемкость при 0 °С и малом давлении кДж/(кг·К)	
					C_p	C_k
Водород H ₂	2,016	22,43	0,089 87	0,0695	14,248	10,119
Гелий He	4,003	22,42	0,178 5	0,1381	5,238	3,161
Метан CH ₄	16,042	22,36	0,716 8	0,554	2,152	1,633
Вода H ₂ O	18,016	—	999,8	—	4,278	4,2178
Неон Ne	20,183	22,43	0,899 9	0,6961	1,030	0,619
Оксид углерода CO	28,010	22,40	1,250 0	0,967	0,914	0,654
Воздух (без CO ₂ и H ₂ O)	28,964	22,40	1,292 8	1,000	1,004	0,716
Азот N ₂	28,016	22,40	1,250 5	0,968	1,039	0,743
Этан C ₂ H ₆	30,068	22,16	1,356 0	1,049	1,729	1,453
Кислород O ₂	32,000	22,39	1,429	1,105	2,152	1,633
Сероводород H ₂ S	34,082	22,14	1,539 2	1,1906	1,105	0,861
Аргон Ar	39,944	22,39	1,783 4	1,379	0,523	0,316
Углекислый газ CO ₂	44,010	22,26	1,976 8	1,530	1,041	0,743
Пропан C ₃ H ₈	44,094	21,82	2,019	1,562	1,507	1,319
Нормальный бутан nC ₄ H ₁₀	58,120	21,50	2,703	2,006	—	—
Изобутан iC ₄ H ₁₀	58,120	21,78	2,668	2,006	—	—

Нормальный объем газа в молях V_m^* определяется уравнением

$$V_m^* = \frac{V_n}{n} \quad (2-7)$$

Если V_n приведен в кубических метрах, а n в киломолях, тогда $V_m^* = 22,415$ м³. Нормальный кубический метр, таким образом, будет частью

$$\frac{V_m^*}{22,415} = \text{м}^3.$$

2.2. ИДЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

Идеальными считаются те газы, частицы которых не влияют друг на друга и имеют нулевой объем. Кроме этого, они имеют следующие характерные особенности:

* Действительные значения V_m для разных газов в зависимости от их реальных свойств неодинаковы. При точных расчетах необходимо учитывать эти различия, особенно для многоатомных газов — CO₂, H₂S и т. п. (табл. 6). При всех других расчетах, где объем измеряется в кубических метрах и больших количествах, мы автоматически понимаем под этим нормальные кубические метры, обозначаемые в литературе символами м_n^3 , м_N^3 , $N\text{м}^3$.

чистых газов

Критическая температура $T_{кр}$, К	Критическое давление $P_{кр}$, МПа	Критический молярный объем $V_{кр}$, м ³ /кмоль	Критическая удельная масса $\rho_{кр}$, кг/м ³	Критический удельный объем $v_{кр}$, 10 ⁻³ ·м ³ /кг	Коэффициент способности изменения объема $z_{кр} = \frac{P_{кр} V_{кр}}{RT_{кр}}$
5,25	0,228	57,8	69	14,5	0,300
190,55	4,601	99,0	162	6,18	0,290
647,30	2,212	57,1	315	3,07	0,224
44,5	2,72	41,7	480	2,08	0,296
132,91	3,498	93,06	301	3,32	—
132,45	3,765	—	310	—	—
126,25	3,398	90,1	311	3,22	0,292
305,46	4,88	148	210	4,76	0,267
154,77	5,08	78	430	2,32	0,292
373,6	9,01	97,7	—	—	—
151,0	4,86	75,2	531	1,88	0,291
304,19	7,381	94,04	460	2,17	0,287
370,0	4,26	196,8	226	4,42	0,270
424,7	3,86	258	227	—	0,257
407,1	3,71	249	233,2	—	0,276

а) точно подчиняются уравнению состояния

$$pV = nRT; \quad (2-8)$$

б) их внутренняя энергия U зависит только от температуры; в) их теплоемкости C_p и C_v не зависят от температуры и давления, а их разность является величиной постоянной;

г) коэффициенты объемного расширения и изохорная расширяемость в пределах всех температур постоянны:

$$\alpha_p = \beta = \frac{1}{273,16} = 0,00366\text{K}^{-1};$$

д) они не конденсируются, т. е. остаются в газовом состоянии до температуры абсолютного нуля.

Теоретически их объем при $T=0$ К равен нулю.

2.2.1. Основные законы идеальных газов

Поведение идеальных газов или газовых смесей, которые ведут себя как идеальные газы, хотя их составляющие имеют реальные свойства, подчинено следующим основным физическим законам:

Бойля—Мариотта — изменение объема при сохраняющейся температуре обратно пропорционально изменению давления:

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{V_1}{V_2} \quad (2-9)$$

или

$$p_1V_1 = p_2V_2 = \text{const.} \quad (2-10)$$

Гей-Люссака — при постоянном давлении объем данного вещества газа является линейной функцией температуры

$$V = V_0(1 + \alpha_v t), \quad (2-11)$$

а при постоянном объеме давление данного вещества также является линейной функцией температуры

$$p = p_0(1 + \beta t), \quad (2-12)$$

где V_0 , p_0 — объем и давление газа при 0°C ; t — температура $^\circ\text{C}$.

Авогадро — одинаковые объемы газов разного состава при постоянных объеме и температуре имеют одинаковое количество молекул. 1 моль любого газа содержит одинаковое число молекул и занимает при нормальных условиях объем $22,415 \times 10^{-3} \text{ м}^3$.

Амагато — устанавливает правило аддитивности объемов по формуле

$$V = [V_1 + V_2 + \dots + V_k]_{(T, p)} = \sum V_i(T, p), \quad (2-13)$$

где V_i ($i = 1, 2, \dots, k$) объем, который бы занимала составляющая газовой смеси при давлении и температуре системы.

Дальтона — устанавливающий правило аддитивности давлений в соответствии с формулой

$$p = [p_1 + p_2 + \dots + p_k]_{(T, p)} = \sum p_i(T, p), \quad (2-14)$$

где p_i ($i = 1, 2, \dots, k$) — давление некоторой составляющей газовой смеси, если бы при данной температуре эта составляющая занимала целый объем смеси.

Законы Бойля—Мариотта и Гей-Люссака объединяются в уравнение состояния идеального газа

$$\frac{p_1V_1}{T_1} = \frac{p_2V_2}{T_2} = \text{const} = r \quad (2-15)$$

или

$$p_1V_1 = rT_1 \quad \text{и} \quad p_2V_2 = rT_2. \quad (2-16)$$

Константа r является специфической индивидуальной газовой постоянной, с введением которой уравнение состояния записывается в простом виде:

$$f(p_1V_1T) = 0,$$

а для массы газа m — в форме:

$$pV = mrT. \quad (2-17)$$

Так как газовая постоянная r зависит от удельной массы газа ρ_g , она различна для газов с разной удельной массой. По закону Авогадро следует, что удельные массы газов ρ_g пропорциональны удельным молярным массам M . Молярная масса вещества — это величина, указывающая, во сколько раз масса определенного вещества больше, чем $1/12$ часть массы изотопа углерода ^{12}C . Масса 1 м^3 газа, таким образом, является его удельной массой.

Согласно закону Авогадро

$$\frac{\rho_{g1}}{\rho_{g2}} = \frac{M_1}{M_2} \quad (2-18)$$

или

$$\frac{M_1}{\rho_{g1}} = \frac{M_2}{\rho_{g2}}, \quad (2-19)$$

откуда подстановкой $\rho_g = 1/v$, где v — удельный объем, получим

$$M_1 v_1 = M_2 v_2 = V_m = \text{const} \quad (2-20)$$

(см. раздел 2.1.2, уравнение (2-7)).

Из уравнений (2-17), (2-19) и (2-20) следует

$$M_1 r_1 = M_2 r_2 = \text{const} = R. \quad (2-21)$$

Произведение молярной массы газа и его удельной газовой постоянной для разных газов одинаково и называется универсальной (молярной) газовой постоянной с размерностью Дж (кмоль · К) и имеет в СИ следующее значение

$$R = \frac{1,01325 \cdot 10^5 \cdot 22,415}{273,16} = 8314.$$

С помощью R можно получить универсальные уравнения состояния в виде

$$pV = nRT. \quad (2-22)$$

Используя закон Дальтона и уравнение состояния, можно определить парциальные давления газовых составляющих как функции температуры, общего объема и количества молей присутствующих составляющих по уравнению

$$p_i = \frac{n_i RT}{V}. \quad (2-23a)$$

Затем с помощью закона Амагато* можно определить парциальные объемы составляющих смеси как функцию температуры, давления и количества присутствующих составляющих по формуле

$$V_1 = \frac{n_i RT}{p}. \quad (2-236)$$

Строение газовых систем из многих компонентов, как правило, определяется количеством молей n_i отдельных компонентов в системе или более четким соотношением молярных долей компонентов, которое определяется формулой

$$N_i = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^k n_j},$$

где n_i — количество молей компонента i в рассматриваемой смеси; $\sum_{j=1}^k n_j$ — количество молей всех компонентов смеси. Сумма молярных долей компонентов равна

$$\sum_{j=1}^k N_j = 1.$$

Пренебрегая исключениями из закона Авогадро, можно с достаточной точностью молярные доли интерпретировать прямо по анализу газов (см. раздел 4.4) в объемных процентах, поскольку правомерна следующая зависимость: объемные проценты компонента равны

$$i = 100 N_i = \frac{100 n_i}{\sum_{j=1}^k n_j},$$

где $\sum_{j=1}^k n_j = 100$ об. %.

2.3. РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

Современные представления о реальных газах построены на учете существования сил взаимодействия между молекулами и на использовании аппарата статистической термодинамики. Такое влияние взаимодействия частиц на термодинамические функции газов сказывается на поведении реальных газов и требует введения поправок к термодинамическим функциям, полученным для идеальных газов. В данном случае в первую оче-

* Для смеси идеальных газов законы Дальтона и Амагато эквивалентны и применимы оба. В случае реальных газов применим либо закон Дальтона, либо Амагато, но никогда оба одновременно. Сопоставление измеренных и расчетных данных показывает, что чаще применимо допущение об аддитивности объемов (закон Амагато), нежели об аддитивности давлений.

редь исправляется уравнение состояния, выражающее, например, зависимость плотности газа, давления и температуры. По такому уточненному уравнению состояния можно затем ввести поправки для оценки остальных термодинамических функций.

Корректировка проводится по-существу тремя способами: для газов малой плотности с помощью так называемых *коэффициентов сопоставления*, для газов с большей плотностью исходят из закона *соответственных состояний* или составляют полуэмпирические *уравнения состояния* [132, 153]. Если известно уравнение состояния реального газа, то с помощью основных зависимостей термодинамических взаимоотношений можно рассчитать отклонения от термодинамических функций идеального газа для данных давлений и температур.

2.3.1. Поведение чистых (однокомпонентных) газов

В газе могут возникать как одновременные взаимодействия разного количества частиц, так и ассоциации. Так как в газах с малой плотностью преобладают взаимодействия частиц, а ассоциации в заметных количествах не возникают, то уравнение состояния можно записать в следующем виде:

$$V = \frac{RT}{p} \left(1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \dots \right). \quad (2-24)$$

Зависимость (2-24) называется *вириальным разложением*, а B, C, D, \dots — второй, третий, четвертый и т. д. вириальные коэффициенты, являющиеся функцией температуры. Для газов с малой плотностью членами с третьим и более высокими вириальными коэффициентами можно пренебречь [333, 390]. Если не принять во внимание высшие члены вириального разложения, кроме первого, и заменить в правой части уравнения (2-24) V на V_{id} , где V_{id} — молярный объем идеального газа, равный

$$V_{id} = \frac{RT}{p}, \quad (2-25)$$

то получим отношение

$$V = \frac{RT}{p} + B, \quad (2-26)$$

действительное для реальных газов с малой плотностью.

Для неполярных газов способ подсчета второго и третьего вириальных коэффициентов описан в работах [147, 333].

Особенности реальных газов (в их газообразном и конденсированном состояниях) в диапазоне всех давлений и температур нельзя описать одним уравнением. Поэтому для большинства состояний опираются на эмпирические (замеренные) значения соответствующих показателей. Причем получаемые эмпирические уравнения часто не имеют физического смысла и не могут

быть исходными для дальнейших теоретических построений. И даже уравнение Ван дер Ваальса для реальных газов [94] или же выведенное из него безразмерное уравнение соответственных состояний не объясняют влияния характера притяжения и объема молекул. К наиболее точным эмпирическим уравнениям состояния относится *уравнение Битти—Бриджмена*

$$p = \frac{nRT(1-\varepsilon)}{V^2} (V+nB) - \left(\frac{n^2A}{V^2} \right), \quad (2-27)$$

где $A=A_0 \left(1 - \frac{na}{V}\right)$; $B=B_0 \left(1 - \frac{nb}{V}\right)$; $\varepsilon = \frac{nc}{VT^3}$.

Уравнение (2.27), кроме газовой константы R , имеет пять констант a , b , c , A_0 , B_0 , определенных экспериментально [21]. Их значения для газовых составляющих в подземных водах приведены в табл. 7.

Таблица 7

Значения констант уравнения Битти—Бриджмена (2-27)

Газ	$a \cdot 10^{-2}$	$b \cdot 10^{-3}$	$c \cdot 10^{-4}$	A_0	$B_0 \cdot 10^{-2}$
H ₂	-0,506	-43,59	0,0504	0,1975	2,096
He	5,984	0,0	0,0040	0,0216	1,400
N ₂	2,617	-6,91	4,20	1,3445	5,046
O ₂	2,562	4,208	4,80	1,4911	4,624
Сухой воздух	1,931	11,01	4,34	1,3012	4,611
Ar	2,328	0,0	5,99	1,2907	3,931
CH ₄	1,855	15,87	12,83	2,2769	5,587
CO	2,617	6,91	4,20	1,3445	5,046
CO ₂	7,132	72,35	66,00	5,0065	10,476

Уравнение (2-27) хорошо соответствует характеру чистых веществ в газовой фазе в широком диапазоне давлений и температур, вплоть до критических значений, с отклонениями от эмпирических данных, не превышающими доли процента. При выборе уравнения состояния следует исходить из того, для какого вещества и каких пределов давления и температур оно выведено. За пределами этих интервалов уравнение дает неверные результаты.

Данные экспериментальных исследований состояния газов помимо сложных алгебраических уравнений можно выразить графическим путем. При графической обработке результатов исследований обычно анализируют характер изменения так называемого *коэффициента сжимаемости*

$$z = \frac{pV}{nRT} \quad (2-28)$$

от давления (при различных температурах).

На рис. 2, 3, 4 приведены диаграммы сжимаемости для некоторых чистых газов, наиболее широко представленных в подземных водах (CO_2 , N_2 , CH_4). Подобные диаграммы могут быть составлены и для других пар переменных уравнения (2-28), т. е.

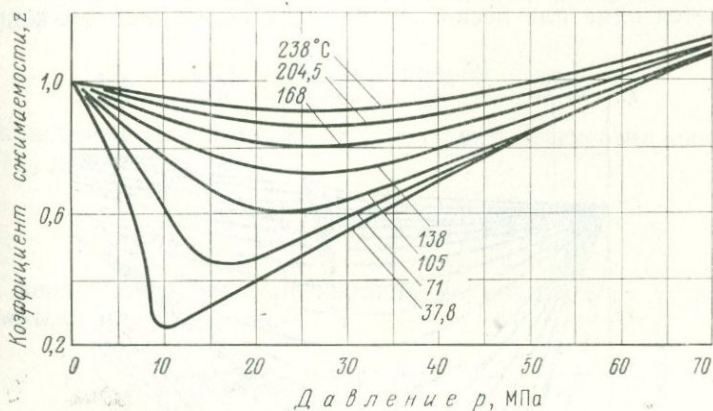


Рис. 2. Диаграмма сжимаемости CO_2 [6]

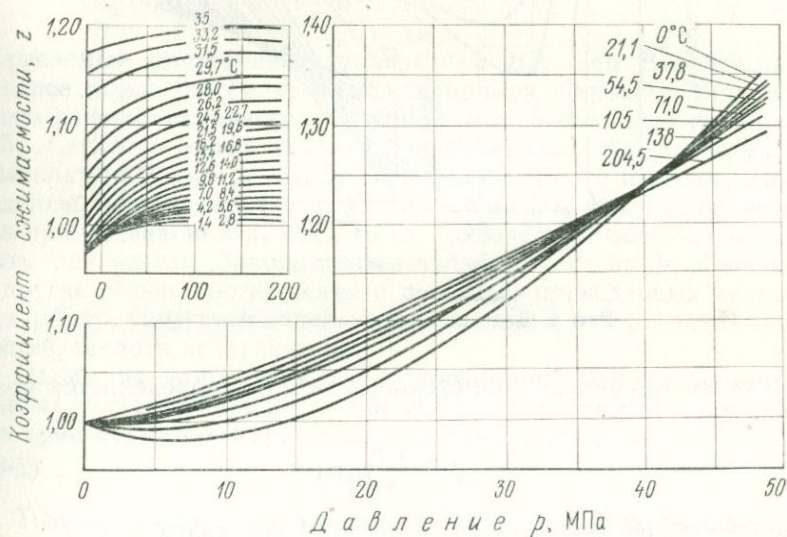


Рис. 3. Диаграмма сжимаемости метана [6]

для зависимости $T-V$, или $p-V$. При оценке особенностей состояния однокомпонентных газов используется уравнение состояния (2-22) в виде:

$$pV = znRT. \quad (2-29)$$

2.3.2. Поведение смеси газов

Экспериментальные данные о взаимосвязи переменных состояния для смеси можно обработать так же, как и для однокомпонентных газов, лишь с тем отличием, что при этом добавляется одна или несколько новых переменных, отражающих

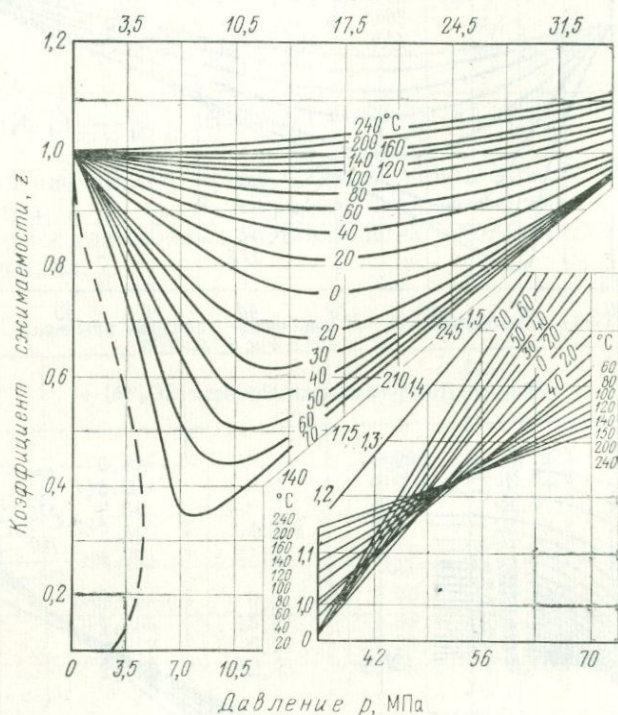


Рис. 4. Диаграмма сжимаемости азота [6]

состав. Коэффициент сжимаемости смеси z_s определяется уравнением

$$z_s = \frac{pV}{n_s RT}, \quad (2-30)$$

где n_s — общее число молей смеси при k составляющих

$$n_s = (n_1 + n_2 + \dots + n_k). \quad (2-31)$$

Для учета влияния давления, температуры и состава смеси на поведение газов принято пользоваться несколькими специальными правилами. Простейшие из них основаны на предположении об аддитивности свойств (2-13), (2-14). Более сложные используют алгебраические уравнения состояния, базирую-

щиеся на учете экспериментальных данных, например (2-27). Наибольшие отклонения при этом не превышают 0,5 %.

Для многокомпонентных смесей с одной преобладающей составляющей можно использовать наиболее простую формулу Ван дер Ваальса [94]

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(v - b) = RT, \quad (2-32)$$

где константы a , b выражены через критические значения $T_{кр}$, $p_{кр}$, $V_{кр}$ для чистых газов

$$\left(\frac{p}{p_{кр}} + 3 \frac{V_{кр}^2}{V^2}\right) \left(3 \frac{V}{V_{кр}} - 1\right) = 8 \frac{T}{T_{кр}}. \quad (2-33)$$

С введением относительных величин, называемых также *приведенными переменными*

$$p_r = \frac{p}{p_{кр}}, \quad V_r = \frac{V}{V_{кр}}, \quad T_r = \frac{T}{T_{кр}} \quad (2-34)$$

уравнение (2-33) примет вид

$$\left(p_r + \frac{3}{V_r^2}\right) (3V_r - 1) = 8T_r, \quad (2-35)$$

называемый приведенным уравнением Ван дер Ваальса. Последнее можно рассматривать как пример широкого эмпирического закона, называемого законом *соответственных состояний* [25]. Согласно этому закону, при определенной приведенной температуре T_r все реальные газы имеют общую изотерму в приведенных координатах p_r и V_r . Если сравним два или более газов при одинаковых p_r и T_r , то их приведенные объемы должны быть одинаковы. Закон соответственных состояний объясняет и другие общие соотношения с помощью приведенных величин (например, упругость паров, точки кипения и отвердевания жидкостей, теплота испарения и др.).

Одним из наиболее важных применений закона соответственных состояний является обобщенная диаграмма сжимаемости (рис. 5), которая графически выражает функцию

$$z = f(p_r, T_r).$$

Точность значений, рассчитанных с помощью обобщенных диаграмм сжимаемости, для чистых веществ в целом выше 5 %. Вместе с тем для водорода, гелия и неона было эмпирически установлено, что лучше использовать значения переменных

$$p_r = \frac{p}{p_{кр} + 8}, \quad T_r = \frac{T}{T_{кр} + 8}. \quad (2-36)$$

Обобщенная диаграмма сжимаемости позволяет также произвести расчет поведения смеси реальных газов. Так, например,

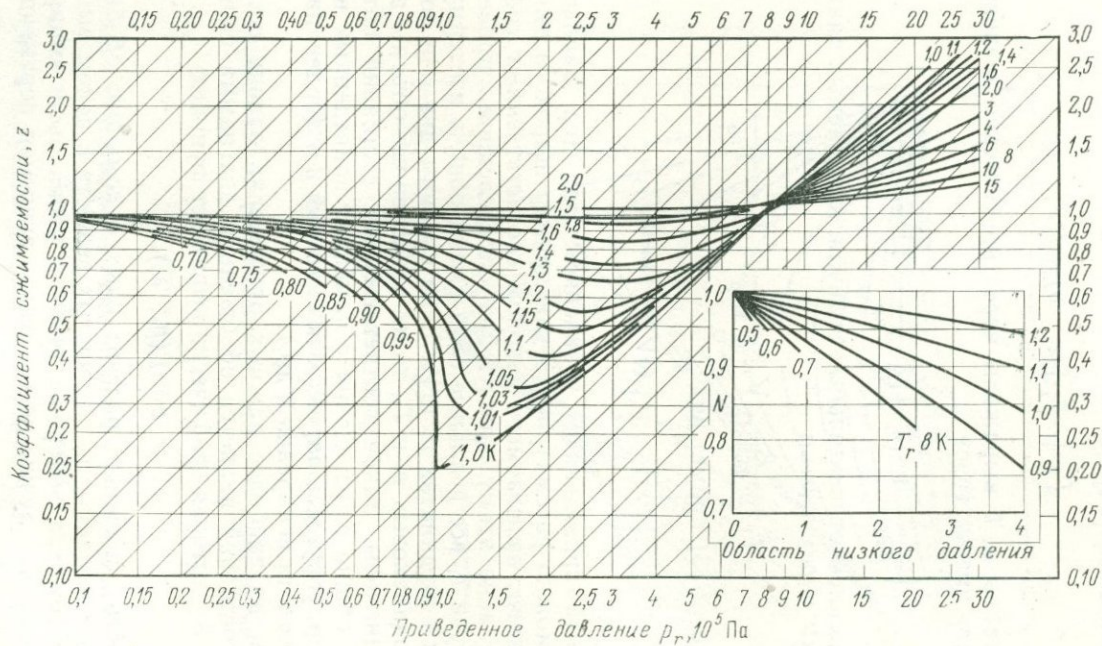


Рис. 5. Обобщенная диаграмма сжимаемости при $z=f(p_r, T_r)$ [94]

применяя правило аддитивности объемов, можно использовать уравнение (2-13). При решении практических задач лучшие результаты можно получить при использовании так называемых *псевдокритических значений*, определяемых по формулам:

$$V_{\text{пкр}} = \sum_i N_i (V_{\text{кр}})_i, \quad p_{\text{пкр}} = \sum_i N_i (p_{\text{кр}})_i, \\ T_{\text{пкр}} = \sum_i N_i (T_{\text{кр}})_i. \quad (2-37)$$

Псевдоприведенные особенности определяют отношение свойств смеси к ее псевдокритическим свойствам. Соответствующие псевдоприведенные давление и температура определяются соотношениями:

$$p_{\text{пр}} = \frac{p}{p_{\text{пкр}}}, \quad T_{\text{пр}} = \frac{T}{T_{\text{пкр}}}. \quad (2-38)$$

Коэффициент сжимаемости z для большого числа природных углеводородных газов установлен экспериментально Г. Броуном и его сотрудниками [30] (рис. 6). Приведенные графики могут существенно облегчить обработку получаемых эмпирических данных о сжимаемости газов. Коэффициент z зависит также от содержания в смеси водяных паров. Парциальное давление воды в паровой фазе равно давлению ее насыщенного пара при данной температуре. Это положение справедливо для случая, если речь идет о равновесной двухфазовой системе, где концентрация растворенных газов в жидкой фазе очень низка. Исходя из закона Дальтона (2-14), можно записать

$$N''_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p}. \quad (2-39)$$

Поправку к аналитическим данным концентрации газовых компонентов в смеси с учетом содержания водяных паров в газовой фазе системы можно осуществить по формуле

$$(N''_i)_{\text{испр}} = (1 - N''_{\text{H}_2\text{O}}) (N''_i)_{\text{анал}}, \quad (2-40)$$

где $(N''_i)_{\text{испр}}$ и $(N''_i)_{\text{анал}}$ — исправленная молярная доля компонента i в смеси, отличающейся от воды, и молярная доля этого компонента, установленная анализом.

С помощью коэффициента z можно выразить также измеряемый объем смеси реальных газов по уравнению

$$v_s = z \frac{RT}{pM}, \quad (2-41)$$

причем

$$M = \sum_i M_i N_i. \quad (2-42)$$

Сопоставление реальных газовых систем с идеальным газом можно провести с помощью термодинамической величины, называемой «летучестью», определяемой отношением (с использованием свободной энтропии):

$$(dG = RT d \ln f_i) \quad (2-43)$$

или

$$\ln \frac{f_i}{f_i^0} = \frac{\mu_i - \mu_i^0}{RT}, \quad (2-44)$$

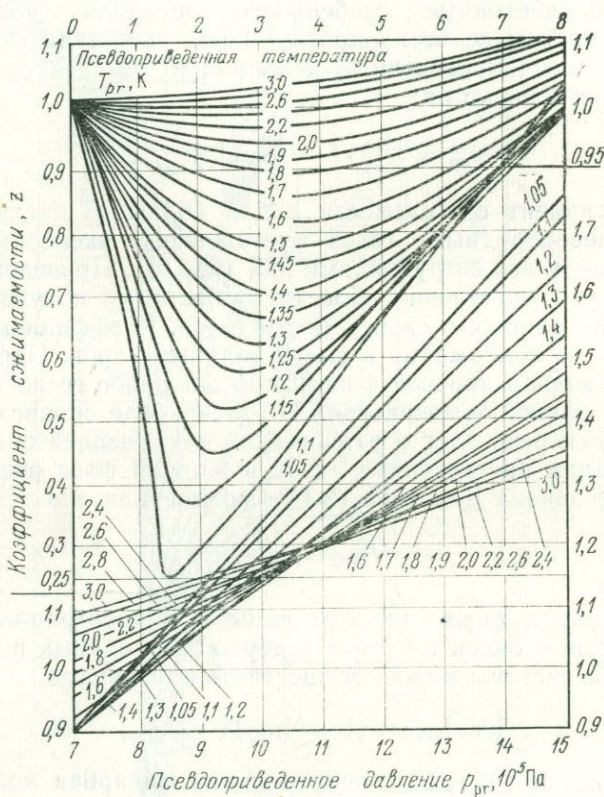


Рис. 6. Генерализованная диаграмма сжимаемости при $z = f(p_{pr}, T_{pr})$ [6]

где f_i^0 — стандартная летучесть, поскольку свободная парциальная молярная энтропия газовой составляющей тождественна химическому потенциалу μ_i (см. раздел 2.4.2).

Летучесть идеального газа равна его парциальному давлению

$$f_i^{id} = p_i. \quad (2-45)$$

Так как реальные газы при гидростатическом давлении по своим свойствам ближе к идеальным, то уравнение (2-45) можно представить в виде

$$\lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{f_i}{p} \right) = 1. \quad (2-46)$$

При весьма высоких давлениях летучесть как физический процесс отсутствует, и парциальное давление стабильно. В связи с этим летучесть можно рассматривать как исправленное давление. В гетерогенной системе, которая находится в термодинамическом равновесии (см. раздел 2.4), летучесть любого компонента одинакова во всех фазах. Зависимость летучести от давления, температуры и состава рассмотрена в работе [94] и приведена на рис. 7.

Летучесть можно выразить с помощью коэффициента, определяемого отношениями

$$v_i = \frac{f_i}{p_i} \quad (2-47)$$

$$\ln v_i = \ln \frac{RT}{pV} + \int_v^{\infty} \left(\frac{p}{RT} - \frac{1}{V} \right) dV. \quad (2-48)$$

Для быстрого подсчета коэффициента летучести, а следовательно, и летучести газов при разных давлениях и температурах, Б. Гамсон и К. Уотсон [77] составили обобщающую диаграмму летучести (рис. 8). Точность определения при этом одинакова с точностью расчета поведения газов по диаграмме сжимаемости (см. рис. 5).

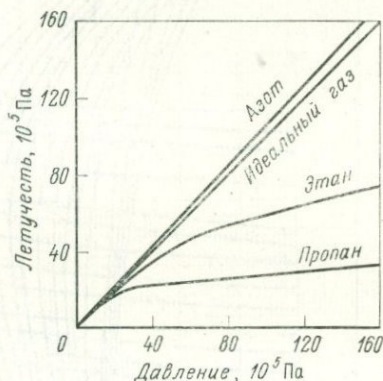


Рис. 7. Сравнение летучести азота, этана и пропана с давлением идеального газа [328]

2.3.3. Плотность газов и их смесей

Плотность газов в соответствии с уравнениями (2-19) и (2-20) прямо пропорциональна массе моля, или косвенно — их удельному объему v_i . Поэтому она существенно зависит от давления и температуры. Плотность газов при нормальных условиях приведена в табл. 6, а зависимость плотности метана от давления и температуры — на рис. 9.

Критическая плотность газа $\rho_{кр}$ для соответствующих критических давлений и температур приведена в табл. 6. Плотность смеси можно рассчитать согласно (2-13), используя закон соответственных состояний [25].

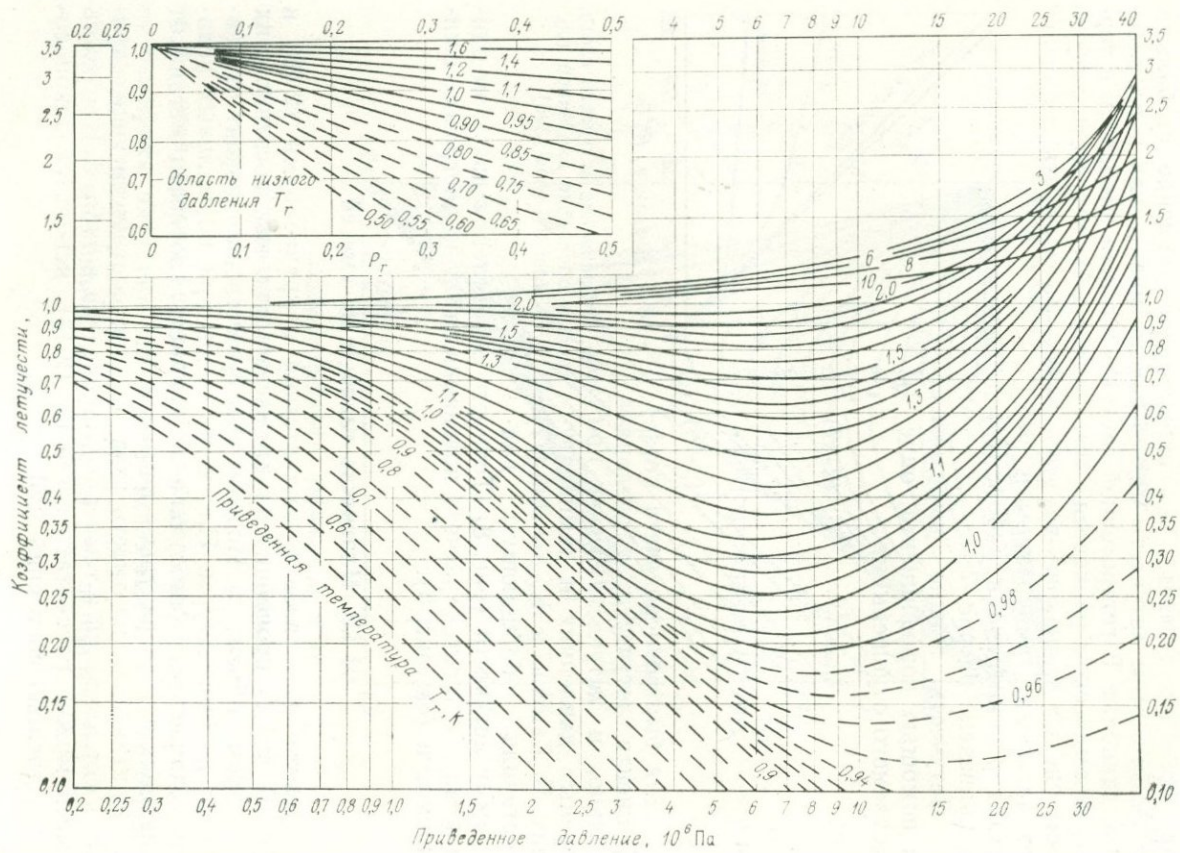


Рис. 8. Генерализованная диаграмма лётучести [77]

В практике, однако, встречаются гомогенные смеси газов и водяных паров (см. раздел 2.3.5). Вода в фазе пара повышает плотность газов (например, углеводородных) и таким образом они становятся тяжелее воздуха (см. раздел 5.6).

2.3.4. Факторы перемещения газов и их смесей

Коэффициент сдвиговой вязкости газов выражается отношением

$$\eta = 0,461 \rho_g \bar{S}_v \sqrt{(\bar{\omega})^2}, \quad (2-49)$$

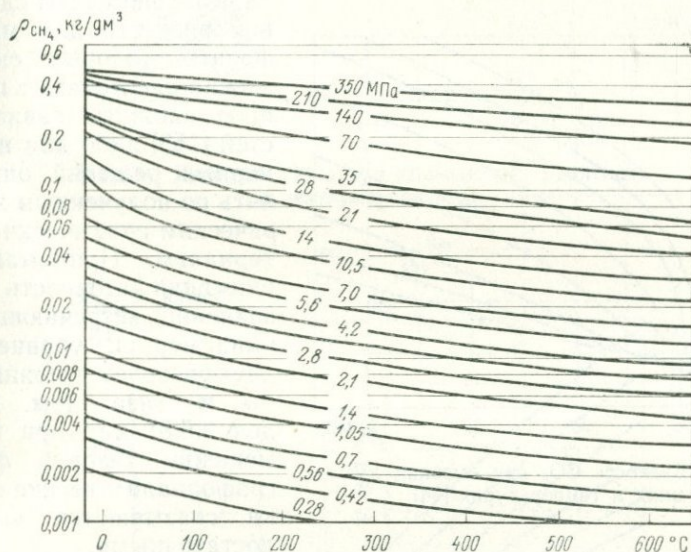


Рис. 9. Плотность метана при повышенных давлениях и температурах [30]

где \bar{S}_v — средняя свободная траектория молекул; $(\bar{\omega})^2$ — среднеквадратичная скорость [97].

Вязкость газа ρ_g прямо пропорциональна, а средняя свободная траектория молекул обратно пропорциональна числу молекул в единице объема. Произведение $\rho_g \bar{S}_v$, таким образом, не зависит от числа молекул, а поэтому коэффициент вязкости не зависит от давления газа. Однако он возрастает с температурой, поскольку вязкость зависит непосредственно от скорости молекул, возрастая со второй степенью абсолютной

температуры. В действительности это явление более сложно и его можно выразить уравнением

$$\eta = \frac{B \sqrt{T}}{1 + C/T},$$

где B и C — положительные константы, характерные для данного газа.

Одновременно эмпирически было установлено, что при низких давлениях вязкость не зависит от давления, но при высоких давлениях она существенно увеличивается. Вязкость чистых паров при различных давлениях и температурах приведена на рис. 10—12.

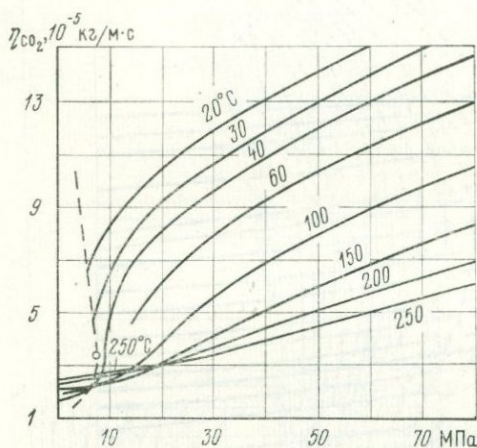


Рис. 10. Вязкость CO_2 при высоких давлениях и температурах [84]

Коэффициенты сдвиговой вязкости для многофазных газовых систем можно рассчитать с помощью сложных зависимостей [153] либо для инженерных решений определять по полученным эмпирическим графическим материалам. Принимая во внимание неточность ряда значений, встречающихся, например, в уравнениях двухфазового течения воды и газа (см. раздел 3.5.8) или при перемещении газовой фазы, графоаналитические оценки сказываются вполне достаточными.

Коэффициенты диффузии газов. Для однокомпонентной системы было принято понятие коэффициент самодиффузии, который на практике используется для смеси изотопов и газов с изометрическим расположением молекул. Для многокомпонентных смесей целесообразно использовать коэффициенты диффузии i для газа j в бинарной смеси (табл. 8), а также для газа j в многокомпонентной смеси D_{ijg} , и термодиффузии $D_i(T)$.

Методы расчета коэффициентов диффузии бинарных и многокомпонентных смесей описаны в работах [97, 153]. Более подробно диффузия рассмотрена в разделе 2.5.5.

Теплопроводность Λ определяется отношением теплового потока Φ , проходящего через данную площадь, к разности температур $\Delta\theta$ в данном теле

$$\Lambda = \frac{\Phi}{\vartheta_1 - \vartheta_2}, \quad \text{Вт/(м} \cdot \text{К)}. \quad (2-50)$$

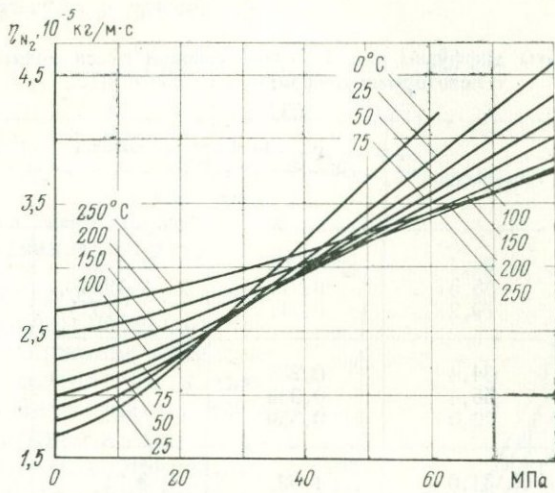


Рис. 11. Вязкость азота при повышенных давлениях и температурах [84]

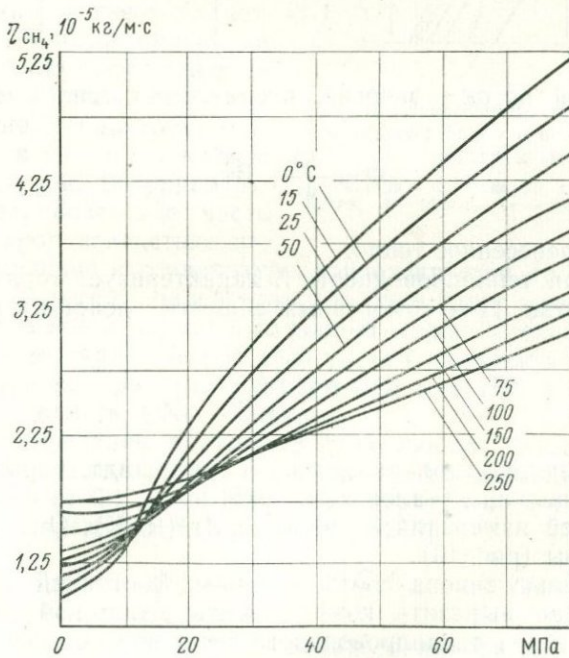


Рис. 12. Вязкость метана при повышенных давлениях и температурах [84]

Коэффициенты диффузии для бинарной газовой смеси водяных паров с некоторыми неполярными газами [372]

Смесь	Температура, °C	Коэффициент диффузии, $10^{-4} \cdot \text{м}^2/\text{с}$		
		эмпирический		рассчитанный
$\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$	34,4	0,202	0,174	0,183
	55,5	0,211	0,192	0,208
	79,2	0,241	0,215	0,239
$\text{H}_2\text{O} - \text{N}_2$	34,4	0,256	—	0,255
	55,4	0,303	—	0,289
	79,0	0,359	—	0,329
$\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2$	34,0	1,02	0,91	0,95
	55,5	1,12	0,99	1,07
	79,2	1,20	1,10	1,21
$\text{H}_2\text{O} - \text{He}$	34,0	0,90	—	0,95
		1,01	—	1,07
		1,12	—	1,21

Тепловой поток — энергия, переносимая теплом в единицу времени.

$$\Phi = \frac{dQ}{dt}, \text{ Вт},$$

где Q — перенесенное тепло.

Удельная теплопроводность λ характеризует тепловые свойства вещества. Для гомогенных веществ действительно отношение

$$\lambda = \frac{\Delta h}{S}, \quad (2-51)$$

где h — толщина слоя вещества; S — площадь, перпендикулярная к направлению теплового потока.

Единицей измерения λ является Вт/(м·К). Она зависит от температуры (рис. 13).

С помощью закона соответственных состояний (см. раздел 2.3.2) можно выразить коэффициенты сдвиговой вязкости η , диффузии D_{ij} и теплопроводности неполярных газов высокой плотности (при высоких давлениях и температуре). Коэффициенты переноса являются функцией приведенных температуры и объема. Ввиду сложности определения критического объема со-

ответствующие зависимости были установлены через критические температуры и давления

$$\eta_r(p_r, T_r) = \eta M^{-1/2} p_{кр}^{-2/3} T_{кр}^{1/6}, \quad (2-52)$$

$$D_r(p_r, T_r) = D M^{1/2} p_{кр}^{1/3} T_{кр}^{-5/6}, \quad (2-53)$$

$$\lambda_r(p_r, T_r) = \lambda M^{1/2} p_{кр}^{-2/3} T_{кр}^{1/6}. \quad (2-54)$$

2.3.5. Влажность газов и образование гидратов

Газы в природных условиях всегда насыщены водяными парами. Их содержание является функцией температуры и давления, солёности водного раствора и плотности (или состава) газа. Для природных углеводородных газов был составлен эмпирический график (рис. 14).

С увеличением молярной массы газа и минерализации воды влажность газов падает. Поправочный коэффициент на минерализацию C_s применяется только при дегазации воды (в скважине, сепараторе), где газ находится в контакте с растворителем. В транспортном трубопроводе, где часть водяных паров вследствие изменений давления и температуры конденсируется, газ находится в контакте только с конденсатом (по существу, с чистой водой), поэтому поправкой на минерализацию можно пренебречь.

Влияние молярной массы газа на его влажность возрастает с температурой. При этом наличие CO_2 или H_2S в газе повышает его влажность, а N_2 — снижает.

Для установления влажности газа любой плотности (состава) можно использовать уравнения, действительные в пределах давлений от 0,1 до 70 МПа и температур от -40 до 230 °С при ошибке определения не более 4 % [294].

$$W_s = \left(\frac{A}{p_g} + B \right) C_p C_s, \quad (2-55)$$

где W_s — влажность газа на контакте с минерализованной водой, $кг \cdot м^{-3}$, p_g — давление газа, 10^5 Па; C_p , C_s — поправочные коэффициенты на плотность газа ρ (или его молярную массу)

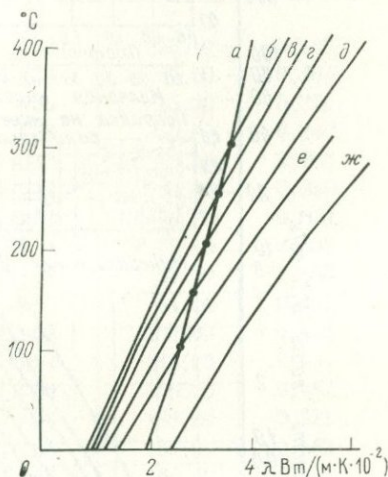


Рис. 13. Зависимость теплопроводности углеводородов и воздуха от температуры [161]

а — воздух; б — гексан; в — пентан; г — бутан; д — пропан; е — этан; ж — метан

и минерализацию; A , B — поправочные коэффициенты, где A — влажность идеального газа, B — коэффициент, зависящий от состава газа (табл. 9).

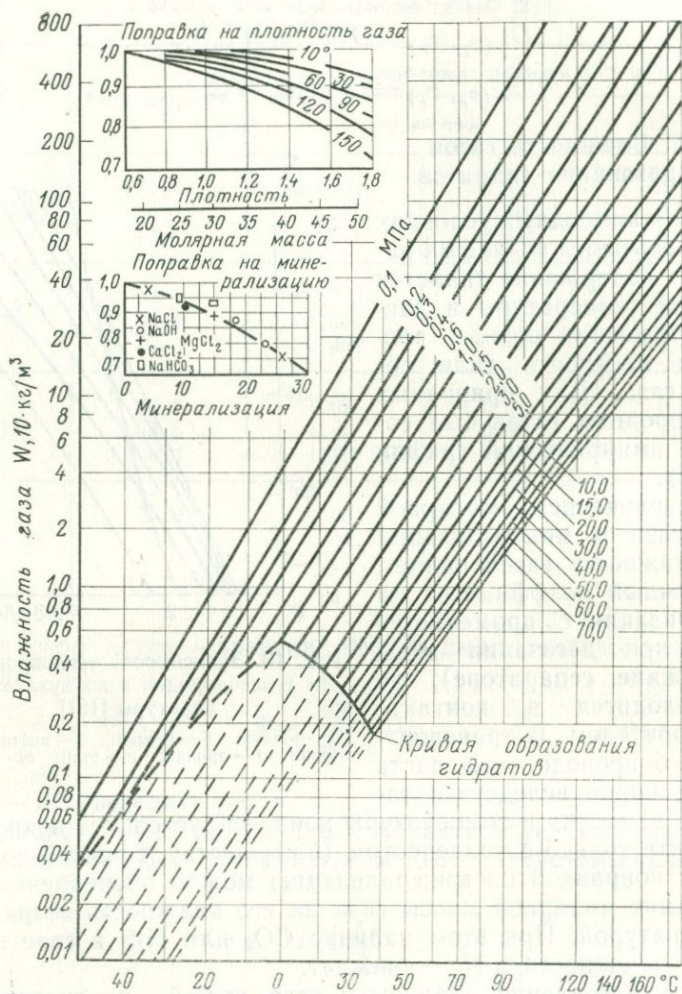


Рис. 14. Зависимость влажности природных газов от температуры и давления, с поправкой на плотность газа и минерализацию воды [293]

При определенных условиях гомогенные смеси газов с водяными парами, а также гетерогенные смеси водяных паров с дисперсной водой в газах могут образовывать кристаллические агрегаты, определяемые как кристаллические структуры — так называемые гидраты газов. Возникновение последних, как

Коэффициенты уравнения (2-55) для расчета влажности природных газов [293]

Температура °C	A	B	Температура °C	A	B
-40	0,1451	0,003 47	+32	36,10	0,1895
-38	0,1780	0,004 02	+34	40,50	0,207
-36	0,2189	0,004 65	+36	45,20	0,224
-34	0,2670	0,005 38	+38	50,80	0,242
-32	0,3235	0,006 23	+40	56,25	0,263
-30	0,3930	0,007 10	+42	62,70	0,285
-28	0,4715	0,008 06	+44	69,25	0,310
-26	0,5660	0,009 21	+46	76,70	0,335
-24	0,6775	0,010 32	+48	85,29	0,363
-22	0,8090	0,011 68	+50	94,00	0,391
-20	0,9600	0,013 40	+52	103,00	0,422
-18	1,1440	0,015 10	+54	114,00	0,454
-16	1,350	0,017 05	+56	126,00	0,487
-14	1,590	0,019 27	+58	138,00	0,521
-12	1,868	0,021 155	+60	152,00	0,562
-10	2,188	0,022 90	+62	166,50	0,599
-8	2,550	0,027 1	+64	183,30	0,645
-6	2,990	0,303 5	+66	200,50	0,691
-4	3,480	0,033 80	+68	219,00	0,741
-2	4,030	0,037 70	+70	238,50	0,793
0	4,670	0,041 80	+72	260,00	0,841
+2	5,400	0,046 40	+74	283,00	0,902
+4	6,225	0,051 5	+76	306,00	0,963
+6	7,150	0,057 1	+78	335,00	1,023
+8	8,200	0,063 0	+80	363,00	1,083
+10	9,390	0,069 6	+82	394,00	1,148
+12	10,720	0,767	+84	427,00	1,205
+14	12,390	0,085 5	+86	462,00	1,250
+16	13,940	0,093 0	+88	501,00	1,290
+18	15,750	0,102 0	+90	537,50	1,327
+20	17,870	0,112 0	+92	582,50	1,327
+22	20,150	0,122 7	+94	624,00	1,405
+24	22,80	0,134 3	+96	672,0	1,445
+26	25,50	0,145 3	+98	725,0	1,487
+28	28,70	0,159 5	+100	776,0	1,530
+30	32,30	0,174 0	+110	1093,0	2,620

правило, происходит при низких температурах. Для каждого газа эмпирически была установлена критическая температура, выше которой не происходит образования гидратов при любом давлении (рис. 15). Так, например, она равна, °С: для CO_2 10; для этана 14,5; для H_2S 30 [293].

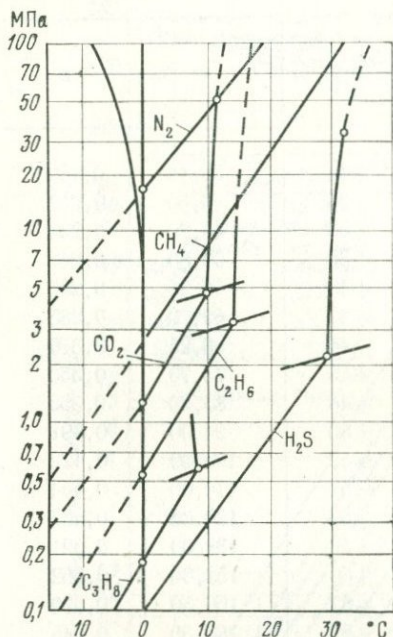


Рис. 15. Критические условия образования гидратов чистых газов [293]

В зависимости от конкретных условий в системе могут сосуществовать газ, водяной пар и гидрат газа или газ, водяной пар конденсат и гидрат газа, а иногда и лед. При благоприятных условиях могут существовать гидраты газов как в порах пород (месторождения гидратов, особенно в районах вечной мерзлоты), так и на дне моря (аккумуляция гидратов). В форме гидратов целесообразно складирование многих природных газов.

2.3.6. Взрываемость газов и их смесей

Из газов, растворенных в подземных водах, наиболее взрывоопасным считается метан. Присутствие других углеводородов (этан, высшие алкалоиды и др.) всегда связано с высокой концентрацией метана и газов битумного происхождения, а поэтому в общем объеме газов их значение ничтожно (их можно считать в объеме CH_4). Присутствие в газах высоких (горючих) концентраций сероводорода опасно прежде всего своей токсичностью, хотя они уже на расстоянии проявляются интенсивным запахом и таким образом предупреждают о взрывоопасности.

На взрываемость метана в смеси с воздухом (так же как и других присутствующих горючих составляющих H_2S , H_2 , CO) оказывает влияние также концентрация некоторых газов (прежде всего CO_2 и N_2).

Взрываемость метана и его смесей изучали А. Хагес и В. Рейболд [102], в ЧССР — Ф. Отасек и М. Байер [338]. Условия взрываемости смеси метана с воздухом и негорючими газами (N_2 , CO_2) можно легко определить с помощью бинарной диаграммы (рис. 16). Граничные условия взрываемости некоторых других горючих газов в смеси с воздухом приведены в табл. 10.

Взрываемость метана характеризуется так называемым взрывным числом [338], которое для нижней и верхней границ взрываемости дано как отношение количества кислорода в воздухе к единице объема метана. При нижней границе взрываемости (5,3% CH_4) смесь метан—воздух содержит 94,7%

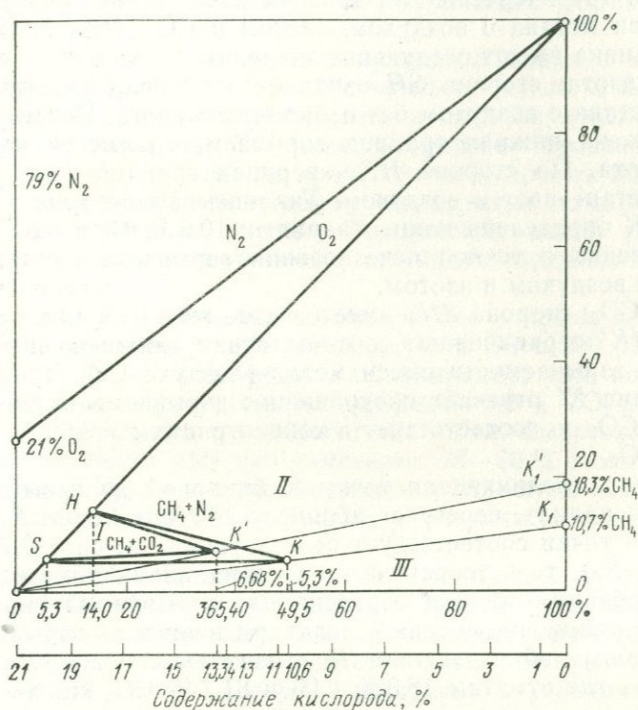


Рис. 16. Бинарная диаграмма для определения взрываемости смеси газов [338]

Таблица 10

Интервалы концентрации взрываемой смеси в воздухе, теплота сгорания и теплотворность некоторых газов [338]

Газ	Граничные условия взрываемости, %		Теплота сгорания, 10^7 Дж/м ³	Теплотворность, 10^7 Дж/м ³
	нижние	верхние		
CH_4	5,3	14,0	3,983	3,577
C_2H_6	3,2	12,5	4,740	6,431
H_2	4,1	74,0	1,276	1,075
CO	12,5	74,0	1,264	1,264
H_2S	4,3	46,0	2,569	2,368

воздуха, в котором 19,887 % приходится на кислород. На 1 объем метана, таким образом, приходится $19,887 : 5,3 = 3,752$ объема кислорода, что равно взрывному числу V_s . Для верхней границы взрывное число V_h будет равно $(100 - 14,00 \cdot 0,21) / 14,00 = 1,29$ объема кислорода на 1 объем метана. На бинарной диаграмме (см. рис. 16) очерчены так называемые *треугольники взрыва* для смеси метана с воздухом, азотом и CO_2 . Отдельные точки треугольника имеют следующие значения.

Для азота: сторона SH означает интервал взрываемости смеси метана с воздухом без избыточного азота. По стороне SK расположена нижняя граница взрываемости смесей под влиянием азота. По стороне HK — верхняя граница взрываемости смеси метан—азот с воздухом. Так называемая *точка слияния границ* K определена концентрациями 10,6 % O_2 и 5,3 % CH_4 и тождественна с точкой исчезновения взрываемости для смеси метана с воздухом и азотом.

Для CO_2 : сторона SH имеет такое же значение, стороны SK' и HK' ограничивают соответственно нижнюю и верхнюю границы взрываемости смеси метан—воздух— CO_2 . Точка слияния границ K' отвечает прекращению взрываемости смеси воздуха и CO_2 и соответствует концентрациям 6,68 % CH_4 и 13,34 % O_2 .

Прямая, соединяющая точку K бинарной диаграммы с началом координат, пересечет абсциссу 100 % в точке K_1 . Ордината этой точки соответствует безвоздушной смеси (10,7 % CH_4 и 89,3 % N_2), т. е. теоретически минимальному количеству метана, необходимому для образования взрываемой смеси. При таком соотношении метана с воздухом возможен взрыв*. Соединив подобным образом точку K_1 с началом координат, получим точку K'_1 , где отметим 18,3 % CH_4 и 81,7 % CO_2 как теоретическую границу образования взрываемой смеси с воздухом. Подобным способом с помощью взрывных чисел можно подсчитать границы взрываемости смеси метана, воздуха, азота и CO_2 или же смеси других газов, приведенных в табл. 10. О значении установления границ образования взрывоопасных смесей для безопасности эксплуатации газонасыщенных вод см. разд. 5.6.

2.3.7. Токсичность газов и их смесей

Из газов, которые обычно встречаются в водах, в действительности токсичны только H_2S и CO . Чистые газы, за исключением сероводорода, не имеют цвета и запаха. Поэтому распознать другие газы с помощью органов чувств трудно.

Сероводород уже при концентрации $< 0,01$ % в смеси с воздухом можно различить по запаху тухлых яиц. Признаки отравления у человека появляются в случае его содержания в ат-

мосфере до 0,05 %. Концентрация сероводорода 0,1 % может вызывать смерть в течение 30 мин.

При вдыхании сероводорода в крови образуется сульфогемоглобин. Вдыхание концентрированного H_2S вызывает головные боли, кашель, рвоту, иногда сопровождаемые шумными проявлениями экзальтации. В некоторых случаях смерть наступает очень быстро (так называемая апоплексическая форма отравления).

Оксид углерода встречается в природных газах в концентрациях с точки зрения токсичности незначительных. В исключительных случаях могут образовываться высокие концентрации в рудничных водах, где CO имеет вторичное происхождение (в результате окислительных процессов на контакте обводненной и насыщенной воздухом пород или скрытых пожаров в отработанных угольных слоях). Присутствие окиси углерода в гидротермальных эксгалатах действующих вулканов заметно не проявляется.

Отравление CO вызывает возникновение в крови карбоксигемоглобина, поскольку гемоглобин имеет к CO в 200 раз большее сродство чем к кислороду. Так, например, уже после 1 ч пребывания в атмосфере, содержащей около 0,2 % CO, половина гемоглобина переходит в карбоксигемоглобин. Смертельные отравления наступают уже при изменении 20—30 % гемоглобина. Они сопровождаются головными болями, вялостью, потерей самообладания. Смерть наступает в результате внутреннего удушья.

Углекислый газ не является ядовитым, однако он препятствует окислению крови, может вызвать смерть из-за недостатка кислорода. Отравление сопровождается поражением центральной нервной системы и заканчивается параличом дыхательной и двигательной систем. Смерть наступает в условиях, когда в атмосфере содержится 20 % CO_2 , опасные концентрации, однако, возникают уже при 1—3 % (при содержании CO_2 в атмосфере от 5 до 7 % гасится пламя). При небольших концентрациях (около 1 %) CO_2 вызывает головные боли, головокружение и тошноту.

Метан и его гомологи также не ядовиты и лишь снижают содержание кислорода в воздухе и делают его непригодным для дыхания. При высоких концентрациях смеси метана и его гомологов вызывают слабое наркотическое действие, зависящее от содержания этана и высших углеводородов. Затруднения в дыхании наступают при содержании CH_4 в воздухе около 20 %, когда содержание кислорода снижается до 16,8 %. Признаки отравления появляются при снижении содержания кислорода до 13 %, когда концентрация метана превышает 38 %.

2.4. СИСТЕМА «ГАЗ—ВОДА»

2.4.1. Активность и коэффициент активности

Летучесть, определяемая отношением (2-44), рассматривалась только для газовой фазы (газов и их смесей). В термодинамике, однако, приходится иметь дело также с летучестью жидкой и твердой фаз, включая их растворы. Их летучесть равна летучести паров, с которыми жидкость или твердое вещество находится в равновесии. Так как летучесть, особенно для твердых веществ, при нормальных температуре и давлении незаметна, то для систем, содержащих конденсированную фазу, а также для системы «жидкость—твердое вещество» выведена зависимость, определяющая отклонение от идеального состояния. Она называется *активностью* или *термодинамической концентрацией* и определяется отношением

$$a_i = \left(\frac{f_i}{f_i^0} \right)_T. \quad (2-56)$$

Числовое значение активности зависит от выбора стандартного состояния и типа системы (табл. 11). Если, например, выбрано стандартное состояние чистого вещества при давлении системы, то активность газовых компонентов a_i равна их коэффициенту летучести v_i . Если это относится ко всем компонентам данной системы

$$v_i = 1, \quad (2-57)$$

то речь идет об идеальной смеси реальных компонентов.

Таблица 11

Используемые стандартные состояния

Газовая фаза	Жидкая фаза
<ol style="list-style-type: none"> 1. Чистое вещество в состоянии идеального газа при температуре и давлении системы 2. Чистое вещество в состоянии идеального газа при температуре системы и при нормальном давлении 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Чистое вещество при температуре и давлении системы 2. Чистое вещество при температуре системы и при нормальном давлении 3. Чистое вещество при температуре системы и давлении насыщенных паров жидкости 4. Вещество при данной концентрации и давлении и при температуре системы

Примечание. В случае жидкой фазы необходимо помимо стандартного состояния выделять так называемую конвенцию нормализации, при которой $\gamma=1$. Для первых трех случаев она может быть при $\gamma=N=1$ или $\gamma=1$, когда $N \rightarrow \infty$. Для четвертого случая применима другая конвенция.

Для жидких систем активность обычно характеризуется молярной долей соответствующего компонента N_i в системе

$$a_i = \gamma_i N_i, \quad (2-58)$$

где γ_i — коэффициент активности компонента i , зависящий от давления, температуры и состава системы.

Стандартные состояния определены таким образом, чтобы расчеты по ним были наиболее удобны. Для газов стандартное состояние целесообразно оценивать при летучести 0,101 325 МПа. В этом случае

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0} = \frac{f_i}{1} = f_i \quad (2-59)$$

и активность газа равна его летучести.

При выводе активности растворенных веществ необходимо видеть разницу между активностью электролитов и неэлектролитов. В природных водах обычного типа с низкими парциальными давлениями растворенных газов ($\sum p_i \leq 0,1$ МПа) большее значение имеют электролиты. Эти системы подробно описаны Т. Пачесом [340]. Для систем «газ—вода», имеющих высокие парциальные давления растворенных газов (особенно CO_2 , H_2S и их смеси с некоторыми составляющими), при термодинамических расчетах фазового равновесия прежде всего используется активность газов.

2.4.2. Фазовое равновесие в системе «газ—вода»

Для системы «газ—жидкость» при оценке фазовых равновесий базируются на следующих основных законах.

Генри — при низких давлениях абсорбированное количество газов в единице количества жидкости пропорционально давлению газа

$$m_i = H_i p_i, \quad (2-60)$$

где m_i — концентрация газа в растворе, выраженная в единицах плотности; H_i — константа пропорциональности Генри.

Раолта — относительное снижение давления паров над раствором при постоянной температуре равно молярной доле растворенного вещества (концентрация раствора)

$$\frac{p^0 - p''}{p^0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = N_2, \quad (2-61)$$

где p^0 , p'' — упругость паров чистого растворителя и паров раствора; n_1 , n_2 — число молей растворителя и растворенного вещества в системе; N_2 — молярная доля растворенного вещества.

Растворитель принято обозначать индексом 1, а растворенное вещество — индексами 2, 3 ... и т. д.

Состав растворов в термодинамике обычно дается в мольных долях (см. раздел 2.2.1) или в молярности. Молярность составляющей i (m_i) определяется числом молей компонента i , которые приходятся на 1000 г растворителя

$$m_i = \frac{n_i}{g_i} \cdot 1000,$$

где g_i — количество растворителя, г.

Молярная доля и молярность не зависят от температуры и давления системы.

Обычными условиями фазового равновесия между газовой и жидкой фазами химически нереагирующей системы из n компонентов, на которую из внешних сил действуют только давление и в которой не проявляются влияния поверхностного натяжения, являются одинаковость давлений и температур отдельных фаз, а также равенство химических потенциалов всех компонентов в каждой из фаз системы:

$$T' = T'' = T''', \quad p' = p'' = p'''; \quad (2-62)$$

$$\mu'_1 = \mu'_2, \quad \mu'_2 = \mu'_2, \quad \dots, \quad \mu'_k = \mu'_k. \quad (2-63)$$

Термодинамическая функция — химический потенциал данного компонента i в определенной фазе (газовой μ''_i , жидкой μ'_i) при условии постоянной температуры зависит от давления и состава фазы. Уравнения (2-62) и (2-63) можно применять в разных формах, зависящих от используемых величин. В системе «природные газы—природная вода» обычно используются два способа выражения — с применением коэффициента Генри или равновесных констант компонентов в бинарной системе «вода—индивидуальный газ» (2-73).

Абсолютные значения химических потенциалов компонентов в системе неизвестны. При расчетах мы можем оперировать только разностью химических потенциалов компонентов при данном состоянии, а также при некотором избранном стандартном состоянии. При расчетах для газовой фазы в качестве стандартного состояния упомянутого компонента используется форма идеального газа при данной температуре и единице давления (см. табл. 11). Разность химических потенциалов компонента в каком-либо состоянии и выбранном стандартном состоянии можно выразить с помощью летучести компонента i в газовой фазе f_i , как

$$\mu''_i(p, T, N_1 \dots N_R) - \mu''_{i, \text{id}} = RT \ln \left(\frac{f_i}{f_{i, \text{id}}} \right). \quad (2-64)$$

Так как фазовое равновесие характеризуется k уравнениями (2-64), то для всех компонентов i , включая воду, должно быть определено соответствующее равенство типа (2-64).

Для малорастворимых газов используется условие, когда $\gamma' = 1$ при $N \rightarrow 0$, т. е. растворенный компонент рассматривается в стадии бесконечного разбавления, экстраполированного к молярной доле $N_i'' = 1$. Разность химических потенциалов i -го компонента при данном и стандартном состояниях даны при этом в виде

$$\mu_i'' = \mu_i'^{\text{std}} = RT \ln (\gamma_i' N_i'), \quad (2-65)$$

где коэффициент активности γ_i' отнесен к приведенной выше конвенции нормализации.

Подстановкой выражений (2-64) и (2-65) в одно из уравнений (2-63) получим уравнение, используемое для расчетов фазового равновесия, поскольку оно содержит величины, полученные экспериментально или путем расчета:

$$RT \left(\ln \frac{f_i''}{N_i'} \right) = RT \ln H_{i(p, T)} + RT \ln \gamma_i', \quad (2-66)$$

где $H_{i(p, T)}$ — коэффициент Генри при давлении p .

Разность между стандартными химическими потенциалами определяется с помощью выражения $RT \ln (H_i/\gamma_i')$. Если давление в системе низкое и газы малорастворимы, то молярная доля i -го компонента газовой смеси в жидкой фазе N_i' определяется уравнением

$$N_i' = N_i'' \frac{p}{H_{i(T)}}, \quad (2-67)$$

где $H_{i(T)}$ — коэффициент Генри, зависящий только от температуры согласно уравнению (2-60). Его значения для некоторых составляющих природных газов и воды приведены в работах [282, 349], откуда и заимствованы для табл. 12. Крайняя относительная погрешность приведенных значений не превышает 10 %.

Зависимость коэффициента Генри от давления [270] можно определить из уравнения

$$RT \ln H_{i(p, T)} = RT \ln H_{i(p_1^0, T)} + \int_{p_1^0}^p \bar{v}_i' dp. \quad (2-68)$$

Естественно, что минимальное давление, при котором можно растворить компоненты i в жидкости (воде), не может быть меньше, чем упругость пара растворителя p_1^0 (где $i = 1$ обозначает воду). Величина \bar{v}_i' — парциальный молярный объем

Значения коэффициентов Генри для растворимости некоторых газов, МПА

Газ	Температура, С°			
	0	10	20	30
Водород	5,879·10 ³	6,439·10 ³	6,919·10 ³	7,413·10 ³
Азот	5,359·10 ³	6,773·10 ³	8,146·10 ³	9,332·10 ³
Кислород	2,573·10 ³	3,306·10 ³	4,066·10 ³	4,813·10 ³
Сероводород	27,197	37,196	48,93	61,73
Окись углерода	3,559·10 ³	4,479·10 ³	5,426·10 ³	6,279·10 ³
Углекислый газ	73,73	105,32	1,439·10 ²	1,88·10 ²
Метан	2,266·10 ³	3,013·10 ³	3,813·10 ³	4,546·10 ³
Этан	1,276·10 ³	1,920·10 ³	2,666·10 ³	3,466·10 ³

Продолжение табл. 12

Газ	Температура, С°			
	40	50	70	100
Водород	7,613·10 ³	7,746·10 ³	7,709·10 ³	7,546·10 ³
Азот	10,53·10 ³	11,45·10 ³	12,65·10 ³	12,76·10 ³
Кислород	5,426·10 ³	5,959·10 ³	6,719·10 ³	7,373·10 ³
Сероводород	75,46	89,59	1,205·10 ³	1,560·10 ³
Окись углерода	7,053·10 ³	7,706·10 ³	8,559·10 ³	8,572·10 ³
Углекислый газ	2,36·10 ²	2,866·10 ²		
Метан	5,266·10 ³	5,853·10 ³	6,746·10 ³	7,106·10 ³
Этан	4,293·10 ³	5,066·10 ³	6,306·10 ³	7,013·10 ³

компоненты i . Обычно он выражается отношением приращений объема раствора к числу молей компоненты i в растворе.

$$\bar{v}_i = \left(\frac{\partial V'}{\partial n_i} \right)_{(p, T, N'_j \neq i)} \quad (2-69)$$

Для расчета фазового равновесия в системе «природный газ—вода» можно по рекомендации А. Намиота [326] использовать уравнение, отражающее условия фазового равновесия с помощью коэффициента Генри при давлении паров растворителя (вода) в виде

$$RT \ln \left(\frac{N_i''}{N_i'} \right) = RT \ln K_i = RT \ln H_i(p_1^0, T) + \int_{p_1^0}^p \bar{v}_i dp + RT \ln \left(\frac{\gamma_i'}{\gamma_i p_1^0} \right) \quad (2-70)$$

Уравнением (2-70) можно выразить условия фазового равновесия системы «газ—вода», полагая, что известны: а) коэффициент Генри при давлении паров растворителя $H_i(p_1^0, T)$; б) общее давление в системе; в) парциальные молярные объемы компонентов газа \bar{v}'_i ; г) коэффициенты активности и летучести компонентов i в газовой и жидкой фазах, v'_i, v_i .

Коэффициенты Генри можно определить либо по эмпирической зависимости растворимости газов при высоких давлениях путем графической экстраполяции этих данных на упругость водяных паров p_1^0 , либо по данным о растворимости газов в воде при низких давлениях, близких к атмосферным (см. табл. 12). При этих давлениях парциальные давления большинства газов мало отличаются от их летучести, а молярные части газов, растворенных в воде, очень малы. Поэтому коэффициент Генри можно выразить с помощью так называемого коэффициента абсорбции Куенена κ_i , для малорастворимых газов, определяемого отношением

$$\kappa_i = 1244 N'_i. \quad (2-71)$$

Поскольку при упомянутых выше условиях величина p_i/N'_i очень немногим отличается от коэффициента Генри, можно записать

$$H_i(p_1^0, T) \approx \frac{1244^*}{N'_i}. \quad (2-72)$$

Эмпирически установленные зависимости коэффициента Куенена от температуры для чистых компонентов природных газов, растворенных в подземных водах [317, 318], приведены на рис. 17—19.

Летучесть чистых компонентов для расчетов по формуле (2-70) можно определить по графику (см. рис. 8).

Сведения о парциальных молярных объемах, необходимые для практического использования уравнения (2-70), как это видно из табл. 13, значительно ограничены. Для приблизительных расчетов, однако, можно использовать и приведенные значения, экстраполированные на те области давлений и температур, где данных недостаточно. При этом необходимо принимать во внимание, что по уравнению (2-70) растворимость N_i зависит от члена

$$\int_{p_1^0}^p \bar{v}'_i dp.$$

* При точных расчетах необходимо число 1244 в формулах (2-71), (2-72) заменить частью нормального молярного объема газа и моль-массой воды, определяемыми по табл. 6. Для CO_2 , например, оно равно 1235,6 и т. д.

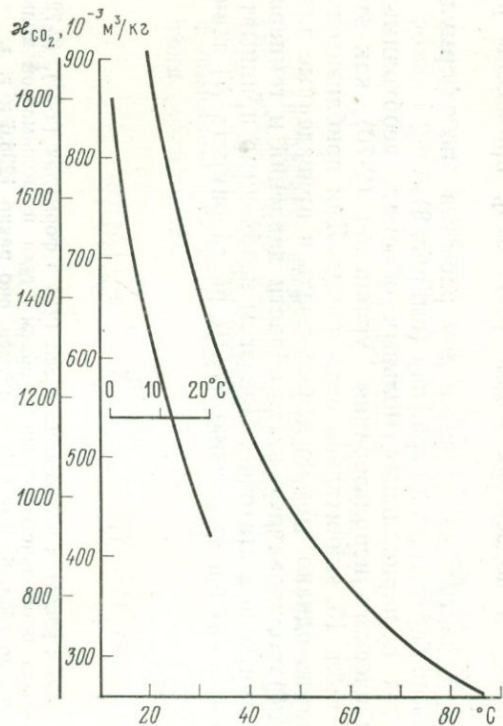


Рис. 17. Коэффициент абсорбции для CO_2 при нормальном давлении и разных температурах

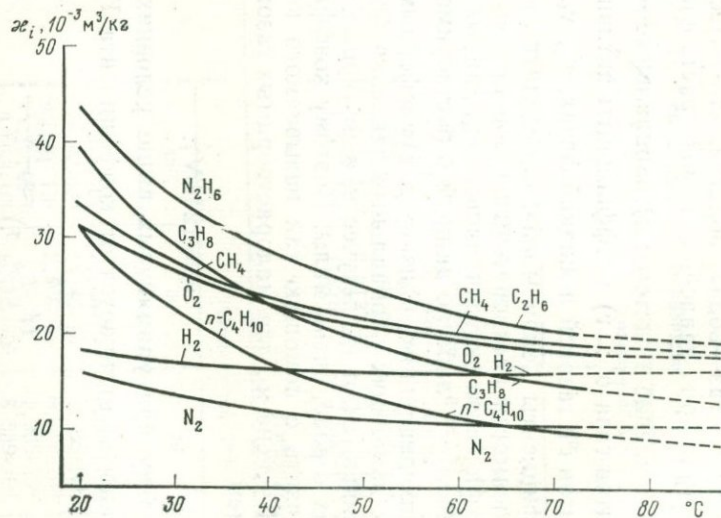


Рис. 18. Коэффициент абсорбции для разных газов при нормальном давлении и различных температурах

Значение этого члена возрастает с увеличением давления, поэтому ошибки в определении \bar{v}_i имеют прямо пропорциональную зависимость от значения N_i .

Способы расчета коэффициентов летучести в уравнении (2-70) описаны в работе А. Ю. Намиота и Н. М. Бондаревой [328]. Данных о коэффициентах активности растворенных в воде газовых компонентов, однако, еще относительно мало [180, 271], поскольку экспериментально определить их очень трудно. Для некоторых разбавленных растворов можно принимать γ' равный единице. Для другого способа выражения общего уравнения (2-63) используется так называемая константа фазового равновесия K_1 для i -го компонента бинарной (двухкомпонентной) системы «газовая фаза—вода». Она определяется отношением молярной доли компонента i в газовой фазе к его молярной доле в жидкой фазе

$$K_i = \frac{N_i''}{N_i'} \quad (2-73)$$

Для выражения растворимости в бинарной системе можно использовать отношение

$$K_i = \frac{(1 - N_{H_2O}'')}{N_i'} \quad (2-74)$$

где N_{H_2O}'' и N_i' — содержание водяных паров в газовой фазе данной бинарной системы и молярная доля газа в жидкой фазе.

Парциальные давления водяных паров при разной температуре над дистиллированной водой и растворами, чаще всего используемыми при анализах газовой фазы и при расчетах (над насыщенным раствором NaCl и растворами KOH разной концентрации), приведены в табл. 14.

При низких температурах концентрацией водяных паров можно пренебречь, тогда выражение (2-74) примет вид

$$\tilde{K}_i = \frac{1}{N_i'} \quad (2-75)$$

В этих случаях можно также применять упрощенные отношения между константой равновесия i -го компонента в бинарной системе \tilde{K}_i'' и коэффициентом b_i , выражающим объем

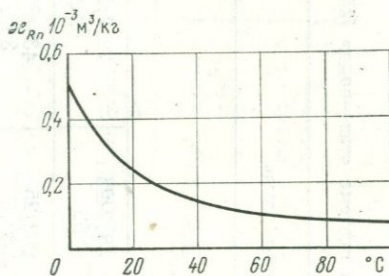


Рис. 19. Коэффициент абсорбции для радона при нормальном давлении и разных температурах

Парциальные молярные объемы газовых компонентов в системе «газ—вода» [251]

Газ	Парциальный молярный объем, $10^{-3} \cdot \text{м}^3/\text{кмоль}$								
He	20—100/25 78,4 ± 1,9								
Ar	9,67/25* 55	20,46/25 52	39,0/25 56	46,2/25 55	58,2/25 56	72,7/25 56,4			
N ₂	1/0 41	1/25 40	1,50 38	200/25 32,5	282/25 32,8	438/25 30,2	2700/18 35		
CH ₄	1/0 36	1/16,8 33,2	1/23 36,2	1/25 37	1/29,1 38	1/35,1 38,2	1/50 38	429/25 32,2	441/25 33,2
CO ₂	1/0 32	1/25 33	1/50 33	234/25 32,2		415/25 32,1			
H ₂ S	26,5/37,8 17,8	51,6/71,1 18,3	80,2/104,4 18,8	96,5/137,8 19,6		101,6/171,1 21,0			
C ₂ H ₆	1/16,9 48,2	1/23 50,5	1/29,1 52,1						
C ₃ H ₈	1/16,9 63,6	1/23 66,6	1/29,1 67,5						

* В числителе — давление, 0,1 МПа, в знаменателе — температура, °С.

Таблица 14

Упругость водяных паров для дистиллированной водой, растворами NaCl и KOH [251]

Температура, °C	Упругость водяных паров, торр *							
	Дистиллированная вода	Насыщенный раствор NaCl	Водный раствор KOH разной концентрации, вес. %					
			10	20	30	40	50	60
0	4,6	1,8	4,2	3,6	2,7	1,5	—	—
10	9,2	4,0	8,5	7,2	5,4	3,3	1,4	—
20	17,5	12,0	16,0	13,5	10,3	6,1	2,8	—
30	32	27	29	25	19	11	5,3	—
40	55	40	51	44	33	20	9,6	—
50	93	65	86	73	55	34	17	—
60	149	98	139	119	89	56	29	—
70	234	132	217	186	140	90	47	17
80	355	180	330	283	214	140	74	28
90	526	—	488	421	320	211	113	43
100	760	—	705	609	466	312	170	66

* 1 торр=133,32 Па.

газового компонента в жидкой фазе системы, определенного анализом

$$\tilde{K}_i = \frac{1244}{b_i}, \quad (2-76)$$

где b_i выражено отношением

$$N_i' = \frac{b_i}{1244} = 0,804 \cdot 10^{-3} b_i. \quad (2-77)$$

Путем подстановки значений \tilde{K}_i , v_i , γ_i уравнение (2-70) для бинарной системы можно вывести с помощью константы равновесия бинарной системы уравнение фазового равновесия компоненты i в системе, состоящей из нескольких газов и воды [251]:

$$RT \ln K_i = RT \ln \tilde{K}_i(p, T) + RT \ln \frac{\tilde{v}_i(p, T) \tilde{\gamma}_i'(p, T, N_1 \dots N_k)}{v_i(p, T, N_j \neq N_i) \tilde{\gamma}_i(p, T)}, \quad (2-78)$$

откуда следует, что

$$K_i = \tilde{K}_i \frac{\tilde{v}_i \tilde{\gamma}_i'}{v_i \tilde{\gamma}_i}. \quad (2-79)$$

Общим условием использования уравнений (2-70) и (2-78) или (2-79) для расчета фазового равновесия является знание коэффициентов активности компонентов, растворенных в воде, что для многокомпонентных смесей потребует большого числа экспериментов. В большинстве случаев для распространенных природных смесей с преобладающим одним газовым компонентом (т. е. CO_2 , CH_4 или N_2), а особенно при использовании термодинамической формулировки закона Генри, мы обычно не располагаем коэффициентами активности компонентов, растворенных в воде. В классической формулировке закона Генри (2-60), (2-67) растворимость газов при постоянной температуре зависит только от парциального давления и не зависит от общего давления системы. В термодинамической же формулировке этого закона отношение летучести компонента i к его концентрации в жидкой фазе является функцией лишь давления и температуры.

$$\frac{f_i^g}{N_i} = H_i(p, T). \quad (2-80)$$

Используя закон Генри в термодинамической формулировке и предполагая, что $\gamma_i' = 1$, можно следующим образом преобразовать уравнения (2-78) и (2-79):

$$RT \ln K_i = RT \ln H_i(p_1^0, T) \int_{p_1^0}^p \bar{v}_i dp - RT \ln v_i p_i^0, \quad (2-81)$$

$$K_i = \tilde{K}_i \frac{\tilde{v}_i}{v_i}. \quad (2-82)$$

Для области, где можно пренебречь содержанием водяных паров в газовой фазе системы (при температурах примерно до 70°C) или где смесь газовых компонентов и водяных паров можно рассматривать как смесь идеальных газов (при давлениях близких упругости паров воды до температуры около 170°C), коэффициент летучести i -го компонентов \tilde{v}_i будет близок к единице. При этом уравнение (2-82) примет вид

$$K_i = \frac{\tilde{K}_i}{v_i}. \quad (2-83)$$

Экспериментами, проведенными разными авторами, было подтверждено, что растворимость смеси малорастворимых немольярных газов (прежде всего газов типа N_2 , CH_4 , при низких температурах и высоких давлениях — примерно до 50 МПа) подчиняется термодинамической формулировке закона Генри. Для хорошо растворимых газов закон в идеальном понимании (при предположении, что $\gamma_i' > 1$) неприменим.

Для разбавленных растворов смесей газов в воде (при низких давлениях насыщения и высоком общем давлении системы), содержащих компоненты, которые при одинаковых p и T не подчиняются термодинамической формулировке закона Генри, в случае их малых конденсаций можно использовать также уравнения (2-81) и (2-82).

Эмпирические и полуэмпирические уравнения для выражения растворимости газов в воде при условиях фазового равновесия, действительные для ограниченных областей давлений и температур, были получены путем сложных экспериментов [288]. Таким образом, существуют данные о растворимости чистых однокомпонентных газов и их смесей в воде для широкого диапазона давлений (примерно от 10^5 до 10^9 Па) и температур (от 273,16 до критической температуры 374,15 К). Экспериментальные данные в литературе были приведены в виде сводных таблиц, но, принимая во внимание большой разброс в результатах, а также многообразие условий измерений, автором для практического использования было составлено графическое отображение соответствующих проверенных табличных данных [317, 318]. Перевод большого числа данных из литературных источников в метрическую систему единиц и графическое их отображение провели А. Ю. Намиот и Н. М. Бондарева, которые при этом использовали также и свои экспериментальные и расчетные данные. Эти расчеты были применены в ЧССР при структурной разведке битумов в 1960—1964 гг.

Эмпирические зависимости растворимости отдельных газовых компонентов от давления и температур приведены на рис. 20—28.

Расчеты растворимости газа, состоящего из одного компонента (>97 об. % газовой фазы) можно, таким образом, при низких давлениях провести достаточно точно с помощью закона Генри—Дальтона, выраженного формулой

$$N_i' = \frac{\alpha_i p \cdot 1,01325 \cdot 10^5}{1244} = 0,8137 \cdot 10^2 \alpha_i p, \quad (2-84)$$

где p — общее давление в системе, Па; число 1244 необходимо, согласно примечанию, приведенному выше, заменить составляющей для CO_2 (из табл. 6)

$$\frac{V_{mi}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{V_{\text{CO}_2}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{22,26}{18,016} = 1,235.$$

Если необходимо подсчитать растворимость газа, состоящего из одного компонента (а остальные присутствуют в малых концентрациях) при высоком давлении, можно использовать эмпирические кривые, приведенные на рис. 20—28. В уравнении (2-84), однако, соответствующие значения растворимости следует заменить произведением коэффициента Куенена и давления

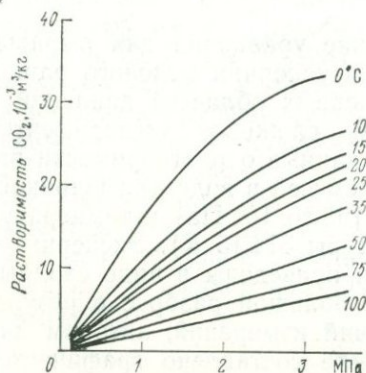


Рис. 20. Растворимость CO₂ в воде при давлении до 3,6 МПа и температуре до 100 °С [100]

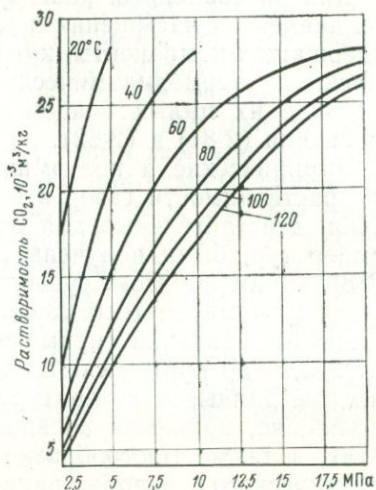


Рис. 21. Растворимость CO₂ в воде при давлении до 20 МПа и температуре до 120 °С

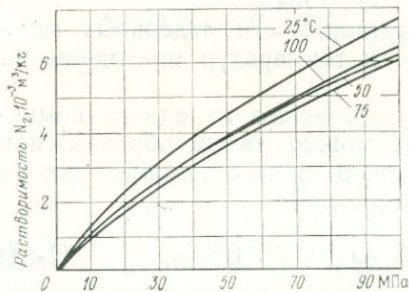


Рис. 22. Растворимость азота при высоких давлениях и температурах [328]

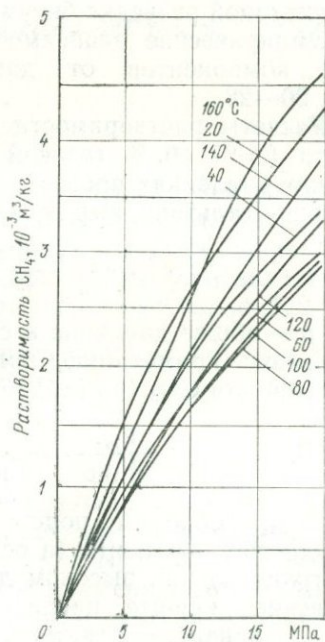


Рис. 23. Растворимость метана при давлениях до 20 МПа и высоких температурах [328]

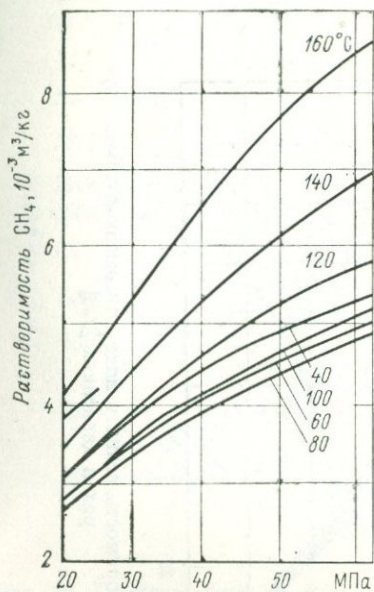


Рис. 24. Растворимость метана в воде при давлении до 60 МПа и высоких температурах [328]

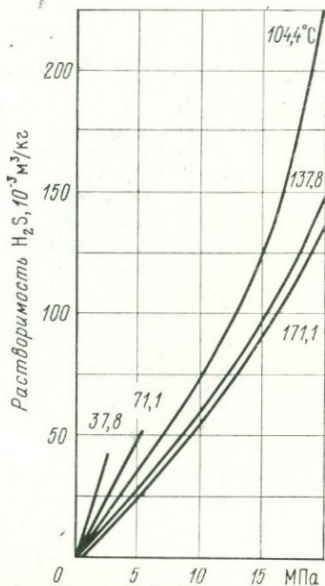


Рис. 25. Растворимость сероводорода в воде при высоких давлениях и температурах [328]

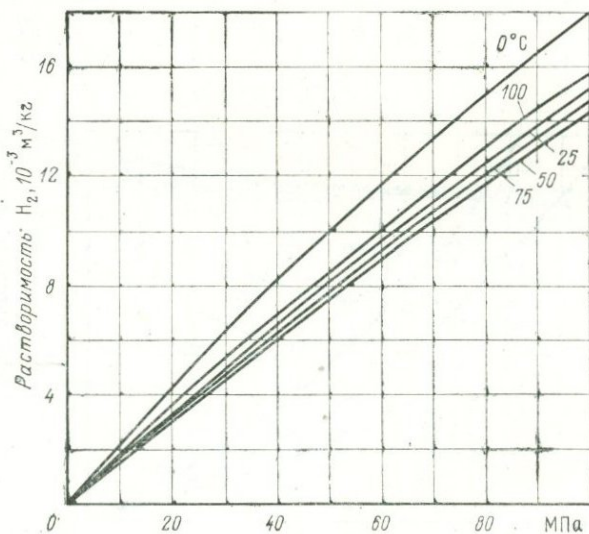


Рис. 26. Растворимость водорода в воде при высоких температурах [328]

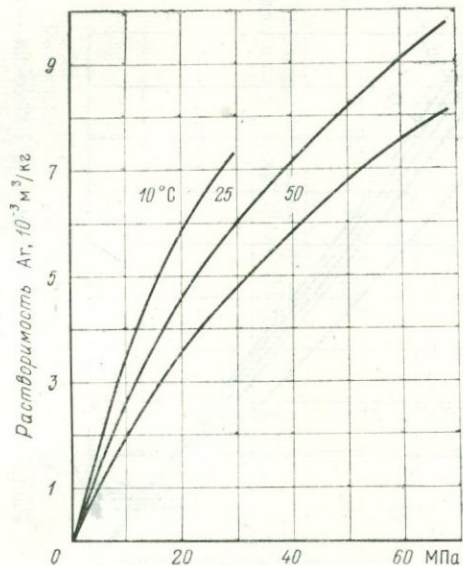


Рис. 27. Растворимость аргона в воде при высоких давлениях и температурах [328]

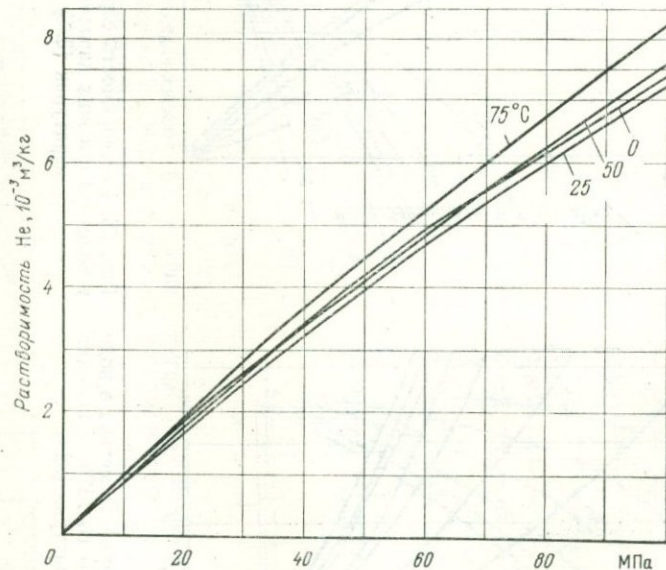


Рис. 28. Растворимость гелия в воде при высоких температурах и давлениях [328]

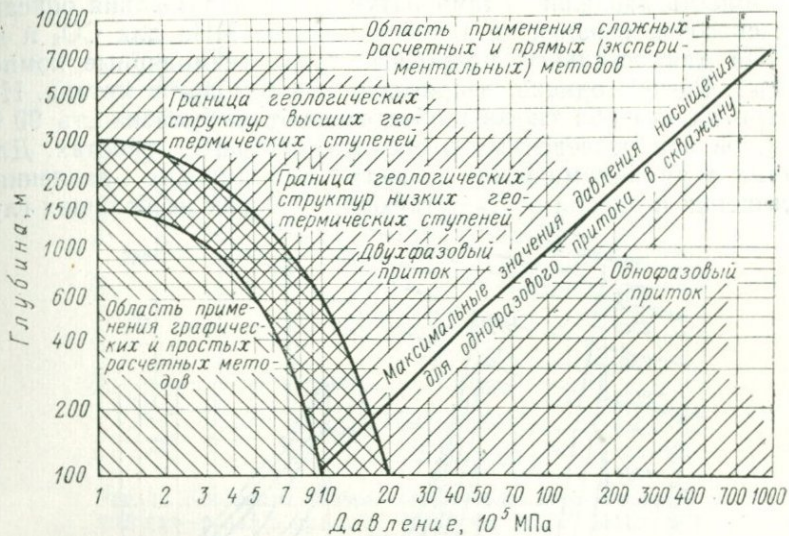


Рис. 29. Приближенный график области используемых методов определения основных гидродинамических и термодинамических свойств подземных вод

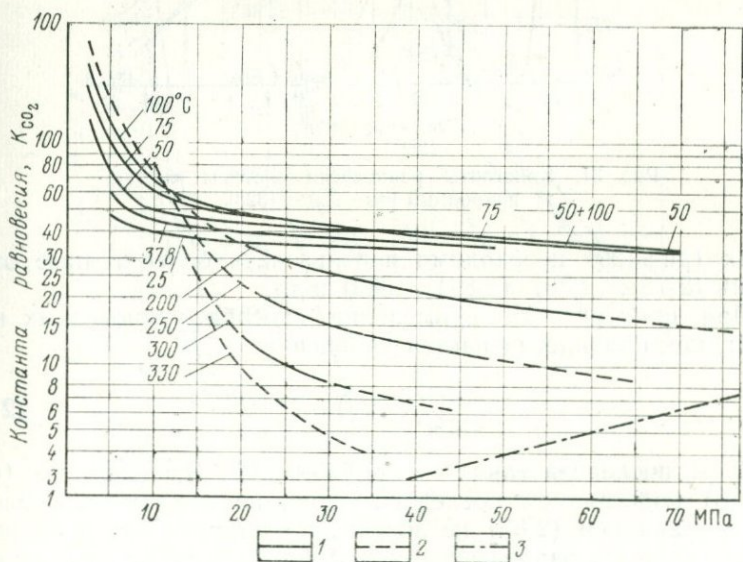


Рис. 30. Константы равновесия системы « CO_2 —вода» [180, 328]

1 — экспериментальные данные; 2 — расчетные значения; 3 — надкритическая область

жр. Область давлений и температур для использования описанных способов ограничена значениями от 1 МПа для CO_2 и до 5 МПа для остальных природных газов (немолярные компоненты). Расчет, однако, непригоден для гомологов метана. Несмотря на это оба способа обеспечивают качественность 90 % расчетов при разведочных и эксплуатационных работах. Для точных термодинамических расчетов при высоких давлениях насыщения и оценки соответствующих условий на больших глу-

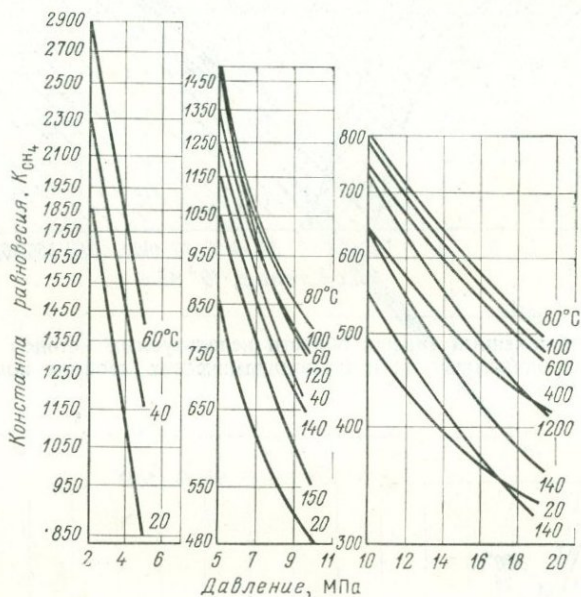


Рис. 31. Константы равновесия системы «метан—природный газ—вода» [328]

бинах (рис. 29) необходимо использовать более точные отношения (2-75), (2-76), (2-82), (2-83) и др.

При практическом применении способа равновесных констант, как правило, решается уравнение

$$\sum_{i=2}^k (K_i N_i') = 1 \quad (2-85)$$

методом последовательных приближений. Значения K_i (рис. 30—36) подставляем последовательно, пока сумма произведений в уравнении (2-85) не достигнет единицы. При этом условии достигается равновесное состояние, т. е. согласно цели расчета—равновесие термодинамических давлений системы «газ—вода» или полное растворение определенного объема газовой фазы (термодинамические определения значения давления

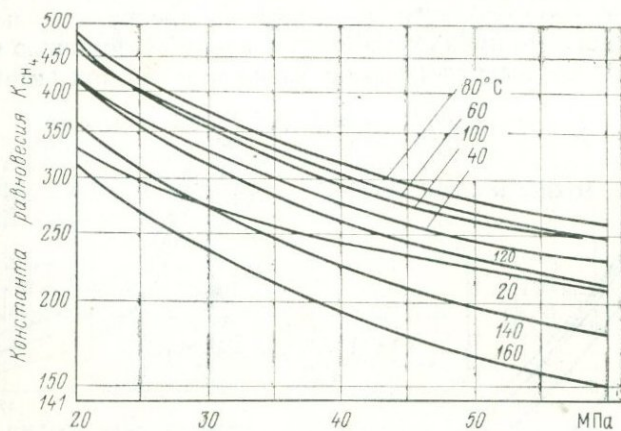


Рис. 32. Константы равновесия системы «метан—природный газ—вода» в пределах давлений 20—60 МПа [328]

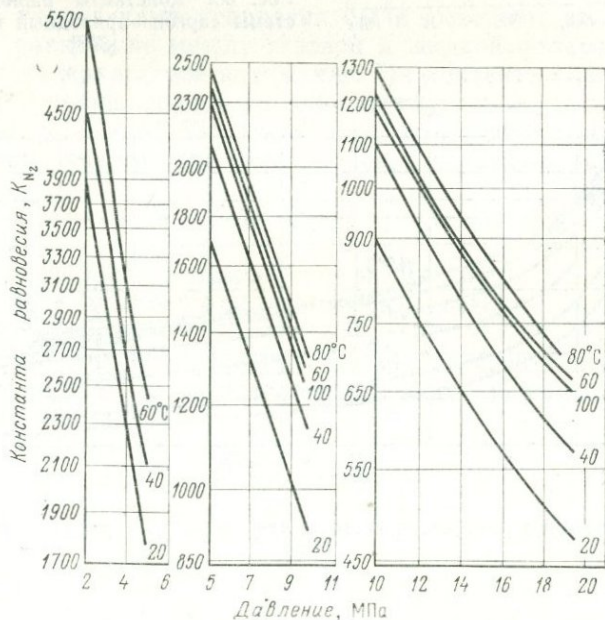


Рис. 33. Константы равновесия системы «азот—природный газ—вода» [328]

насыщения см. в разделе 2.4.4). Для расчета с наименьшим числом шагов целесообразно использовать предварительное определение наиболее правдоподобных значений с помощью выражения (2-84) или вычислением произведения $\kappa_i p$ при эмпирически

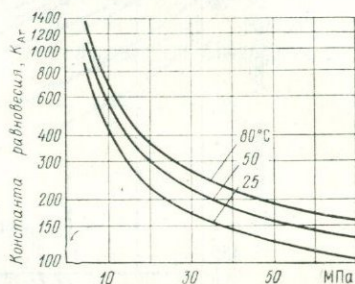
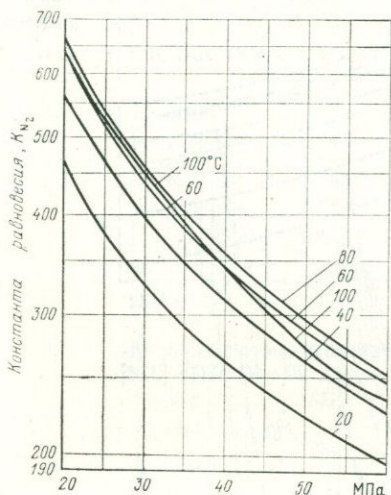


Рис. 34. Константы равновесия системы «азот—природный газ—вода» в пределах давлений 20—60 МПа [328]

Рис. 35. Константы равновесия системы «аргон—природный газ—вода» [328]

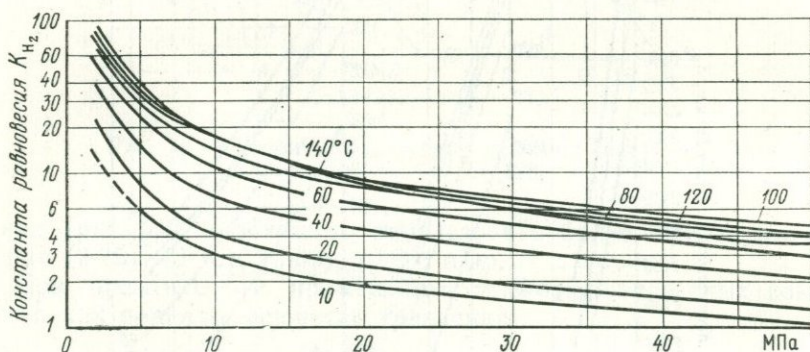


Рис. 36. Константы равновесия системы «сероводород—природный газ—вода» [328]

установленных значениях растворимости в условиях высоких давлений. Найденные таким образом величины при данной температуре можно уточнить интерполяцией, имея два значения давлений p_1 и p_2 . Следовательно, с помощью констант равновесия расчет (с достаточной точностью) можно вести четырьмя

последовательными приближениями согласно следующей схеме:

а) найти такое p_1 , чтобы $\sum_{i=2}^k (K_i N'_i) > 1$;

б) найти такое p_2 , чтобы $\sum_{i=2}^k (K_i N'_i) < 1$; (2-86)

в) определить величину p_3 приближенной линейной интерполяцией

$$p_3 = p_1 + \left[\frac{\sum_{i=2}^k (K_i N'_i)_{p_1} - 1}{\sum_{i=2}^k (K_i N'_i)_{p_1} - \sum_{i=2}^k (K_i N'_i)_{p_2}} \right] \cdot (p_2 - p_1); \quad (2-87)$$

г) и окончательно, используя значения p_3 , получить искомое равновесное давление p_k , удовлетворяющее уравнению (2-85).

2.4.3. Влияние поверхностного натяжения на фазовое равновесие

Ранее приведенные уравнения были выведены для условий, когда на равновесие между газовой и жидкой фазами системы не влияет поверхностное натяжение. На контакте фаз это влияние обычно проявляется в разнице между давлениями. Условия равновесия (2-62), (2-63) или (2-64) остаются неизменными, и лишь только вместо равенства давлений возникает зависимость

$$p'' - p' = \sigma \left(\frac{1}{r''} + \frac{1}{r'} \right)_T, \quad (2-88)$$

где σ — поверхностное межфазовое натяжение; r' , r'' — главные радиусы кривизны разграничивающей плоскости (межфазовые границы).

Если разграничивающая поверхность горизонтальна (например, в автоклавах при определении фазового равновесия между газовой и жидкой фазами), т. е.

$$\frac{1}{r''} = \frac{1}{r'} = 0, \quad (2-89)$$

то

$$p'' = p'. \quad (2-90)$$

Если разграничивающая поверхность изогнута (например, при малом диаметре пузырьков, возникающих при выделении газа внутри жидкости), т. е.

$$r'' = r' \equiv r, \quad (2-91)$$

$$p'' - p' = \Delta p = 2 \frac{\sigma}{r}. \quad (2-92)$$

Если фазовые переходы возникают в цилиндрических капиллярах или на поверхности пористых тел (например, в пористом материале), уравнение (2-88) можно представить в виде

$$p - p_m = \left(\frac{2\sigma}{r} \cdot \frac{V''}{V' - V''} \right)_T, \quad (2-93)$$

где p — давление жидкости в свободном пространстве вне капилляров или пор, заполненных жидкой фазой; p_m , V'' , V' — давление и молярные объемы газовой и жидкой фаз на ограничивающей кривой при температуре T , без учета поверхностного натяжения [153].

Из уравнения (2-93) следует, что в капиллярах или порах при данной температуре возникает фазовый переход всегда при более высоком давлении, чем в свободном пространстве. Возникающие при этом пузырьки сохраняют стабильность лишь тогда, когда их радиус больше значения r в уравнении (2-93). Для образования новой фазы, следовательно, необходимы «зародыши», радиусы которых отвечают указанным условиям, а также пересыщение жидкой фазы газовой (см. ниже). «Зародышами» могут служить, например, поры и неровности стенок, а в свободном пространстве — скопления молекул при передвижении концентраций растворенной фазы, суспензированные частицы и т. д. Возникновение новой фазы без «зародышей» возможно только при резко выраженном метастабильном состоянии пересыщения. Пузырьки в жидкости, находящейся в этом состоянии, могут возникнуть и при механическом воздействии, пропускании электрически заряженных частиц и т. п.

Для многокомпонентных систем зависимость поверхностного натяжения от состава системы неизвестна. При этом с относительно небольшой погрешностью допускается подстановка в уравнения (2-88) или (2-93) величин поверхностного натяжения компонентов, имеющих наименьшие значения. Согласно работе [153], поверхностная фаза идеальных систем содержит только компоненты, обладающие наименьшим поверхностным натяжением, а в системах, близких к идеальным, этот компонент заметно преобладает. При экспериментальных работах с реальными системами [125, 126, 391, 392] в расчетах было учтено динамическое поверхностное натяжение, соответствующее только возникшему контакту между фазами. Оно больше статического, и время его перехода в последнее предположительно равно 10^{-4} — 10^{-2} с [393]. Так как мало данных о величинах динамических фазовых напряжений, в этой области приходится пользоваться экспериментами.

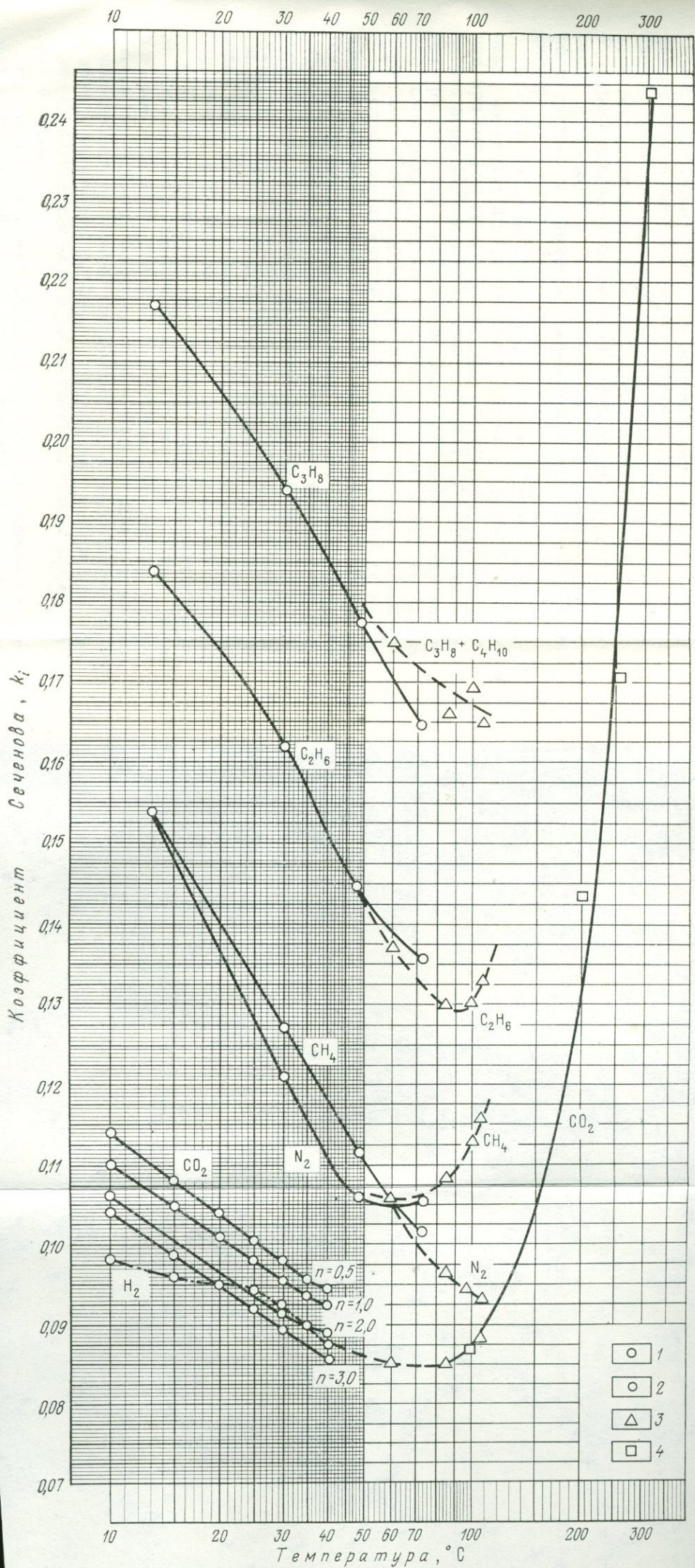


Рис. 37. Зависимость коэффициента Сеченова от температуры для различных газов и концентраций

1 — по Т. Моррисону и Ф. Биллет [317]; 2 — по А. Маркхаму и К. Кобэ [305]; 3 — по Я. Крайча [180]; 4 — по С. Д. Малинину [297]

2.4.4. Давление насыщения и точка эвазии

Давление насыщения — это давление системы при термодинамическом равновесии газовой фазы и ее насыщенного раствора в жидкости (см. раздел 2.4.2). Термодинамическое равновесие k -компонентной системы определяется уравнениями (2-70). Речь идет о динамическом равновесии, когда скорости растворения и выделения компонентов системы равны. Эти скорости зависят от характера межфазовой границы и условий диффузии.

В практике геологоразведочных работ (особенно при разведке на нефть) под давлением насыщения понимается давление, при котором происходит выделение пузырьков газовой фазы из раствора (нефть, вода). Этот параметр, следовательно, характеризует только качественно новое состояние — возникновение новой фазы. Поэтому за рубежом предпочитают применять термины «Entlösungsdruck» или «Bubble-point Pressure». В том случае, когда «давление насыщения» $p_{\text{нас}}$ природной жидкости определено лабораторным путем в обычном $p-V-T$ автоклаве так называемым *объемным методом* (по графически интерпретированной зависимости давления и объема определенного образца жидкости при постоянной температуре) при горизонтальном разделе между фазами, его значение равно физически определенной величине. Если для его определения использован иной метод, например: 1) оптический в наблюдательной барокамере, соединенной трубой с вышеупомянутым автоклавом; 2) ультразвуковой; 3) с помощью непосредственного наблюдения момента возникновения первых пузырьков газа в столбе жидкости в скважине, то давление насыщения определяется как давление возникновения первых пузырьков газа, или *критическая точка эвазии* (выделения) $p_{\text{э}}$, которая всегда ниже давления насыщения $p_{\text{э}} < p_{\text{нас}}$. Глубина, где установлено давление $p_{\text{э}}$, называется *глубинной критической точкой эвазии*, или *точкой эвазии*.

Из отношения (2-70) следует, что условием равновесия является насыщенный раствор газа в жидкости. Насыщение может возникнуть в растворе, первоначально ненасыщенном, в результате изменения условий (снижение давления или изменение, как правило, температуры). Дальнейшее изменение условий, однако, не всегда приводит к освобождению избыточной газовой фазы, и таким образом возникает пересыщенный раствор, в котором концентрация растворенного вещества выше, чем в насыщенном растворе. С увеличением пересыщения, однако, снижается его устойчивость и поэтому возникновение новой фазы происходит стихийно (спонтанно). Чем однороднее раствор газа в воде, тем больше возможность его пересыщения [153]. Так, например, экспериментами, проведенными В. Зайцем и Р. Штудралом [432], установлено, что для водных

растворов CO_2 можно при быстром снижении давления (при постоянной температуре) достичь 30 % пересыщения.

При термодинамическом равновесии, удовлетворяющем отношению (2-70), рассматривается давление насыщения, устанавливаемое на горизонтальной границе фаз по (2-89). Внутри массы жидкости, однако, метастабильное состояние пересыщения происходит с образованием сферической границы и условия возникновения локального равновесия здесь иные. Внутри пузырька при этом по сравнению с окружающей средой может возникнуть определенное повышение давления, а неизбежное пересыщение раствора при этом выражается неравенством

$$p'_{\text{нас}} > p_{\tau} + \Delta p, \quad (2-94)$$

где p_{τ} — динамическое давление жидкости, окружающей возникающие пузырьки, в течение времени τ в столбе скважины, отвечающее уровню давления p_a .

Для формирования газовых пузырьков из жидкости должен быть получен небольшой объем газовой фазы из локально ограниченной области питания вокруг центра возникающего пузырька. Время его возникновения $\Delta\tau$ очень мало (10^{-12} — 10^{-6} с) и является функцией ряда переменных [254, 322]. Более всего оно зависит от диффузии и растворимости газа. Дальнейший рост объема пузырька в месте его возникновения происходит через поверхность мембраны путем диффузии газа внутрь пузырька. Интенсивность роста пузырьков и их исходный радиус в реальном времени до начала действия закона Архимеда зависят также от скорости истечения жидкой фазы и регламентируются числом Рейнольдса. При турбулентном течении используется турбулентный коэффициент диффузии и пузырек возникает при значительно меньшем значении пересыщенности раствора.

В коллекторе взаимодействуют также сорбционные силы породы, микротурбулентция на переходах и пересечениях каналов, ионообменные свойства цемента пор и минеральных компонентов фильтрующейся воды, присутствие поверхностно активных веществ в протекающей воде, потенциалы фильтрации, возникающие при движении воды в породе, и т. д. Согласно уравнению (2-93) следует, что пересыщение в породе не достигнет таких крайних значений, как это наблюдается в скважинах (особенно при ламинарном течении в трубопроводах большого диаметра). Поэтому при упрощенных расчетах можно принять практически равными термодинамически установленное давление и критическое значение точки эвазии ($p_{\text{нас}} \approx p_a$).

2.4.5. Влияние солености на растворимость газа в воде

Растворенные в воде минеральные вещества (соли) влияют на растворимость газа в воде и, следовательно, на условия фа-

зового равновесия в системе «газ—вода». Это явление в конце прошлого столетия изучал Д. Сеченов [380].

В литературе [60, 298] известно уравнение Сеченова

$$k_i = \frac{1}{\mu} \lg \frac{H_i^*}{H_i}, \quad (2-95)$$

где k_i — коэффициент Сеченова; H_i^* , H_i — предельные коэффициенты закона Генри для раствора, содержащего соль, и для чистой воды; μ — ионная сила раствора [41].

Для расчета растворимости природных газов и фазовых равновесий с учетом влияния растворенных электролитов на растворимость неэлектролитов при решении некоторых прикладных геологоразведочных задач используется уравнение

$$N_i'^* = N_i' \cdot 10^{-(k_i n)}, \quad (2-96)$$

где $N_i'^*$, N_i' — молярные доли компонента i в минерализованной и чистой водах; k_i — коэффициент Сеченова, зависящий от температуры или для хорошо растворимых газов — от концентрации раствора; n — молярность раствора.

Для расчета с помощью констант равновесия эти величины можно использовать согласно отношению

$$K_i^* = K_i \cdot 10^{(k_i n)}, \quad (2-97)$$

где K_i^* , K_i — коэффициенты равновесия газового компонента i в минерализованной и чистой водах.

А. Ю. Намиот [301] указывает, что коэффициенты Сеченова, определенные Т. Моррисоном и Ф. Биллетом [317] при атмосферном давлении (рис. 37), действительны и при высоких давлениях, а для слабо растворимых газов и растворов NaCl не зависят от концентрации соли. Экспериментальные работы Г. Лонга и Г. Черичи [288], а также других авторов [298, 309, 329, 408] свидетельствуют, однако, что содержание соли в растворе влияет и на увеличение парциального мольного объема V_i растворенного газового компонента, подобно увеличению объема (см. табл. 13), следовательно, влияет на величину коэффициента Сеченова.

Работы М. П. Лозовского [290], а в особенности работы [76, 317, 370] позволили установить, что выражения концентрации хлоридов щелочных металлов (прежде всего Na^+ и Ca^{2+}) в молях для уравнений (2-96) и (2-97) позволяют использовать одинаковые коэффициенты Сеченова для обоих типов солей. Ю. Чадек [41] определил поправки к растворимости CO_2 с учетом доли диссоциированной H_2CO_3 при высоких давлениях, а также влияние содержания гидрокарбонатов на эффект высаливания, описанный Д. Сеченовым в формуле (2-96).

Влияние давления на растворимость CO_2 в солевых растворах и в чистой воде изучалось также Гроуфордом. Предложенный им порядок расчета и введения поправок на содержание NaCl использовал Л. Фюрат [75], который также эмпирически проверил данные В. Додсона [48], оценившего результаты работ других авторов по растворимости CO_2 в чистой воде.

Имея в виду относительно большой разброс эмпирических данных по растворимости газов (или давлению насыщения), а также влияние других погрешностей, в практической работе вполне применимы поправочные коэффициенты, полученные из уравнения (2-96) (см. рис. 37).

2.5. СВОЙСТВА ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ГАЗОВ

Основные физические свойства воды при нормальном давлении в интервале температур от 0 до 200 °C приведены в табл. 15. В результате влияния давления, а также растворенных газов при их взаимодействии с растворенными солями, все физические и физико-химические свойства воды в различной степени изменяются. Для газонасыщенных вод (водных растворов газов) эти изменения в значительной мере зависят также от количества и состава растворенной газовой фазы.

2.5.1. Структурные свойства водных растворов газов

Объяснение некоторых свойств водных растворов газов требует привлечения теории так называемой деструктивной модели воды, полученной в результате исследований свойств кристаллогидратов газов [389]. Она позволяет объяснить также и малую растворимость газов, положительный тепловой эффект растворения немолярных газов при низких температурах, и увеличение объема воды за счет растворенного газа.

Согласно этой теории водная фаза состоит из двух структурных агрегатов молекул воды. Одни по своей структуре подобны льду и имеют свободные пространства в решетке, другие (так называемые сгущенные) имеют свободное пространство, заполненное молекулами воды.

При температуре 0 °C примерно 71 % всех молекул жидкой фазы сгруппированно в структуры первого типа, чем и объясняется разница в удельной массе воды $\rho_0 \text{ } ^\circ\text{C} < \rho_4 \text{ } ^\circ\text{C}$. Малая растворимость немолярных газов при повышенной температуре объясняется также малым количеством льдоподобных агрегатов. Увеличение объема при растворении газов является следствием нарушения равновесного отношения между двумя типами структур, поскольку для сохранения равновесия образуются новые агрегаты первого типа со свободными пространствами [328]. С этой теорией связано и объяснение аномально

Некоторые физические параметры чистой воды

Температура °С	Давление, 10 ⁴ Па	Плотность ρ , кг/м ³	Удельная теплоемкость C , Дж/кг·К	Удельная теплота испарения I , Дж/кг	Теплопроводность λ , Вт/(м·К)	Динамическая вязкость η , 10 ⁻³ Па·с	Кинематическая вязкость η/ρ , 10 ⁻⁶ м ² /с	Коэффициент теплопроводности α , 10 ⁶ м ² /с	Поверхностное натяжение σ , 10 ³ Н/м
0	9,807	999,8	4217,8	250,07	0,552	179,2	1,792	0,131	75,6
10	9,807	999,7	1192,2	247,73	0,578	130,8	1,307	0,138	74,1
20	9,807	998,2	4181,8	245,35	0,598	100,3	1,004	0,143	72,6
30	9,807	995,7	4178,4	243,00	0,614	79,8	0,801	0,148	71,0
40	9,807	999,2	4178,4	240,61	0,628	65,3	0,658	0,151	69,4
50	9,807	988,0	4180,5	238,23	0,641	54,8	0,554	0,155	67,8
60	9,807	983,2	4184,3	235,80	0,652	46,7	0,475	0,158	66,0
70	9,807	978,8	4189,7	233,33	0,661	40,4	0,413	0,161	64,3
80	9,807	971,8	4196,4	230,82	0,669	35,5	0,265	0,164	62,5
90	9,807	965,3	4205,2	228,26	0,676	31,5	0,326	0,166	60,7
100	10,136	958,4	4216,1	225,67	0,682	28,3	0,295	0,169	58,8
120	19,860	943,1	4245,4	220,27	0,686	23,4	0,2485	0,171	54,8
140	36,148	926,1	4287,3	214,49	0,684	19,9	0,215	0,172	50,8
160	61,826	907,4	4341,7	208,25	0,682	17,1	0,189	0,173	46,4
180	100,30	886,9	4308,7	201,51	0,676	15,06	0,1697	0,172	42,2
200	155,56	854,7	4496,6	194,06	0,666	13,66	0,1579	0,171	37,8

малых значений парциального молярного объема немольных веществ, растворенных в воде.

$$\bar{v}'_i = \Delta V_v \cdot \Delta n_g, \quad (2-98)$$

где ΔV_v — разность молярных объемов при «льдоподобной» и «сгущенной» структурах агрегатов молекул воды; Δn_g — количество молей воды «сгущенной» структуры, переходящих в «льдоподобную» структуру при растворении 1 моля газа в воде.

Возрастание давления вызывает уменьшение величины ΔV_v и одновременно увеличение Δn_g . Это не исключает возможности роста и значения \bar{v}'_i (см. табл. 13). Содержание в воде соли приводит также к увеличению Δn_g , а вместе с ним и \bar{v}'_i .

С помощью теории «льдоподобных» структур было подтверждено [326], что коэффициент Сеченова пропорционален числу молекул воды «льдоподобной» структуры, обволакивающих молекулы растворенного газа. Его значение увеличивается с ростом размеров молекул растворенного газа, что и было подтверждено экспериментом [328].

2.5.2. Плотность воды

Плотность воды зависит от температуры согласно параболической функции

$$\rho_1 = \rho_0 - a \cdot T^2, \quad (2-99)$$

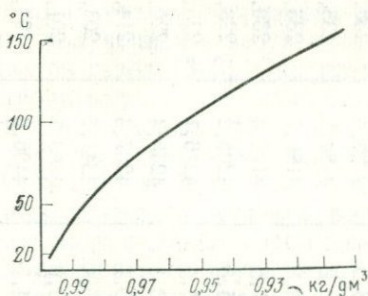


Рис. 38. Зависимость плотности дистиллированной воды от температуры

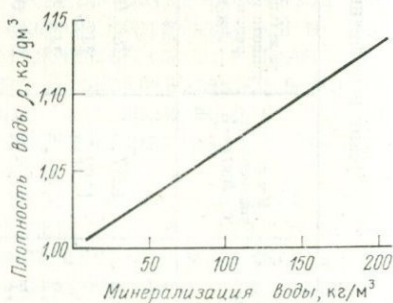


Рис. 39. Зависимость плотности воды от минерализации

где ρ_1 , ρ_0 — плотность воды при температурах T и $277,2$ К, соответственно; a — коэффициент, равный $4,5 \cdot 10^{-2}$ кг/(м³ · К).

Для дистиллированной воды эта зависимость показана на рис. 38. При концентрации растворенных солей не более $1-2$ кг/м³ воды уравнение (2-99) можно использовать без поправки

на минерализацию. При больших концентрациях соли значение ρ_0 должно иметь поправку, вычисляемую с помощью линейной функции зависимости плотности воды от минерализации (рис. 39). В Корценштейном [174] был составлен график (рис. 40), показывающий зависимость между минерализацией, температурой и давлением воды, когда плотность ее равна единице. Этот график применяется в практике региональных гидрогеологических исследований.

В минерализации подземных вод, особенно связанных с глубокими горизонтами, наибольшая доля приходится на NaCl. Предполагая, что температурный коэффициент A водного раствора NaCl известен (табл. 16), можно определить плотность воды при данной температуре, пользуясь уравнением

$$\rho_t^* = \rho_{t_y}^* + A \frac{(t_y - t)}{10^3}, \quad (2-100)$$

где ρ_t^* , $\rho_{t_y}^*$ — плотности минерализованной воды при температурах t на рассматриваемом уровне скважины и t_y — на ее устье.

Таблица 16

Зависимость температурного коэффициента плотности A солевых растворов от их температуры и содержания растворенных солей NaCl [26]

Температура, °С	Плотность, кг/дм ³	Содержание растворенной NaCl		Коэффициент A (см. уравнение 2-100)
		кг/м ³	кмоль/м ³	
1	1,005	10,05	0,1720	0,22
2	1,012	20,25	0,3464	0,24
4	1,027	41,07	0,7026	0,28
6	1,041	62,47	1,0688	0,31
8	1,056	84,47	1,445	0,34
10	1,071	107,07	1,831	0,37
12	1,086	130,2	2,228	0,39
14	1,101	154,1	2,636	0,42
16	1,116	178,5	3,055	0,44
18	1,132	203,7	3,485	0,47
20	1,158	229,5	3,927	0,49
22	1,164	256,0	4,380	0,51
24	1,180	283,2	4,846	0,53
26	1,197	311,2	5,325	0,55

Поправку на сжимаемость воды без учета растворенных в ней газов, согласно Н. А. Плотникову [355], можно получить из отношения

$$\rho_p^* = \frac{\rho^*}{1 - \beta^* p}, \quad (2-101)$$

где ρ_p , ρ^* — плотности воды при давлении p и атмосферном давлении, соответственно (при одинаковых температурах); β^* — коэффициент объемной сжимаемости минерализованной воды, полученный из отношения (2-104).

Подставив (2-100) в (2-101), можно определить влияние давления и температуры на плотность минерализованной воды

$$\rho_{(p, t)}^* = \rho_p^* A (t - t_y) \cdot 10^3. \quad (2-102)$$

При растворении газа в воде ее плотность зависит от состава газа. Так, например, при растворении CO_2 плотность воды увеличивается в следующей закономерности

$$\Delta \rho_{(p, t)}^* = \frac{b_i \rho_{(p, t)}^*}{V_{mi}} (M_i - \bar{v}_i \rho_{(p, t)}^*), \quad (2-103)$$

где b_i , M_i , V_{mi} — растворенный объем, молярная масса и нормальный мольный объем компонента i ; \bar{v}_i — парциальный мольный объем компонента.

Рис. 40. График, отражающий единичную плотность, подземной воды как функцию давления (или глубины) и температуры [174]

При растворении, например, $1 \text{ м}^3 \text{ CO}_2$ в 1 м^3 воды ее плотность увеличивается примерно на $0,5 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$. При давлении 40 МПа и температуре 25°C растворенный метан снижает плотность воды примерно на $0,74 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ [301]. Падение давления ниже значения давления насыщения $p_{\text{нас}}$ (в лабораторном автоклаве) или ниже давления эвазии p_a (на объекте) приводит к скачкообразному изменению плотности.

2.5.3. Сжимаемость воды

Сжимаемость воды изучалась эмпирически целым рядом авторов. Так, например для пределов температуры от 0 до 200°C и давления от 0 до 35 МПа она описана в работе [146], а для пределов от 200 до 1000°C и от 10 до 250 МПа — в работе [145]. В геологической практике при исследовании водоносных коллекторов, залегающих на значительных глубинах, чаще всего приходится иметь дело с минерализованными водами, содержащими растворенные газы и имеющими температуру до 300°C и давление до 100 МПа .

Коэффициент объемной сжимаемости можно вывести из уравнения, предложенного Н. Н. Мамуной [301]:

$$\beta^* = \beta - 7,16 \cdot 10^{-8} \frac{G^*}{\rho_0^*}, \quad (2-104)$$

где β^* , β — коэффициенты объемной сжимаемости минерализованной и дистиллированной воды соответственно, последний равен $0,0987 \text{ МПа}^{-1}$; G^* , ρ_0^* — минерализация и плотность воды при 4°C .

При растворении газов в воде коэффициент сжимаемости изменяется в соответствии с отношением

$$\beta^{*'} = \beta(1 + \varepsilon b_i), \quad (2-105)$$

где ε — коэффициент, который для растворенного CH_4 или CO_2 не превышает значения $0,01$ [328].

При снижении давления ниже точки эвазии (или ниже давления насыщения) и выделении небольшого объема газовой

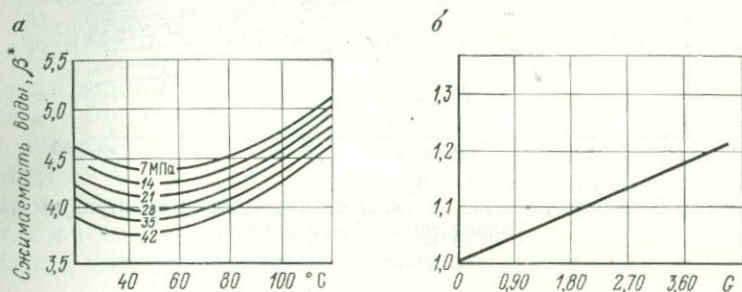


Рис. 41. Сжимаемость подземной воды

а — зависимость сжимаемости подземной воды от температуры и давления;
 б — сжимаемость подземной воды как функция газового фактора

фазы сжимаемость изменяется скачкообразно согласно отношению

$$\beta_{\text{сж}}^* = \beta^* \frac{\partial b_i}{\partial p} \left[\frac{zT}{273,16p} - (0,445 \cdot 10^{-4} \bar{v}_i) \right], \quad (2-106)$$

где $\beta_{\text{сж}}^*$ — коэффициент сжимаемости двухфазовой смеси воды и газа в точке эвазии; z — коэффициент сжимаемости газа, выделяющегося из воды. Основные зависимости сжимаемости воды приведены на рис. 41.

2.5.4. Коэффициент вязкости воды

Вязкость воды обычно больше, чем у газа. Она характеризуется уравнением

$$F = \eta S \frac{dv}{dz}, \quad (2-107)$$

или

$$\tau = \eta \frac{dv}{dz}, \quad (2-108)$$

где F — сила, действующая между параллельными слоями жидкости на площади S , с постоянным скоростным градиентом dv/dz ; $\tau = F/S$ — напряжение течения.

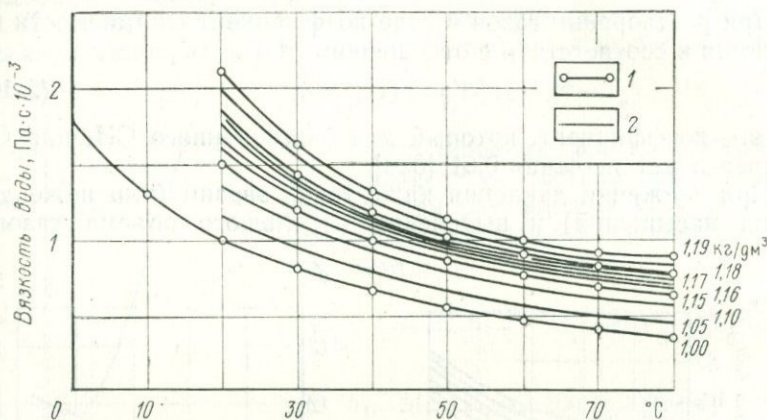


Рис. 42. Зависимость вязкости воды от плотности и температуры (по Зайдельсону и Чистовскому)

1 — эмпирические кривые; 2 — кривые эксплуатации

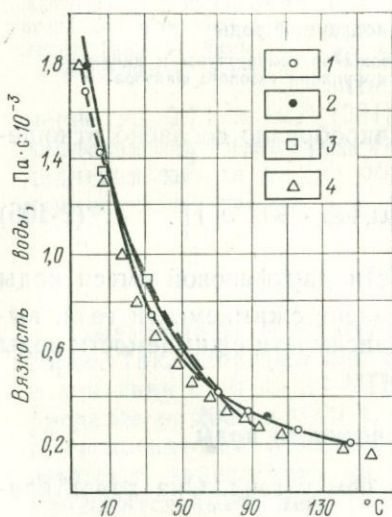


Рис. 43. Вязкость воды как функция температуры при разных давлениях [6]

1 — вода с содержанием 6 вес.% соли при нормальном давлении; 2 — вода с содержанием 6 вес.% соли при давлении $0,975 \cdot 10^5$ Па; 3 — вода с содержанием 6 вес.% соли при давлении 48,74 МПа; 4 — вода с содержанием 6 вес.% соли при давлении насыщенных паров

Преобразованием определяющего уравнения (2-107) и подстановкой основных величин СИ, получим главные единицы динамической вязкости (в паскаль-секундах) *

$$\eta = \frac{F}{S} \frac{dz}{dv} = \frac{Н}{м^2} \frac{м}{м \cdot с^{-1}} = Н/см^2. \quad (2-109)$$

Кинематическая вязкость, определяемая как отношение динамической вязкости η к плотности жидкости ρ , используется при рассмотрении течения жидкостей.

* Ранее в качестве единицы вязкости применялся сантипуаз сП ($10^{-3} Н \times см^{-3}$), позднее названный миллибернум. $1 сП = 10^{-3} Па \cdot с$ (миллипаскаль-секунда).

Вязкость минерализованной воды в значительной мере изменяется в зависимости от температуры (рис. 42) и очень незначительно — при изменении давления. На рис. 43 показана вязкость чистой воды как функция температуры при различных давлениях. Содержание растворенных газов уменьшает вязкость воды; у малорастворимых немоллярных газов это влияние при низких давлениях не имеет значения.

В уравнениях двухфазового течения (см. разделы 2.6 и 3.5.7) приводится соотношение динамической вязкости газовой и жидкой фаз. При практических расчетах, как правило, учитывают только изменения вязкости, зависящие от состава, давления и температуры газовой фазы; для воды — только температурную зависимость.

2.5.5. Коэффициенты диффузии газов в воде

Концентрация газовых компонентов в воде есть функция времени и пространственных координат. Если в столбе сечением q переместятся n молей вещества i в направлении z за время τ , то концентрация c_1 на уровне z_1 возрастет до c_2 на уровне z_2 . Если это перемещение вещества постоянно (в пространстве и времени), то дифференциал перемещения вещества во времени в соответствии с первым законом диффузии Фика равен

$$\frac{dn}{q d\tau} = -D_i \frac{dc}{dz}, \quad (2-110)$$

где $\frac{dc}{dz}$ — соответствующая составляющая градиента концентрации; D_i — коэффициент молекулярной диффузии газа i в воде.

Диффузный поток J_z в направлении z (левая часть уравнения (2-110) определяется числом молей, перемещаемых в 1 с через площадь 1 м². Коэффициент молекулярной диффузии в СИ имеет размерность метр на секунду в минус первой степени (м · с⁻¹).

Для определения времени τ , при котором происходит диффузионный перенос определенного количества газа в столбе с основанием 1 м², проинтегрировав отношение $J_z \frac{dn}{q d\tau}$, где $q = 1$ м², получим:

$$\tau = \frac{(n - n_0)}{J_z}. \quad (2-111)$$

При этом принимается, что процесс начался во время $\tau = 0$ при исходном количестве газа n_0 , продолжался в течение τ и завершился при количестве газа n .

Первый закон Фика [94, 97] выражает в целом обыкновенное явление диффузии, и его можно использовать при упрощенном случае так называемой *установившейся диффузии*, где разница концентраций постоянна. На практике можно принять, что количество газа, проникающего в основание диффузионного столба, равно количеству газа, выделяющегося на его верхней границе.

Коэффициент диффузии D_i газа в воде можно вычислить с помощью эмпирического уравнения Уайка—Ченджа [130].

$$D_i = \frac{7,4 \cdot 10^{-8} (\Phi_2 M_2)^{0,5} T}{\eta_g (V_{mi})^{0,6}}, \quad (2-112)$$

где M_2 — молярная масса растворителя; Φ_2 — фактор ассоциации, который для воды равен 2,6; η_g — вязкость газа; V_{mi} — молярный объем газа.

Точность расчета по этому уравнению составляет около 10 %. Коэффициенты диффузии, установленные эмпирически разными авторами для системы однокомпонентных газов и воды, приведены в табл. 17.

Диффузионный перенос газов в обводненной породе (коллекторе) прямо пропорционален градиенту концентрации газов в подошве коллектора, а также водопроницаемости и влажности породы (см. раздел 2.6). Уменьшение пористости, проницаемости и насыщения породы понижает скорость диффузионного переноса.

В физико-химической гидродинамике иногда используется отношение

$$Re = \frac{v \sqrt{k}}{D_i}, \quad (2-113)$$

где Re — критерий Пекле; v — скорость течения воды, $m \cdot c^{-1}$; k — проницаемость, m^2 .

При $Re > 1$ преобладает конвективный перенос вещества; при $Re < 10^{-2}$ — диффузионный перенос (см. табл. 3). Если использовать значения D_i , равные 10^{-7} — 10^{-9} , то можно показать, что диффузионный перенос вещества начинает преобладать при скорости течения воды, измеряемой метрами и долями метра в год, т. е. при низких гидравлических градиентах и проницаемостях [415]. В условиях, где имеют место и фильтрация, и диффузия, перенос вещества водой можно выразить *уравнением конвективной диффузии*

$$J = J_{\text{конв}} + J_{\text{диф}} \quad (2-114)$$

или

$$J = v c - (D_i \text{ град} \cdot c), \quad (2-115)$$

где $J_{\text{конв}}$, $J_{\text{диф}}$ — конвективный и диффузивный переносы

Коэффициенты молекулярной диффузии двухкомпонентной системы
«газ—вода» для газового компонента D_i [1, 4, 130, 413]

Газ	Данные, полученные эмпирическим путем разными авторами: в числителе — температура, °С, в знаменателе — D_i , 10^{-9} м ² /с				
	H ₂	10/4,60 20/5,00 60/13,1	10/4,34 25/7,07 25/3,36	15/3,67 30/7,00 18/3,59	17/5,20 40/8,30 16/4,73
He	10/5,50 25/9,50 60/14,9	15/5,68 25/6,30	15/7,65 30/8,00 24/8,30	20/6,84 40/8,80 20/6,80	20/8,95 50/11,70
CH ₄	10/1,90 40/2,38	20/1,68 50/4,70	20/1,49 60/6,70	30/3,0 60/3,55	40/4,20
CO	10/1,07 60/5,68	20/2,03	30/2,43	40/3,62	50/4,11
N ₂	10/1,29 20/1,66 30/2,00 55/3,80	10/1,80 20/2,60 30/3,50 60/6,50	15/1,35 25/1,80 40/2,83	15/1,94 25/2,01 40/4,30	18/1,62 25/2,25 50/5,10
C ₂ H ₆	10/1,60 25/1,88 60/4,90	15/1,40 30/2,80 60/3,55	20/1,20 40/2,38	20/1,68 40/3,80	20/2,30 50/4,10
C ₃ H ₈	10/1,30 40/2,70	20/1,80 50/3,50	20/1,49 60/4,40	30/2,40 60/3,55	40/2,38
$n=C_4H_{10}$	10/0,83 40/2,50	20/0,97 50/3,30	20/1,40 60/2,51	30/1,90 60/4,30	40/1,59
O ₂	10/1,54 20/2,30 25/2,60 40/3,80	10/1,70 20/2,01 25/2,07 40/3,33	15/1,66 22/2,25 29,6/3,49 50/4,20	16/1,87 25/2,60 30/2,80 55/4,50	18,2/1,93 25/2,11 37,0/3,00 60/5,70
Ar	10/0,97 20/1,68 25/2,00 60/6,70	10/1,70 20/1,94 30/3,57	15/1,43 20/2,30 30/2,70	15/1,79 25/1,92 40/3,80	20/2,48 25/2,02 50/4,80
CO ₂	10/1,17 16,4/1,57 24,8/1,94 30/2,29 40/2,75	10/1,28 18/1,71 25/1,87 30/2,25 50/3,24	10/1,30 18/1,46 25/1,85 35/3,26 52/3,61	15/1,40 20/1,77 25/1,95 35/2,17 65/4,29	15/1,39 20/1,62 25/1,98 40/2,80

Газ	Данные, полученные эмпирическим путем разными авторами: в числителе — температура, °С, в знаменателе — D_i , 10^{-9} м ² /с				
	H ₂ S	15,5/1,43	16/1,77	25/1,36	
Ne	10/2,61 50/6,50	20/3,00 60/8,08	22,2/2,80	30/3,81	40/5,39
Kr	10/1,45 60/5,54	20/1,68	30/2,17	40/2,77	50/4,07
Xe	10/0,41 60/3,98	20/0,60	30/1,02	40/1,56	50/2,77

вещества; v — вектор скорости течения жидкости; c — средняя концентрация растворенного вещества.

Однако обычно перенос вещества пропорционален не только градиенту концентрации, но и градиентам температуры и давления. На практике в большинстве случаев не учитывается влияние температуры и давления, поскольку в условиях земной коры перенос вещества, обусловленный диффузией, превосходит в несколько раз баро- и термодиффузионное течения.

Уравнение (2-113) можно записать в виде

$$Pe = \frac{vL}{D_i} = \frac{J_{\text{конв}}}{J_{\text{диф}}}, \quad (2-116)$$

где L — характерный параметр — линейный отрезок, в пределах которого происходят изменения концентрации наблюдаемого компонента (см. табл. 3).

Параметр L определяется уравнением

$$L = \frac{(n - n_0)}{\text{grad} \cdot c}, \quad (2-117)$$

где n , n_0 — те же величины, что и в уравнении (2-111).

С помощью L можно определить мощность зоны диффузии, так как

$$L = \sqrt{(2D_i\tau)}. \quad (2-118)$$

В уравнении (2-118) L имеет линейное значение (м). В пределах этой зоны происходит изменение концентрации под влиянием диффузии за некоторое геологическое время τ , например с начала существования данного седиментационного бассейна. Уравнение (2-118) характеризует среднюю ширину диффузион-

ной зоны в любом сечении в данное время, т. е. расстояние, на котором произошло бы диффузионное перемещение вещества, если бы не существовало перемещения подземных вод.

2.5.6. Теплопроводность воды

Сведения о значениях теплопроводности воды (ее определение см. в разделе 2.3.4) приведены в табл. 15. Малые изменения теплопроводности, связанные с минерализацией до $50 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ и содержанием газа, при практических расчетах во внимание не принимаются. Вода, однако, в значительной мере влияет на тепловые свойства пород (коллекторы), и ее теплопроводность должна учитываться при определении оптимальных условий эксплуатации термальных газонасыщенных вод или при использовании геотермальной энергии Земли с помощью откачки гипертермальных вод [244].

2.5.7. Коэффициент электропроводности

Электропроводность водных растворов (природных вод) является функцией содержания в растворе ионов, свойств растворенных веществ и температуры. Основное отношение для определения электропроводности растворов исходит из теории электролитической диссоциации и может быть выражено уравнением

$$\sigma = \alpha c (u^+ + u^-), \quad (2-119)$$

где σ — удельная электропроводность; α — степень диссоциации; c — концентрация раствора; u^+ , u^- — подвижность ионов (положительных и отрицательных).

Приведенная зависимость действительна лишь для низких концентраций растворенных веществ; для более высоких концентраций должно использоваться уравнение (2-119), дополненное коэффициентами активности.

При измерении электропроводности исходят из обратного значения удельного сопротивления раствора и удельной электропроводности, которые затем подставляются в выражение

$$\sigma = \frac{1}{R} C, \quad (2-120)$$

где R — сопротивление между электродами измерительного зонда прибора; C — константа электродов.

Константа электродов, а также сопротивление среды в процессе эксперимента меняются при изменении электрических свойств поверхности электродов (загрязнения, нарушения проводимого слоя и т. д.). В работе [263] для технической практики предложен метод, позволяющий обходиться без определения

константы электродов, путем использования калибровочных растворов с известной проводимостью.

Кроме растворенных солей, на удельную электропроводность воды влияют и некоторые газы (прежде всего диссоциирующие H_2CO_3 или HS^-). Инертные газы вызывают на электродах изменение константы C в результате выделения на электродах пузырьков, тем самым уменьшая площадь активной поверхности.

2.5.8. рН и окислительно-восстановительный потенциал Eh

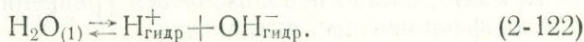
Активность водородных ионов и окислительно-восстановительный потенциал являются наиболее чувствительными показателями состояния равновесности в природных водах. При транспортировке проб с места отбора воды до лаборатории происходят те или иные изменения в химическом составе воды. Почти все изменения являются следствием нарушения природного состояния воды, и прежде всего выражаются в нарушении парциального давления газа, переходе двухвалентных форм Fe^{2+} и Mn^{2+} в высшие валентности, гидрокарбонатов — в карбонаты, развитии деятельности бактерий и водорослей и т. д. Все эти изменения сказываются на значениях рН и Eh , поэтому эти величины обязательно должны определяться в поле.

Величина рН определяется как отрицательный десятичный логарифм активности водородных ионов (H_3O^+)

$$\text{pH} = -\log a(\text{H}_3\text{O}^+) = -\log [c(\text{H}_3\text{O}^+) \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}], \quad (2-121)$$

где a , c , γ — активность, концентрация и коэффициент водородных ионов.

Активность водорода в воде определена обратимостью реакции



Константа равновесия этого уравнения определяется отношением

$$\frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} = K. \quad (2-123)$$

Так как активность чистой воды равна единице, то ионный продукт равен константе равновесия $a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} = K$. Константа равновесия K зависит от температуры. Эту зависимость можно выразить разными эмпирическими уравнениями, например [340]:

$$\log K = \frac{-5242,39}{T} + 35,3944 - 0,008530T - 11,826 \log T.$$

Между активностью водородных ионов и рН существует следующая зависимость

$$\left. \begin{aligned} \text{pH} &= -\log a_{\text{H}^+}; \\ a_{\text{H}^+} &= 10^{-\text{pH}}. \end{aligned} \right\} \quad (2-124)$$

Шкала рН водных растворов имеет пределы от 1 до 14, причем рН от 1 до 7 отвечает кислым растворам, рН = 7 — нейтральным, а рН > 7 — щелочным. Величина рН зависит не только от температуры, но и от давления. В насыщенных газом водах на нее, помимо состава и концентрации растворенных солей, в значительной степени влияют также CO₂ и H₂S.

Кроме рН, важной характеристикой природных вод является окислительно-восстановительный потенциал *Eh*. Это потенциал окислительно-восстановительной системы, отнесенный к стандартному водородному электроду. Он характеризуется уравнением Петерсона

$$Eh = E_0 + \left[\frac{0,059}{n} \log \frac{a_{\text{ок}}}{a_{\text{вос}}} \right]_{(25^\circ \text{C})}, \quad (2-125)$$

где *E*₀ — стандартный потенциал; *n* — количество полученных электронов; *a* — активность.

Если окислительно-восстановительный потенциал сопоставляется с иным, нестандартным водородным электродом, то расчет производится по формуле

$$E_r = Eh + E_{\text{реф}}, \quad (2-126)$$

где *E*_{реф} — потенциал референтного электрода (например, каломелевого, хлористо-серебряного), определяемый отношением к стандартному водородному электроду [334].

E_r так же, как и рН, является функцией температуры и давления и вместе с ним служит индикатором геохимических и термодинамических процессов, протекающих в водной среде.

В геологической практике часто используется введенное Кларком значение гН, которое приближенно характеризует окислительно-восстановительные системы. гН можно определить по измеренным рН и *E_r* согласно выражению

$$\text{гН} = \left[\frac{E_r + 57,73 \text{pH}}{28,86} \right]_{(18^\circ \text{C})}. \quad (2-127)$$

Шкала гН начинается с нуля (упругость водорода на блестящей поверхности платинового электрода, равная атмосферному давлению), а заканчивается значением 42,6 (упругость кислорода на блестящей поверхности платинового электрода, равная атмосферному давлению). На практике систему гН принимают следующим образом: при гН > 25 — окислительные условия, при гН < 15 — восстановительные [350]. Единица гН

рассматривается как отрицательный логарифм парциального давления водорода

$$gH = -\log p_{H_2}. \quad (2-128)$$

На значении Eh или E_r , а также gH отрицательное влияние оказывает присутствие в растворенных газах свободного кислорода. При парциальном давлении кислорода, большем 10^{-5} МПа, результаты измерения следует оценивать как дефектные.

2.6. СВОЙСТВА ДВУХФАЗОВЫХ СМЕСЕЙ ГАЗА И ВОДЫ

Из однофазового пересыщенного раствора газов в воде может возникнуть двухфазовая смесь в результате падения общего давления, изменения температуры, механического воздействия или же взаимодействия всех этих факторов (см. разделы 2.4.3 и 2.4.4). В зависимости от режима газов в природной воде двухфазовая смесь может возникнуть и на поверхности (на устье исследуемой скважины или в пробоотборнике) на любом уровне от забоя до устья скважины или в коллекторе (см. раздел 3.1.2).

Все процессы и фазовые изменения, вызванные истечением таких растворов на разведочных и эксплуатационных объектах (колодец, скважина, источник), можно в значительной степени заранее оценить, проанализировать качественно, и тем самым повлиять на процесс дегазации. Прогноз, анализ и предотвращение процессов дегазации в коллекторе в настоящее время представляют особенно большие сложности.

2.6.1. Условия возникновения и движение двухфазовых смесей в коллекторах

Параметрами, характеризующими коллекторы и свойства природных жидкостей, которые учитываются при анализе условий течения двухфазовых смесей газов и воды через коллектор, являются:

а) эффективная пористость, формы и кривая распределения размеров пор или трещин, т. е. в общих чертах — тип и степень проницаемости породы;

б) степень насыщения породы водой и газом;

в) химический состав газовой и жидкой фаз, абсолютная концентрация газовой фазы в воде;

г) поверхностная активность, ионообменные, абсорбционные и другие физические свойства породы и жидкости.

Для возникновения течения жидкости через породу необходимо изменение давления на некотором отрезке коллектора. При фильтрации жидкости в направлении к скважине в результате падения давления в пласте ниже давления насыщения начинается выделение газовой фазы из жидкости (см. раздел 2.4.4). Возникает двухфазовая смесь свободной газовой фазы в виде пузырьков и жидкой фазы, содержащей растворен-

ный газ при давлении, отвечающем избыточному насыщению согласно уравнению (2-93) или (2-94). Так как давление насыщения равно статическому $p_{\text{нас}} = p_{\text{ст}}$, малейшее падение давления в системе вызывает возникновение двухфазового течения.

Многочисленными экспериментами, проведенными в 30-х годах разными авторами на моделях преимущественно с водой и углекислым газом, было установлено, что в системе с многими фазами появляются значительные гидравлические сопротивления, поскольку жидкая и газовая фазы препятствуют взаимному перемещению вдоль коллектора. В результате этого общая проницаемость для смеси газов всегда ниже, чем проницаемость для каждой фазы, замеренная отдельно. Абсолютная проницаемость породы для каждой рассматриваемой фазы — газа и воды существенно различна. Вследствие более низкой вязкости, удельной массы, молекулярных размеров и поверхностно активных свойств неполярных газов их абсолютная проницаемость в сухой породе (не смоченной водой) намного выше.

При течении двухфазовой смеси «газ—вода» через породу каждый участок передвижения с соответствующим ему снижением давления испытывает выделение все новых порций газа из жидкости. Выделившийся газ присоединяется к свободной газовой фазе, причем увеличивается доля объема пористой среды, заполненной газом (т. е. насыщения породы газом). В результате снижается насыщение породы водой. Таким образом, на одном и том же участке проницаемой среды фазовая проницаемость для газа и жидкости может приобретать разные значения, что определенным образом зависит от давления. Указанный процесс характеризуется эмпирически полученным графиком зависимости относительной фазовой проницаемости для газа и жидкости (рис. 44 и 45). На графике, приведенном на рис. 44, видно, что при насыщении жидкостью до значений $s = 80-90\%$ относительная проницаемость для жидкости колеблется в пределах $48-70\%$ от первоначальной проницаемости для однофазового состояния. Присутствие от 10 до 20% выделившейся газовой фазы в общем объеме открытых проницаемых пор снижает относительную фазовую проницаемость для жидкости на $1/8$ и даже на $1/2$ от первоначального значения. Причем фазовая проницаемость для газа при указанном насыщении возрастает незначительно вследствие увеличения фильтрационного сопротивления продавливаемых и деформируемых газовых пузырьков через поровые каналы. Часть пузырьков при этом процессе из-за малых размеров пор целиком закупоривает поровые каналы.

Объем пузырьков вследствие сокращения давления может расширяться до размеров наибольших пор и изменять при этом свою форму, располагаясь между зернами породы (рис. 46, а). Согласно отношению (2-92) или (2-93) при уменьшении радиуса

r и постоянном поверхностном натяжении σ возрастает разность давлений Δp на границе фаз. Для ее преодоления, т. е. для возникновения движения пузырька по поровому каналу, необходимо

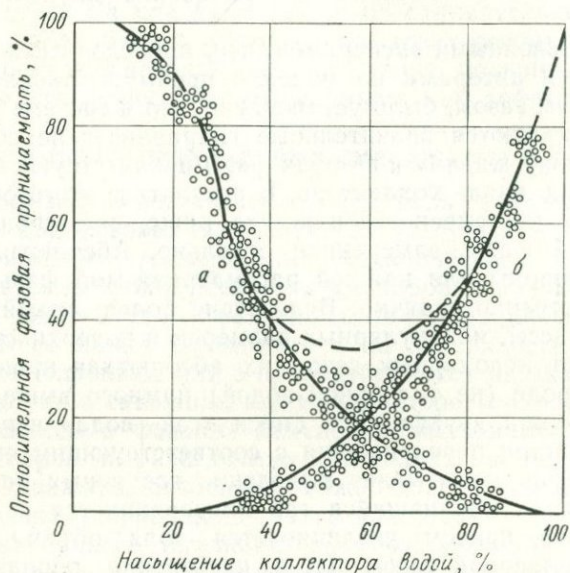


Рис. 44. Зависимость относительных фазовых проницаемостей для CO_2 и воды от насыщения коллектора водой для песков [366]

a — кривая относительных фазовых проницаемостей для газа;
 b — то же, для воды

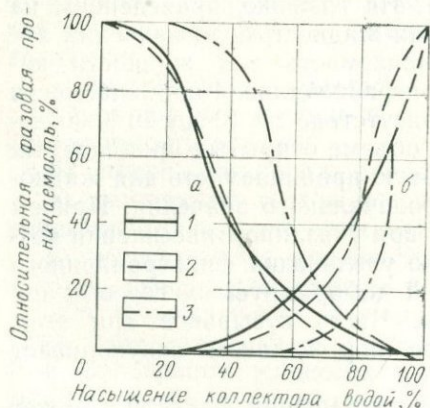


Рис. 45. Зависимость относительных фазовых проницаемостей газов и жидкостей для различных типов пород [367]

a — кривая относительных фазовых проницаемостей для газовой фазы; b — то же, для жидкой фазы; 1 — рыхлые пески; 2 — известняки; 3 — плотные песчаники

увеличение разности давлений $P_1 - P_3$ (рис. 46, б). При большом количестве пузырьков общее фильтрационное сопротивление может заметно возрастать. Явление, при котором избыточное сопротивление увеличивается от передвижения в каналах пор пузырьков, чередующихся с жидкостью, называется обычно *эффектом Жамина*.

Поскольку согласно отношениям (2-92), (2-93) давление внутри пузырька всегда выше давления окружающей жидкости, может произойти дальнейшее перемещение пузырьков в поровых каналах одним из двух способов: 1) сокращением их радиусов с r_1 на r_2 (т. е. сокращением среднего радиуса сферического пузырька r_1 , см. рис. 46, а); 2) снижением давления p_2 в результате частичной диффузии газа в жидкость или деформации пузырьков при значительной разности давлений ($p_1 > p_3$) и их продавливании в поровых каналах. Увеличение разности давлений, однако, вызовет новую эвaziю (выделение) газов в месте падения давления, а суммарным результатом явится дальнейшее снижение доли жидкости в коллекторе за счет возрастания доли газа.

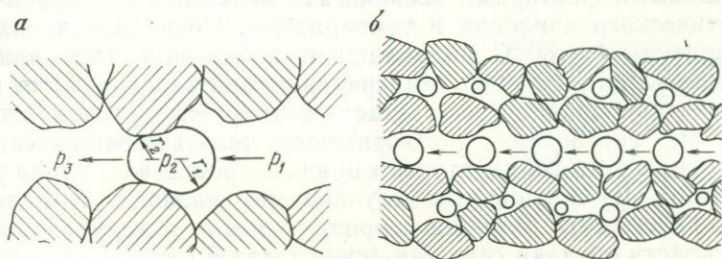


Рис. 46. Возникновение и перемещение пузырьков газа

а — изображение движения пузырька в пористом канале; б — изображение возникновения пузырька эвaziю газов в порах коллектора и эффекта Жаминна. p_1 — давление воды за пузырьком (по потоку); p_2 — давление газа в пузырьке; p_3 — давление воды перед пузырьком; r_1, r_2 — радиусы сфер пузырька при его деформации

В результате проведения большого числа экспериментов, наблюдений и расчетов [167, 367, 399], в связи с эксплуатацией нефтяных месторождений и исследованиями процесса осушения пор при нагнетании газа во время строительства подземных газохранилищ так называемого *аквиферового типа* (см. раздел 6.4), а также процессов, возникающих при эксплуатации нефти путем закачки газовых агентов или вод, насыщенных газом (см. раздел 6.1), были найдены многие зависимости (см. рис. 45) для разных типов пород и проницаемости.

В интервале насыщения жидкой фазой $60\% < (s) < 90\%$ для несцементированных песков эти закономерности отмечены еще Г. В. Пыхачевым [366], показавшим зависимость относительной фазовой проницаемости от насыщения с помощью следующей эмпирической проверенной формулы

$$\psi(s) = \frac{F_g(s)}{F_l(s)} = \frac{k_l(p)}{k} = \frac{k_g(p)}{k_l(p)} = \frac{1,16(1-s)^2 - 0,01}{1,06(s^3 - 0,06)}, \quad (2-129)$$

где $F_{g(s)}$, $F_{l(s)}$ — относительная фазовая проницаемость для газа и жидкости при насыщении s ; $k_{g(p)}$, $k_{l(p)}$ — фазовая проницаемость для газа и жидкости.

2.6.2. Условия возникновения и движения двухфазовых смесей в скважине

При движении воды в скважине ее фазовое состояние зависит от давления насыщения или степени пересыщения раствора, т. е. от поверхностного междуфазового натяжения (см. раздел 2.4.3) или от отношения этих величин к динамическому давлению и скорости движения на уровне фильтра. Возможные режимы газа в воде рассмотрены в разделе 3.1.2.

Главными факторами эвазии газа являются изменения гидростатического давления и температуры. Последние в области температуры до 80°C подавляют в небольшой мере влияние давления. При снижении температуры во время движения воды к устью, как правило, возрастает растворимость газов, причем процессы увеличения растворимости тем существеннее, чем больше разность температуры в прифильтровой части и на устье скважины. В большинстве случаев эта разность температур прежде всего есть функция скорости течения и термоизолирующих свойств обсадки скважин (см. раздел 5.1.2).

В случае притока двухфазовой смеси в скважину процесс эвазии газа, начавшийся еще в коллекторе, продолжается дальше и в значительной мере сопровождается процессом дифференциации химического состава газа.

Если же приток в скважину однофазовый, то возникновение двухфазового течения определяется положением критической точки эвазии относительно устья скважины. При этом на участке дегазации воды характер течения в стволе скважины зависит от количества газа (газового фактора G), времени и пути движения (см. раздел 5.3.1).

2.6.3. Разделение фаз в горизонте и в скважине

При эвазии газа и течения смеси через коллектор в определенном интервале начинает проявляться заметная разница между плотностями и вязкостью газа и жидкости, или зависимость капиллярного давления в порах от насыщения.

Изменение насыщенности коллектора жидкой фазой не носит фронтального характера уже потому, что эвазия газа в коллекторе с гомогенными свойствами по существу следует закону изменения гидростатического давления в процессе отбора жидкости, воспроизводимому депрессионной кривой. Кроме депрессии, здесь играет роль и разность гидростатических давлений на подошве и кровле горизонта. Это явление четко прослеживается в горизонтах, имеющих большие мощности (десятки и

более метров). По этим причинам насыщение коллектора водой имеет в вертикальном направлении различные значения, а именно: наибольшее — в основании горизонта, наименьшее — в кровле. Поэтому определение среднего значения водонасыщенности (см. раздел 3.5.7) представляет сложную задачу.

Указанные процессы проявляются прежде всего в различной скорости фильтрации двухфазовой жидкости в коллекторе (газоводяной эмульсии) и однофазовой (вода с растворенным газом) (рис. 47).

Разделение фаз в скважине проявляется как в состоянии покоя, так и при эксплуатации и заключается прежде всего в относительно бóльшей (опережающей) скорости газовой фазы по сравнению со скоростью жидкой фазы. В состоянии покоя скорость пузырьков вначале возрастает с увеличением их объема (при режиме пузырьчатого дисперсионного течения) примерно до значения десятых долей метра в секунду, а затем существенно не изменяется. С момента начала работы скважины относительная скорость газа вначале падает, а затем возрастает по мере увеличения числа Рейнольдса, характеризующего режим течения.

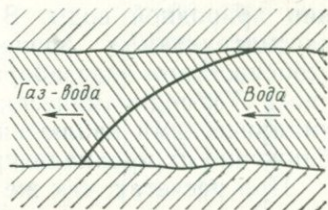


Рис. 47. Схема фильтрации воды и смеси воды с газом в коллекторе со значительной мощностью при разделении фаз

Кроме разделения газовой и жидкой фаз происходит также отстой твердой фазы (песчаная фракция, обломки пород), особенно в состоянии покоя скважин, а также при малых скоростях течения. В водах, содержащих нерастворимую жидкую фазу (например, нефтяные углеводороды), разделение на составляющие происходит согласно разности плотностей. Иногда имеет место прекращение процесса разделения из-за всплывания фазы, не присущей данным условиям (под действием температуры или близких с водными плотностей) [203].

2.6.4. Изменение химического состава газовой фазы при возникновении двухфазовой смеси

Возникновение двухфазовой смеси в водах связано с процессами дегазации. Образование газоводяной эмульсии при большом местном падении давления в начале эксперимента можно сравнить с равновесным процессом дегазации, поскольку в этом случае перемещение газа происходит под влиянием диффузии (см. раздел 2.4.4). В природных условиях, однако, такой процесс нетипичен, поскольку при значительном падении давления увеличиваются радиальное и вертикальное течения. Как только спонтанная газовая фаза (в результате изменений фазовой

проницаемости, проскальзывания, разделения фаз и т. п.) начнет отделяться, создаются неравновесные условия для части газа, оставшейся в растворенном состоянии. В этом случае газовая фаза вступает в соприкосновение с иными долями уже ранее дегазированной жидкости или же собирается в осушенных частях пласта, под оголовком скважины и др. Дегазированная жидкость, вступающая в контакт со свежей газовой фазой (имеющей преобладающий состав одного компонента), частично освобождает новые порции газовой фазы, способствуя ее увеличению [как, например, при глубинном выделении CO_2 и т. п. согласно уравнению (3-5), см. раздел 3.1.2].

Описанные процессы зависят не только от состава, количества газа и воды, давления, температуры, но и от характера и проницаемости коллектора, что определяет скорость фильтрации природной воды. В скважине интенсивность протекания рассматриваемых процессов определяется конструктивными особенностями водозабора и, следовательно, скоростями течения смеси. Термодинамическими расчетами [327, 328], дополненными эмпирическими наблюдениями на моделях, можно весьма приблизительно их проанализировать.

При расчетах, так же как и при лабораторных опытах с системой «газ—вода» в присутствии и при влиянии породы, могут рассматриваться только два типа процессов дегазации [6] или же их комбинация в ограниченном интервале.

При так называемой полной дегазации исследуются равновесные отношения между составами жидкой и газовой фаз при условии, что выделившаяся газовая фаза остается постоянно в контакте с жидкой фазой. С помощью микропроб и специальных подсчетов исследуются изменения молярной концентрации компонентов в обеих фазах. Этот способ имеет недостатки (см. разделы 2.4.1; 2.4.2) [229]. Точность рассматриваемого способа определяется прежде всего степенью неточности соответствующих графиков или табулированных значений равновесных констант, а также регламентируется возможными неточностями при отборе и анализе отдельных малых проб.

При так называемой дифференцированной дегазации исследуются равновесные отношения между газовой и жидкой фазами в процессе дегазации, протекающей ступенчато. Выделившаяся доля газовой фазы при каждой ступени дегазации после установления термодинамического равновесия в системе «газ—вода» извлекается и полностью анализируется.

Этот метод более удобен для применения методов газовой хроматографии и электрохимии, широко используемых при изучении фазового равновесия природных вод [186, 340].

Однако число ступеней последовательной дегазации при втором способе или же конкретные условия опыта моделирования природных условий ограничены возможной точностью измерений и условиями отделения единичных объемов газовой фазы

из $p-V-T$ автоклава. В данном случае также требуется воспроизведение эксперимента для определения средней ошибки отдельных результатов, полученных аналитическими методами.

В реальных условиях обводненного коллектора (т. е. при присутствии третьей фазы — породы, или внутри этой третьей фазы) описанный способ очень затруднителен и обычно для многокомпонентных пород и жидкостей не применяется. При специальных исследованиях, как, например, изучении условий возникновения простых минералов в гидротермальном процессе под воздействием газов (прежде всего CO_2 и H_2S) в связи с формированием месторождений полезных ископаемых, рассмотрением формирования химического состава гипертермаль-

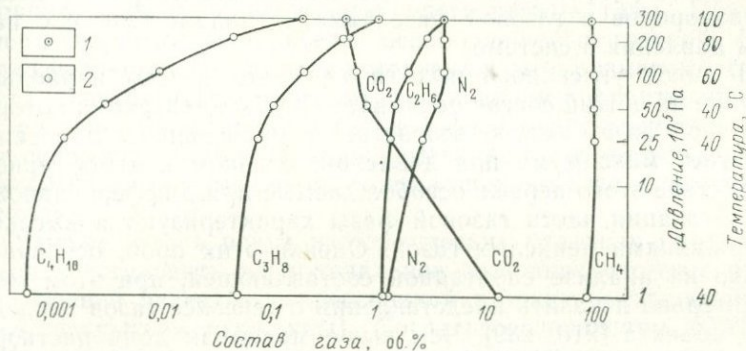


Рис. 48. Зависимость концентрации компонентов природного газа, выделяющегося из раствора (воды), от давления и температуры (с использованием данных А. Ю. Намиота [328])

1 — состав исходного газа, находившегося в равновесии с раствором; 2 — расчетный состав газа, выделяющегося из воды при снижении давления или изменении температуры

ных газированных вод и т. д., этот метод можно использовать для анализа поведения системы, состоящей из нескольких компонентов (например, «минерал—вода— CO_2 »). При исследовании процессов, протекающих в скважине, т. е. в неизотермической среде, определение условий фазового равновесия системы должно базироваться на изучении дегазации в различных режимах, т. е. при различных температурных зависимостях $(p-V)_T$. Пример такого опыта приведен на рис. 48.

В условиях движения подземных вод в коллекторе дегазация их происходит по некоторой средней закономерности между указанными типами процессов. Вначале она ближе к процессу полной дегазации, затем — к дифференциальной. Для однокомпонентных газов (например, когда содержание CO_2 в газовой фазе $>99-97$ об. %) этой разницей можно пренебречь.

По мере увеличения сложности газовой фазы (числа газовых составляющих, объемов и относительной концентрации газовых

компонентов в смеси) возрастают и изменения в химическом составе газа, что ведет к усложнению его количественных определений и интерпретации практических результатов разведки (см. разделы 3 и 4).

Наибольшее изменение химического состава при возникновении двухфазовой эмульсии в коллекторе происходит у смесей растворенных газов, содержащих в хорошо проницаемых породах вместе с большим объемом CO_2 также заметные доли других компонентов.

Из раствора смеси углеводородных газов при эвазии газа вместе с определенной долей метана освобождается наибольшая часть малорастворимых гомологов (пропан, бутан и т. д.). Далее, при дифференцированной дегазации концентрация высших углеводородов в газовой фазе заметно падает вместе с падением давления в системе.

В смеси углеводородных газов, азота и CO_2 наибольшее влияние на общий состав оказывает CO_2 , концентрация которого в газовой фазе заметно возрастает с уменьшением давления и достигает максимума при давлении, близком к атмосферному. Вследствие этого первые освобождаемые при дифференцированной дегазации части газовой фазы характеризуются высокими содержаниями неких газов. Оценки этих проб, основанные только на анализе спонтанной составляющей, при этом могут значительно исказить представления о генезисе газов исследуемого объекта [210, 239]. Чем выше молярная доля растворенного в воде CO_2 или H_2S в условиях пласта, тем больше относительная концентрация неких компонентов в газовой фазе отскачиваемой двухфазовой смеси. Это обстоятельство обычно используется при поверхностной сепарации газов и учитывается при анализе глубинных проб (см. раздел 4.4.).

В водах, насыщенных преимущественно некими газами атмосферного происхождения (с низкими парциальными давлениями и давлением насыщения) (см. табл. 1), эвазия приводит прежде всего к освобождению азота, растворимость которого примерно в два раза меньше растворимости кислорода и в 26 раз меньше растворимости CO_2 (см. рис. 17 и 18).

Кроме того, следует учитывать и другой процесс, приводящий к искажению исходного состава растворенных атмосферных газов. Здесь следует принимать во внимание масштабы проявления окислительных процессов, обедняющих воду кислородом. Иначе говоря, дифференциация в составе газов происходит в результате увеличения доли хорошо растворимых компонентов, прежде всего CO_2 , и в меньшей мере кислорода, что происходит дважды: вследствие растворения при контакте с атмосферным воздухом, а затем в результате изменения p — V — T условий в коллекторе. Описанные выше эмпирически проверенные данные осложнены влиянием температур. При температурах от 5 до 25 °C (т. е. на относительно небольших глубинах) в условиях

господствующих здесь низких давлений, дифференциация в составе газов, выделяющихся из воды, по сравнению с первоначальным их химическим составом, заметнее, чем при температурах в диапазоне — 60—100° С, где растворимость большинства газов имеет минимальное значение (см. рис. 18—26).

В целом можно считать, что при дегазации водных растворов освобождаются прежде всего менее растворимые газовые компоненты. При дальнейшем движении растворов через породу проявляются процессы сорбции. Причем в данном случае взаимодействуют такие факторы, как литологические особенности породы, давление, температура и скорость движения воды. Здесь ведущую роль играет прежде всего различие в растворимости газов, поскольку порода в качестве полярного сорбента адсорбирует воду, содержащую растворенные газы. Поэтому малорастворимые компоненты освобожденной газовой фазы (с дифференциацией согласно молекулярным размерам) будут всегда передвигаться по всему газоводяному фронту природных растворов и доля их в газовой фазе будет увеличиваться. При скоростях движения воды, вызванных депрессией, можно пренебречь обычно медленным перемещением газа в результате диффузии.

Отметим, что в почти изотермических условиях коллектора нельзя восстановить первоначальное состояние системы путем прекращения развития депрессионной воронки (остановкой откачки, закрытием скважины). Согласно отношениям (2-93) и (2-94), для повторного растворения газа, выделившегося в спонтанное состояние, необходимо, чтобы давление нагнетания превышало первоначальное статическое давление ($p_{нас} \geq p_{ст}$). При этом из освобожденной газовой фазы растворяются легко растворимые компоненты, а спонтанная часть обогатится менее растворимыми компонентами. Кроме того, смесь изменит свой состав в процессе движения. Для полного растворения всех газов потребовалось бы давление большее, чем первоначальное. Подобно эвазии газов, процесс растворения характеризуется определенным запаздыванием, и в силу этого при движении смеси в пласте он был бы растянут во времени. Это явление объясняет гистерезис кривых притоков [367, 394] при переходе от больших к меньшим значениям функции $Q = f(\Delta p)$.

При анализе процессов дегазации в коллекторе следует учитывать, что при изменениях относительных фазовых проницаемостей имеет место также проскальзывание газовой фазы. Так, область, примыкающая непосредственно к скважине, содержит больше газа с низкой растворимостью по сравнению с участками коллектора, не подверженными влиянию эксплуатации. Для его растворения было бы недостаточно давление даже большее, чем в пласте. Это обстоятельство в значительной мере влияет на увеличение притока в скважину при резкой остановке эксперимента, что приводит к переливу. Объемы газовой фазы,

освободившейся в коллекторе при сдавливании столбом жидкости с большим давлением, практически незначительны [256] и имеют влияние лишь на начальный состав газов при возобновлении эксплуатации.

Так как при эвазии и разделении фаз в скважине доли газа, сопутствующие своей жидкости, могут быть удалены на расстояние, равное разности уровней точки эвазии H_a и устья скважины H_w , обновление химического состава газов в скважине не реально. Изменения состава газов вследствие проскальзывания отдельных их составляющих из-за различных скоростей газа и жидкости, разделения фаз, конвекции и диффузии, в скважине более ощутимы, чем в породе. Это обстоятельство оправдывает специальное требование по смене жидкости в скважине перед отбором проб на анализ. Кратность смены жидкости зависит от величины депрессии, а для неэксплуатирующихся объектов — от времени консервации.

При откачках и поверхностном разделении (см. раздел 3.5) на объектах, находящихся долгое время на консервации (закрытых под давлением или открытых с отрицательным уровнем), можно установить зависимость фазовых соотношений и состава газов, выделяющихся из воды, от ее отобранного количества. Для получения постоянных значений иногда необходимо откачать десятикратный объем скважины. Состав отделившегося газа, вначале обогащенного наиболее растворимыми компонентами (CO_2 , O_2 , CH_4), изменяется в сторону увеличения доли малорастворимых газов (N_2 и др.). Этот процесс зависит от содержания газов, их состава, глубины объекта, температуры и времени консервации. Наиболее распространены термоконвективные течения и турбулентная диффузия, проходящая одновременно с естественным течением воды в скважине (при установившемся давлении).

3. РАЗВЕДКА ГАЗОНАСЫЩЕННЫХ ВОД

Методы и техника поисков, разведки и оценки запасов вод, насыщенных газом, во многом подобны или тождественны методам, используемым для других природных жидкостей. Для некоторых жидкостей и их скоплений (как, например, месторождений нефти, сухих природных газов и газоконденсатных месторождений) были разработаны многочисленные методические инструкции и рекомендации по разведке. Их содержание в начале прошлых лет все время углублялось и специализировалось на основе новых теоретических знаний и практического опыта. В последнее время их улучшению способствовали более точная техника измерений и совершенствование методов интерпретации, использующих ряд программ для аналоговых моделей и вычислительных машин [34, 136].

Одновременно также были разработаны более совершенные инструкции и методические руководства для обычных подземных [354, 356], минеральных и термальных [160, 420] вод. Сложные тектонические условия нефтеносных районов Чехословакии обусловили необходимость издания «Методов гидрогеологических исследований глубоких структур». С учетом имеющихся руководств были начаты работы для выявления глубоких месторождений гипертермальных вод [70, 319]. Эти публикации и другая обширная литература по методике гидрогеологических исследований ориентированы, однако, на гидродинамические или же отдельные термодинамические проблемы, в то время как практические и методические вопросы разведки газов в подземных водах выпадают из поля зрения. Указанный пробел автор старается восполнить в последующих двух главах данной работы. Другие проблемы, не зависящие прямо от специфики полевых и лабораторных исследований газового содержания подземных вод и связанные с вопросами разведки и оценки запасов их месторождений, можно решать с помощью упомянутых выше работ.

3.1. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ И ТЕХНИКИ РАЗВЕДКИ

Методы, технику и технологию разведки, а также последующую эксплуатацию подземных вод, насыщенных газом, можно классифицировать в зависимости от цели разведочных работ, содержания и состава газа в водах. Методические, технические и технологические сложности разведки возрастают, с одной стороны, с продолжительностью ведения работ, а с другой — в зависимости от величины газонасыщенности подземных вод и содержания в них некоторых других компонентов.

Значительные затруднения возникают при изучении вод, в которых присутствуют горючие компоненты в концентрациях, способствующих возникновению в воздухе взрывающихся смесей. Наиболее сложными считаются системы, которые при общем высоком содержании газов характеризуются значительными концентрациями сероводорода. При этом разведка бывает сильно осложнена не только из-за угрозы токсичности H_2S , но и вследствие сильной коррозии бурового и экспериментального оборудования.

3.1.1. Классификация по целевому назначению разведочных работ

В соответствии со временем и техническими требованиями разведочных и исследовательских работ можно выделить ряд методов разведки для различных целей.

1. Получение одноразовых аналитических данных для суждения о генезисе и возрасте вод и газов в коллекторах и степени их равновесного (неравновесного) состояния с породой. Эти исследования не всегда проводятся с применением опытных откачек, однако такие оценки возможны лишь в случаях, когда известны сведения о дебите, давлении на устье скважины и т. п.

2. Повторное получение информации о химическом составе вод и газов и их изменении в продолжительном интервале времени (например, за гидрологический год), о падении или нарастании содержания в воде природных и искусственных компонентов и т. д. Эти работы не всегда требуют проведения опытных гидрогеологических работ.

3. Оценка запасов газов в подземных водах прежде всего промышленно используемых, установление «статической» составляющей и «динамических» источников этих газов (например, для подготовки предварительного проекта дегазации и осушения угольных бассейнов) и т. п. При этих измерениях нельзя обойтись без проведения краткосрочных гидрогеологических исследований.

4. Расчет оптимальных конструкций эксплуатационного оборудования в скважинах (эксплуатационные колонны, насосы и т. п.), оптимальной мощности и режима работы, узлов регулировки газоотделения, транспортировки, накопительного оборудования для целей долговременной эксплуатации и использования вод, насыщенных газом. Необходимые в данном случае измерения могут быть дополнением или самостоятельным этапом детальных гидродинамических исследований.

5. Прогноз долговременных качественных и количественных изменений свойств (например, физические, физико-химические, бальнеотерапевтические, коррозионные и т. п.) эксплуатируемых вод при постоянной эксплуатации с естественным или принудительным отбором вод (перелив и откачка). Определения

свойств проводятся всегда после окончания и оценки результатов детальных гидрогеологических исследований на объекте, предназначенном для долговременной эксплуатации.

Перечисленные работы (пункты 1—5) в большинстве случаев не требуют новых (буровых) разведочных выработок. Они могут проводиться и в существующих эксплуатационных и наблюдательных скважинах, на естественных источниках. Однако часто они требуют специального технического оборудования устья и оголовка скважины, их герметизации, установки насосного оборудования и т. п.

6. Наблюдения за возможным изменением состава подземных вод на основе регистрации содержания некоторых компонентов газов в водах (например, CO_2 , H_2S , N_2 , CO , CH_4). Особое внимание следует обращать на изменение состава вод при контакте с органическими веществами (нефть и нефтяные углеводороды, фекалии и т. п.) и сульфатами. При подходящих гидрогеологических условиях можно использовать последовательность методов исследований, изложенных в пункте 2.

7. Расчет оптимального способа эксплуатации «динамических источников» подземных вод, насыщенных газом, с учетом зависимости режима давления газов в водах с напорным уровнем при установившемся и неустановившемся движении, однофазовом и двухфазовом (например, в рамках проектирования ванн или розлива столовых минеральных вод и их обеспечения водой, а также при детальном проектировании осушения и дегазации угольных бассейнов и т. д.). Подход к решению этой задачи аналогичен указанному в пункте 4.

8. Оценка и расчет зависимости режима подземных вод от скопления неуглеводородных не кислых (N_2) и кислых (CO_2 , H_2S) газов, включая газы подземных хранилищ (CO , H_2).

9. Оценка и расчет зависимости режима подземных вод от скопления углеводородных газов и нефти, включая хранилища углеводородных газов и жидкостей в обводненных коллекторах.

10. Расчеты влияния эксплуатации твердых полезных ископаемых (например, в угольных бассейнах) на режим подземных вод и растворенных газов в них; например, с точки зрения охраны соседних источников обычных, минеральных или термальных вод, насыщенных газом.

Работы, указанные в пунктах 6—10, как правило, не обходятся без детальной гидрогеологической разведки, сопровождаемой бурением скважин, проходкой колодцев и др.

3.1.2. Классификация подземных вод по количеству и качеству растворенных газов

Выбор техники и технологии разведки, особенно буровых работ и откачек, зависит от ожидаемого количества и качества газов в подземной воде. По поверхностным проявлениям на

естественных выходах или искусственных выработках в окрестностях проектируемой разведочной выработки, или же на устье уже законченного объекта без специального проведения анализов газов и воды можно судить о том, что:

1) вода насыщена (или недонасыщена газом) при данной температуре и атмосферном давлении (отмечается отсутствие спонтанной составляющей и возможно выделение газа при механическом воздействии, например при встряхивании пробы воды);

2) вода насыщена газом при температуре воды и давлении, превышающих атмосферные (отмечается выделение спонтанной составляющей).

На основе первоначальных простейших измерений и анализов во втором случае можно лишь приблизительно судить о том, имеется ли спонтанная фаза в коллекторе или дегазация происходит в стволе скважины.

Выделенные таким образом категории объектов позволяют определить способ проведения буровых работ, оборудования источника (скважины, колодца) и проведения гидродинамических испытаний. Для выбора техники и технологии разведки имеет значение лишь вторая группа объектов, у которых при бурении и откачках на устье существуют две фазы. Эти объекты требуют совершенно иного подхода к проведению разведочных работ, по сравнению с таковыми первой категории, для которых можно использовать обычную технику разведки подземных вод.

При разведке объектов второй категории всегда учитывают наименее благоприятный случай двухфазового притока в скважину. Для надежной интерпретации данных разведки кроме того должны быть известны абсолютное количество и состав жидкой и газовой фаз.

С помощью качественного анализа и измерения фазовых соотношений при пробных откачках уже в процессе буровых работ можно выделить в целом пять категорий исследуемых объектов [246].

1. Объекты с однофазовым состоянием жидкости в горизонте, скважине и на поверхности, характеризующиеся неравенством

$$[p_{\text{нас}}(T_3) \leq p_a(T_5) \leq p_y(T_4) \leq p_{\text{дин}}(T_2) < p_{\text{ст}}(T_1)], \quad (3-1)$$

где p — давление (насыщения $p_{\text{нас}}$, атмосферное p_a , на устье скважины p_y , динамическое на уровне фильтра скважины $p_{\text{дин}}$ и статическое $p_{\text{ст}}$); T — температура (атмосферы T_5 , воды на устье объекта при изливе T_4 , воды при условиях выделения газовой фазы T_3 , на уровне фильтра при динамическом давлении T_2 и в коллекторе при статическом давлении после стабилизации T_1).

Обычно принято, что $p_a \leq p_y < p_{\text{дин}} < p_{\text{ст}}$, причем $p_{\text{нас}}$ может согласно содержанию и составу газов приобретать большее или меньшее значение, чем любое из указанных давлений. Далее

считается, что $T_5 \neq T_4 \neq T_3 \neq T_2 \leq T_1$, поскольку у относительно неглубоких объектов температура в направлении от подошвы к кровле в летнее время и при медленном вертикальном движении может постепенно возрастать, в то время как для глубоких скважин она, как правило, снижается. При категоризации объектов с помощью отношений (3-1)—(3-5), особенно когда давление насыщения рассчитывается для некоторого уровня столба жидкости на объекте, пренебрегаем тем обстоятельством, что изменение температур не происходит скачком и что степень пересыщения и характер движения могут оказывать заметное влияние на положение точки эвазии. Оценки осуществляются всегда с учетом наименее приемлемых значений термодинамически установленного давления насыщения (см. раздел 2.4.4). Большинство манипуляций в скважинах, как правило, приводит к механическому нарушению состояния пересыщения.

В данном случае для соблюдения условий неравенства (3-1) необходимо, чтобы атмосферное давление было больше давления насыщения, а последнее — ниже или, в крайнем случае, равно давлению на устье скважины. При этих условиях может возникнуть самоизлив газонасыщенной воды или сниженный уровень будет находиться очень близко к поверхности земли. При этом температура атмосферного воздуха должна быть ниже или одинакова с температурой воды на устье. В этом случае не может возникнуть самопроизвольное выделение газовой фазы из воды, так как растворимость газов в области низких давлений и температур обычно возрастает при падении температуры и повышении давления.

2. Объекты с однофазовым состоянием жидкости в горизонте, скважине или на поверхности (при условии большого изменения температуры), определяемые условием

$$[p_a(T_5) \leq p_{\text{нас}}(T_3) \leq p_y(T_4) < p_{\text{дин}}(T_2) < p_{\text{ст}}(T_1)]. \quad (3-2)$$

Для истечения однофазовой жидкости необходимо, чтобы давление насыщения воды при температуре на устье не превышало устьевого давления. Так как температура воды на устье ниже, чем температура атмосферы, то спонтанное выделение части газовой фазы может возникать только тогда, когда влияние температуры на растворимость будет проявляться более выразительно, чем влияние давления.

3. Объекты с двухфазовым состоянием жидкости в скважине в любом интервале от устья до фильтровой части в соответствии с условием

$$[p_a(T_5) \leq p_y(T_4) < p_{\text{нас}}(T_3) \leq p_{\text{дин}}(T_2) < p_{\text{ст}}(T_1)]. \quad (3-3)$$

Эти ситуации на объекте требуют качественного разбора с определением действительного уровня критической точки

эвазии, который является определяющим для выбора техники опытных откачек, способа измерения газового фактора, а также опробования жидкости (см. раздел 4).

4. Объекты с двухфазовым состоянием жидкости в горизонте в пределах воронки депрессии, и вариациями фазовых проницаемостей по площади в соответствии с условием

$$[p_a(T_5) \leq p_y(T_4) < p_{\text{дин}}(T_2) < p_{\text{нас}}(T_3) \leq p_{\text{ст}}(T_1)], (T_3 = T_1). \quad (3-4)$$

Величина давления насыщения, определяемая по данным поверхностного разделения системы «газ—вода», и анализ фазового состояния для температуры водоносного горизонта T_1 , зависят от степени точности определения этой температуры.

5. Объекты с двухфазовым течением жидкости в горизонте в пределах эксплуатационной зоны депрессии и за ее пределами, с течением диспергированной или гомогенной газовой фазы (часто вдоль кровли водоносного горизонта) и постоянным питанием газовой составляющей из газовой залежи или за счет поступления глубинных газов характеризуются условиями неравенства

$$[p_a(T_5) \leq p_y(T_4) < p_{\text{дин}}(T_2) < p_{\text{ст}}(T_1) < p_{\text{нас}}(T_3)], (T_3 = T_1). \quad (3-5)$$

Однако известны случаи, когда для объектов этой категории действительны условия (3-4) или (3-3). Эти ситуации могут возникнуть, например, если поступление глубинных газов приурочено к тектоническому нарушению в непосредственной близости от объекта. В этом случае относительно короткое время контакта водной и газовой фаз недостаточно для насыщения воды газом. Подсчитанное давление насыщения по измерениям при поверхностной дегазации может оказаться ниже или одинаковым с первоначальным гидростатическим давлением. И, наоборот, может быть установлена применимость условий неравенства (3-5) к объекту категории 4, если измерение проводилось в условиях продолжительного опробования притоков, сопровождавшегося увеличением газового фактора в результате снижения насыщения коллектора водой и возрастания относительной фазовой проницаемости для газа (см. раздел 2.6).

Указанные ситуации необходимо анализировать на основе всех геологических, геофизических и гидрогеологических показателей.

В данном случае исключительно важны комплексные исследования режима газа, осуществляемые в процессе длительных опытных откачек (выпусков) при нескольких депрессиях, с измерением давления и температуры в прифилтровой части, поверхностной дегазацией воды, измерением и анализом фаз. Примеры решения подобных ситуаций описаны в работе [246].

3.2. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ РАЗВЕДКИ

3.2.1. Разведка газонасыщенных вод на малых глубинах

Разведочные скважины на минеральные и термальные воды и воды месторождений, залегающих на малых глубинах (порядка десятков—сотен метров), желательно оборудовать и опробовать с таким расчетом, чтобы они могли быть использованы в дальнейшем в качестве эксплуатационных. Это требование исходит частично из необходимости обязательной регистрации и сохранения всех обнаруженных источников газонасыщенных минеральных вод, отвечающих соответствующей классификации [428]. Поэтому скважины следует размещать с учетом местных условий и масштабов градоостроения, особенно в современных курортных местностях. Буровой разведке должны предшествовать все доступные поисковые и геофизические методы.

Разведочные скважины при гидрогеологических работах на месторождениях часто приводят к вскрытию газонасыщенных вод. Многие из них отвечают требованиям лечебных или столовых вод, однако не все они по различным причинам могут получить соответствующую охрану. Особенно это касается разведочных скважин, расположенных на периферии угольных разрезов или проводимых при поисках структур для подземных хранилищ газов и жидкостей (аквиферового типа), когда они вскрывают коллектор с минеральной водой. Такие скважины служат, как правило, водопонизительными, наблюдательными или же откачивающими и эксплуатационными (в хранилищах). Их расположение подчинено целям разведки, за исключением тех случаев, когда они бурятся в охранной зоне (по соседству с источниками минеральных и термальных вод). Поэтому разведочные работы должны проводиться в соответствии с интересами соответствующих органов, например Министерства здравоохранения.

Другие мелкие разведочные скважины (при региональных гидрогеологических исследованиях, инженерно-геологических работах, структурной разведке месторождений) иногда приводят также к случайному обнаружению газонасыщенных вод. В этих случаях необходимо решать вопросы технологии бурения, оборудования скважин и проведения откачек согласно существующей в каждом случае потребности. Газы в водах, как правило, являются негативным фактором, влияющим на процесс буровых работ. Несмотря на это, каждое газопроявление в водах должно быть серьезно проанализировано и задокументировано. При этом не исключается, что подобные разведочные выработки будут использованы с большим эффектом как эксплуатационные для целей курортологии, теплофикации и др. Следует подчеркнуть, что значительная часть источников, имеющих в стране бальнеологическое значение, была выявлена подобным образом.

3.2.2. Разведка газонасыщенных вод на больших глубинах

Газонасыщенные воды в коллекторах, вскрытых глубокими структурными и эксплуатационными скважинами, обнаруживаются довольно часто. Более 90 % горизонтов, проверенных глубинной структурной разведкой на битумы, в ЧССР оказались обводненными. За редким исключением, после окончания разведки эти воды не используются. Только лишь в последние годы проводимая в Западных Карпатах разведка [67, 244] показала необходимость углубки ранее пройденных скважин от 1000 до 3000 м для использования тепловой энергии Земли с помощью гипертермальных вод. Все эти воды в различной степени пересыщены газом. В связи с этим возникает необходимость модификации существующих методов разведки применительно к специфическим условиям высоких температур, упругости водяных паров и присутствию горючих и других газов.

Методика гидрогеологической разведки на больших глубинах, включающая методику опытных откачек, опробования и анализа вод, насыщенных газом, приведена в специальной литературе [164].

3.3. ПОИСКИ ГАЗОНАСЫЩЕННЫХ ВОД

Поиски вод, насыщенных газом, с поверхности земли практически возможны только при малых глубинах их залегания. В этом случае с поверхности оказывается возможным не только отличить воды газонасыщенные от негазированных, но и с достаточной достоверностью определить преобладающие компоненты растворенных газов. Для этого можно использовать наиболее удобную комбинацию основных методов геофизической и химической разведок с поверхности (методы сопротивлений, термометрический, газосъемочный и гидрохимический). Прочие методы не способны различить отдельные генетические типы вод или их состав.

При залегании коллекторов на больших глубинах такие методы неприменимы.

При поисках с поверхности на газонасыщенные минеральные и термальные воды наиболее часто используются самые легкие технические работы — задавливание и бурение ручными бурами. Из такой мелкой скважины отбирают воду для определения основных физических показателей. Наиболее часто с помощью переносных полевых лабораторий определяют общую минерализацию и гидрокарбонаты, содержащиеся в повышенных количествах в каждой минеральной воде; измеряют рН с помощью рН-метра, определяют некоторые анионы ионоселективными электродами (например, Cl^- , F^-). На забое мелкой скважины измеряют температуру точным переносным термометром. Та-

кие поисковые работы требуют применения стандартной техники, обеспечивающей проходку неглубоких зондировочных скважин.

3.3.1. Газовая съемка

Газовая съемка в настоящее время является наиболее эффективным методом поисков газонасыщенных вод, особенно минеральных и термальных. Вначале она применялась (хотя с отрицательными по существу результатами) при изучении тектонического строения территории с целью выявления месторождений битумов. Вместе с тем этот метод оказался полезным для оценки герметичности кровли хранилищ газа в обводненных коллекторах и на обводненных месторождениях битумов. Наиболее хорошие результаты были получены при проверке герметичности изоляции отдельных продуктивных скважин.

Газовую съемку можно проводить при поисках на радиоактивное сырье, базируя ее на определении содержания радона в почвенном воздухе или в подземной воде. В этой области для поисков в настоящее время часто используются аэрометрические методы. Эманометрия — специальный вид поисков, основанный на прямом измерении концентрации радона в основном простыми переносными эманометрами. Поисками подземных радиоактивных вод с помощью эманометрии в ЧССР больше всего занимались Р. Йирковский [127] и М. Цукриегелова [439], в основном по Чешскому массиву. Согласно этим исследованиям концентрации радона в природных водах составляют от $4,2 \cdot 10^{-7}$ $\text{Ci} \cdot \text{л}^{-1}$ (скв. HG-1 в Яхимове) до $6 \cdot 10^{-12}$ $\text{Ci} \cdot \text{л}^{-1}$ (источник Правжидло в Теплицах) *.

Поисковый метод газовой съемки использовали впервые Е. Будде, К. Фрике и В. Вольф [32] для поисков скрытых проявлений насыщенных газом минеральных углекислых вод. Современная техника газовой съемки для CO_2 и техника, используемая в ФРГ, описаны К. Фрике [72, 73]. В ЧССР этот метод впервые был успешно использован В. Ржезничком [348, 376] при работах в Беловси у Находа. Методическими вопросами занимались прежде всего З. Поспишил и В. Ржезничек [360], а также К. Малатинский [296] и др. В настоящее время газовая съемка является одним из основных методов изучения минеральных вод в ЧССР. Этим видом исследований уточняются, а во многих случаях и заменяются геофизические работы.

Исследование заключается в установлении концентрации CO_2 в пробе почвенного воздуха, откачанного через специальную перфорированную трубку из неглубокой скважины.

CO_2 в почве имеет прежде всего экзогенное происхождение (см. раздел 1.3.1). Его концентрации зависят от типа почвы, периода вегетации, влажности, температуры, пористости,

* $1 \text{ Ci} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ c}^{-1}$

проницаемости и т. п. За исключением торфяных почв и низинных торфяников, концентрации CO_2 в почвенном воздухе не превышают 4 %. В большинстве случаев сумма содержаний CO_2 и O_2 меньше, чем в атмосфере (<20,98 %) [2]. У торфянистых почв и низинных торфяников при высокой влажности и более низкой температуре (вследствие высокого уровня стояния подземных вод) снижается нормальный газообмен между атмосферой и почвой. При этом заметно возрастает концентрация CO_2 и падает до минимума содержание O_2 . Наибольшие концентрации CO_2 в этих условиях были отмечены на глубине 0,5 м, где они достигали 12,65 %. При снижении уровня подземных вод с осушением пор улучшается газообмен, концентрация CO_2 снижается, а O_2 — возрастает. Для других типов почв это положение также действительно. Минимальные значения содержания CO_2 в почвенном воздухе были установлены в весеннее время при высоком уровне воды в реке [360].

Области с проявлениями CO_2 глубинного происхождения отличаются заметным повышением (до 99 об. %) концентрации CO_2 в почвенном воздухе. Причем, как отмечалось выше, можно наблюдать периодичность в концентрации CO_2 . В частности, влияние атмосферных осадков сказывается на концентрации CO_2 непосредственно после инфильтрации осадков.

На перенос вещества в проницаемых грунтах и породах оказывают влияние прежде всего процессы диффузии газов в водной среде и в направлении от базальных горизонтов к поверхности. Эти процессы можно качественно анализировать с помощью констант фазового равновесия (см. раздел 2.4.2). Стационарный поток газа через водоносную среду, пренебрегая адсорбцией газа в породе, можно выразить уравнением

$$Q_i = D_i \frac{N'_{i1} - N'_{i2}}{m}, \quad (3-6)$$

где Q_i — скорость диффузионного потока компонента i ; D_i — коэффициент диффузии i -го компонента в воде (см. табл. 16); N'_{i1} , N'_{i2} — концентрация компонента i на границе «вода—газ»; m — мощность обводненной толщи.

Концентрацию газа N'_{i1} и N'_{i2} следует рассматривать для равновесного состояния при давлении p_g^1 и p_g^2 и соответствующей температуре T_1 и T_2 и определять с помощью констант фазового равновесия $K_i(p, T)$ [161]

$$N'_{i1} = \frac{N''_{i1}}{K_i(p_g^1, T_1)}; \quad N'_{i2} = \frac{N''_{i2}}{K_i(p_g^2, T_2)}. \quad (3-7)$$

Указанная схема непосредственно применима для однокомпонентных газов, например CO_2 , при концентрации 99 об. %. Для многокомпонентных смесей, помимо учета различия в коэффи-

циентах диффузии, при расчетах следует пользоваться разностью констант равновесия. Последние применительно к конкретной смеси следует исправить, учитывая активность отдельных компонентов в смеси. Адсорбцией газов, поступающих через породы и грунты, можно пренебречь прежде всего потому, что имеется непрерывный установившийся диффузионный поток газов. Сорбируемая часть газовой составляющей всегда вновь вытесняется новыми порциями газа того же состава.

На основе эмпирических результатов З. Поспишил и В. Ржезничек установили условия применимости газовой съемки:

а) для уточнения геологического строения территории, выявления возможного направления тектонических нарушений, установления мест техногенного воздействия на природу в прошлом — ликвидированные и существующие объекты (дренажи, канализация, контактные устройства, заброшенные водозаборы минеральных вод и т. п.);

б) проведение газовой съемки наиболее результативно в период относительной сухости и постоянных атмосферных условий (летнее и осеннее время);

в) глубина проходки зондировочных скважин составляет: в хорошо проницаемых породах от 0,4 до 0,6 м, в глинистых — от 1 до 1,2 м;

г) густота сети зондировочных скважин для проницаемых материалов равна 20 м, глинистых, а также при низких концентрациях CO_2 — 5 м;

д) для индикации CO_2 в почвенном воздухе необходимо использовать приборы с возможно высокой чувствительностью в ожидаемых границах концентраций. Так, для разных значений CO_2 следует применять следующие приборы: при 0—10 % интерферометр Меопта DI, 2—20 % моноиндикатор фирмы Maihak, 0—60 % Gasspürgerät фирмы Drägerwerk с детекторной трубочкой, 0—100 % Monoorsat фирмы Labora [73, 360].

3.3.2. Гидрохимические поиски с поверхности

Этот вид исследований использует полные или краткие химические анализы подземных вод, отобранных во всех пунктах проявления на изучаемой площади. Пробы отбираются из водотоков, водных бассейнов, источников, колодцев и скважин. При поисках скрытых проявлений газонасыщенных минеральных вод часто используется определение содержания гидрокарбоната HCO_3^- непосредственно в полевых условиях. Определение, как правило, проводится титрованием и индикацией цветным индикатором или комбинированным электродом рН-метра.

В процессе поисков газонасыщенных вод (особенно минеральных) широко пользуются полевым определением рН и окислительно-восстановительного потенциала E_r . Последний для

вод неглубокого залегания, особенно в присутствии кислорода, не представителен. В поле при гидрохимических поисках желательнее, кроме рН или E_r , определять также все компоненты, чувствительные к изменениям этих величин. В частности, к изменениям рН особенно чувствительны CO_3^{2-} или HCO_3^- , PO_4^{3-} и OH^- ; к изменениям E_r — прежде всего Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} , а к обеим величинам — особенно S^{2-} .

3.3.3. Картирование как основа для заложения скважин

Точки наблюдений для каждого метода поисков размещаются по сети. Расстояния между отдельными точками меняются в зависимости от этапа гидрогеологической разведки. При детальной разведке, результатом которой должно быть определение места заложения эксплуатационных (например, бальнеологических) скважин, чаще всего используется сеть с густотой от 5 до 10 м. Этой густоте отвечает и масштаб топографической основы (обычно карты масштаба 1:1000 или 1:5000), на которой замеренные значения газонасыщенности и др. интерпретируются в форме изолиний. Участки, замыкаемые изолиниями концентрации с наивысшим значением отождествляются, например, с положением в плане искомого скрытого коллектора минеральной воды. Позднее в этом месте можно заложить разведочную гидрогеологическую скважину, которая проверит результаты вспомогательных методов.

3.4. БУРОВАЯ РАЗВЕДКА

3.4.1. Буровая техника и технология

Одной из наиболее существенных причин осложнений, возникающих в процессе бурения, являются подземные воды, содержащие гидравлически и технически значимые концентрации газов.

До тех пор, пока концентрация газа в подземной воде не превышает определенную границу значения $p_{\text{нас}}$ (согласно формуле (3-3) равную от 15 до 30 % $p_{\text{ст}}$), при промывке технической водой процессы эвазии газа и связанные с этим выбросы практически не проявляются. И только лишь при высоких значениях $p_{\text{нас}}$ следует применять густые или утяжеленные глинистые растворы с плотностью большей, чем природная вода. При их использовании, однако, происходит задавливание пластовой жидкости в коллектор под давлением фильтрата промывочной жидкости и образование глинистой корки на стенках скважины.

Однако сложности, возникающие при бурении скважин на такие воды, связаны прежде всего с опасностью внезапных газоводяных выбросов.

Причем для глубоких скважин, как правило, используются тяжелые буровые установки с оборудованием нефтяного типа. Обычно в таких случаях в распоряжении буровиков имеются технические средства, обеспечивающие возможность предотвращения газовых выбросов (превенторы на устьях скважин, оборудование для дегазации промывочной жидкости, для контроля содержания и состава газов в промывке и т. п.). Кроме того, в целом малая проницаемость обсаженных коллекторов, относительно малые диаметры глубоких скважин, так же как и более низкие по сравнению с нефтью содержания газа в воде, снижают возможности мощных выбросов газированных вод. Поэтому на глубоких структурных скважинах выброс газированных вод относительно редок.

И, наоборот, наибольшие проблемы возникают в процессе сравнительно неглубокой разведки, при использовании буровых установок обычного типа, как правило, не имеющих противовыбросового оборудования, применяющих легкие водные промывочные жидкости и даже продувку. Большая проницаемость незакрепленных пород, присутствие пород с большой трещиноватостью или с карстовой проницаемостью, вместе со значительными объемами газа, растворенного в воде, способствуют неожиданным выбросам вод с дебитами от десятков до сотен литров в секунду, что часто сопровождается выносом материала из забоя скважины и возникновением обширных каверн.

Исключением из этих правил являются газопаровые смеси некоторых глубоких и мелких источников гипертермальных вод и паров. В условиях ЧССР их температура не превышает температуры естественных источников или же источников, перехваченных мелкими каптажными сооружениями, с температурой 72 °С; за рубежом нередки случаи, когда при глубине источника в несколько сотен метров температура на устье достигает 300 °С. Месторождения гипертермальных вод в ЧССР, вскрываемые глубокими эксплуатационными скважинами, могут, однако, достичь на устье температур свыше 100 °С при дебитах порядка десятков литров в секунду. Неконтролируемые выбросы газов и паров на таких объектах таят в себе опасность возникновения взрывающихся смесей и перегретых водяных паров.

3.4.2. Обогащение промывочной жидкости газом

При проектировании оптимальной технологии глубинного бурения, особенно с целью выбора плотности и свойств бурового раствора, а также максимально допустимой скорости подъема буровой колонны, очень важно знать заранее режим жидкостей в пласте. Для этих целей продуктивные горизонты в технологии бурения довольно просто классифицируются по величине внутрислоевого давления $p_{пл}$. Критерием классификации является величина гидростатического давления p_h столба

чистой воды, отвечающая глубине расположения классифицируемого пласта. При этом действительны следующие неравенства:

для пласта с низким давлением

$$\frac{P_{пл}}{P_h} < 1, \quad (3-8)$$

для пласта с нормальным давлением

$$\frac{P_{пл}}{P_h} = 1, \quad (3-9)$$

для пласта с высоким давлением

$$\frac{P_{пл}}{P_h} > 1. \quad (3-10)$$

Для случая продуктивных газоносных пластов главные принципы профилактических мер против выбросов изложены в работе [362].

В процессе проходки коллектора с промывкой технической водой в скважине могут формироваться недонасыщенные или пересыщенные газом водные растворы, а иногда и газоводяные эмульсии. Само предполагаемое или установленное высокое давление насыщения пластовой жидкости еще не может быть причиной пересыщения газом промывочной жидкости, обычно влекущее выброс. Последнее зависит прежде всего от соотношения абсолютных объемов газа в пластовой воде и в промывочной жидкости на устье скважины. Это соотношение зависит от состава растворенных газов, давления, температуры, скорости циркуляции промывочной жидкости и проходки ствола. Иногда при относительно длинном пути газа и газонасыщенной воды в стволе скважины необходимой гомогенизации жидкостей не происходит. В этом случае пластовая жидкость разбавляется промывкой и наблюдается вторичное растворение газа в промывке. При этом объем газа на устье скважины может значительно меняться. Если принимать в расчет наибольшие измеренные значения объемов газа и соответствующие им величины газового фактора на устье скважины, то при обычном его диаметре (от 150 до 300 мм) газовый фактор G при объемном притоке жидкости в пределах от 0 до 5 л/с не превышает значения

$$G = \frac{Q_g}{Q_l} \leq 1. \quad (3-11)$$

В этом случае газовых выбросов опасаться не следует.

Профилактическим мероприятием является наблюдение за устьем скважины при периодическом прекращении циркуляции промывочной жидкости и бурения. В случае, когда фиксируется излив промывочной жидкости, необходимо увеличить ее удель-

ную плотность и не производить манипуляций с буровой колонной до тех пор, пока не будут ликвидированы указанные выше явления.

Подъем бурового инструмента может в некоторых случаях повлечь за собой выброс газированной жидкости. В частности, при быстром подъеме снаряда в скважине возникает относительное «разрежение», которое способствует повышенной дегазации воды и промывочной жидкости. Эта дегазация сопровождается местным падением удельной плотности промывочной жидкости. Если же создается депрессия ниже гидростатического давления $p_{ст}$, происходит подток свежей жидкости и увеличение доли газа. Чаще всего это наблюдается в случае двухфазового притока, при действии условий (3-5).

В случае вскрытия водоносного коллектора со свободным газом, когда гидростатическое давление густой промывочной жидкости превышает $p_{ст}$, на стенках скважины образуется корка, что затрудняет проникновение газа в скважину и создает впечатление безопасности данной разведочной выработки в отношении возможного выброса. Аналогично, при большой скорости течения промывочной жидкости малый объем газа на устье скважины также не может быть установлен. В таких ситуациях возникает вероятность выброса даже вследствие возникающего во время подъема колонны поршневого эффекта.

При падении давления на забое скважины под воздействием поршневого эффекта и эффекта течения, вызванных подъемом буровой колонны, в скважину проникает определенный объем газа, который после восстановления гидростатического давления p_v образует столб высотой x_g . Гидростатическое давление, однако, восстанавливается только до величины

$$p_v^1 = \gamma_v (H - x_g), \quad (3-12)$$

где γ_v — средняя плотность промывочной жидкости в скважине при высоте столба H .

Столб газа высотой x_g начинает под влиянием подъемной силы согласно закону Архимеда передвигаться с определенной скоростью через промывочную жидкость вверх. При этом он расширяется по существу изотермически. Если использовать уравнение изотермического расширения газа (2-10), то получим

$$V_1 = xF; \quad V_0 = x_g F, \quad (3-13)$$

и

$$p_v^1 = \gamma_v (H - h - x); \quad p_0 = \gamma_v (H - x_g), \quad (3-14)$$

где F — кольцевое сечение потока между стенкой скважины (обсадной трубой) и буровой колонной, m^2 ; h — высота нижнего газоводяного столба под горизонтом, m ; x — высота

расширяющегося водяного столба, отнесенная к расстоянию h , м. После преобразования получаем уравнение гиперболы

$$h = H - x - \frac{x_0}{x} (H - x_g). \quad (3-15)$$

Далее, после дифференцирования и приравнивания нулю получим

$$\frac{dh}{dx} = 0 = 1 + \left[\frac{x_0 (H - x_g)}{x^2} \right],$$

откуда

$$x_{1,2}(\max) = \pm \sqrt{[x_g (H - x_g)]} \quad (3-16)$$

и

$$h_{\max} = (H - 2x_{\max}). \quad (3-17)$$

Из уравнений (3-16) и (3-17) следует, что во время подъема газового столба (состоящего из множества пузырей) из скважины самопроизвольно вытекает промывочная жидкость (вследствие расширения пузырей), что сигнализирует об опасности выброса. Как только всплывающие пузыри газа поднимутся до уровня h_{\max} , возникают условия для выброса нециркулирующей промывки (при высоте ее столба x_{\max}). При этом гидростатическое давление промывки p_v снизится до значения

$$p_v'' = \gamma_v (H - 2x_{\max}). \quad (3-18)$$

Если же это давление ниже, чем внутри водоносного горизонта, то при дальнейшем проникновении газа может произойти открытый выброс. Предположим, что гидростатическое давление промывочной жидкости лишь ненамного больше, чем межпластовое давление газа. В этом случае состояние, когда $p_v'' < p_{\text{ст}}$ может наступить раньше, чем пузырь x достигнет уровня h_{\max} . Так как при извлечении буровой колонны с подъемом каждой свечи в скважину проникают все новые газовые пузыри, то опасность выброса существенно возрастает. На практике большинство газовых выбросов возникает как раз при подъеме буровой колонны.

Если описанный процесс протекает при закрытом устье скважины (например, с помощью превертора), то газовые пузыри также будут подниматься по межтрубному пространству. Однако они не могут расширяться, так как закрытое устье скважины не допускает утечки соответствующего количества бурового раствора. Поэтому пузыри газа сохраняют свое давление, близкое к внутривластовому. Перемещение пузырей к устью скважины вызывает увеличение гидростатического давления промывочной жидкости почти вдвое и давление на устье скважины стремится к внутривластовому. Наиболее приемлемой

профилактической мерой против такого нежелательного увеличения давления на устье скважины является противодействие перемещению пузыря газа с забоя скважины к ее устью с помощью обратной промывки, если это позволяют конструкция скважины и состояние необсаженной части ствола. В противном случае необходимы постоянное наблюдение за изменением давления на устье скважины, снижение давления при выпуске газа и промывочной жидкости через специальный вентиль и постепенная замена бурового раствора на более тяжелый.

Из сказанного следует, что давление на пласт тем больше, чем меньше газа проникло в скважину и переместилось к устью скважины.

Методы анализа соотношения давлений в скважине для газовых пластов при глубокой структурной разведке разработаны Б. И. Миттельманом [315], К. А. Анисеевым [10] и др. Способы расчетного контроля газовых проявлений в скважине на основе измерения давления на устье предложены А. Г. Потаповым [361].

3.4.3. Газовый каротаж

Первое поступление газов в буровой раствор можно выявлять при так называемом *газовом каротаже*. При этом на устье скважины проводится периодическая или постоянная вакуумная дегазация проб циркулирующей промывки и количественный (обычно хроматографический) анализ полученных газов. Наряду с воздухом, всегда содержащимся в циркулирующей смеси, можно различить соотношения компонентов природного происхождения, особенно углеводородов. В нефтяной практике кроме этого проводится люминесцентный анализ промывочной жидкости на содержание жидких углеводородов, а также другие измерения. Так, например, в ЧССР для этих целей используются полевые лаборатории французской фирмы Геосервис [24], оборудованные, кроме описанных анализаторов, также приборами для измерения параметров бурения, расхода промывки и др.

При исследовании процессов поступления газов в скважину и их эвации из проникшей пластовой жидкости желательны знать место возникновения и примерные величины пузырей, скорость их движения. Показано, что газовая фаза в промывочной жидкости может существовать уже при значительных величинах гидростатического давления. Связь между значениями гидростатического давления p_h (или p_v) и наиболее реальным радиусом r газовых пузырьков согласно работе [26] можно выразить уравнением

$$3p_h^2 \cdot r^2 - p_h(10\sigma - 2\sigma K)r + 8\sigma^2 = 0, \quad (3-19)$$

где σ — коэффициент поверхностного натяжения на границе газа и промывки; K — специфическая константа, зависящая от условий в скважине.

С возрастанием гидростатического давления в жидкости реальный радиус пузырьков уменьшается. Для расчета радиуса пузырьков на глубине автор [255] на основе измерения фазовых соотношений и анализа газов на устье скважины предложил метод, проверенный при моделировании в лаборатории и эмпирических наблюдениях в скважинах.

Газирование промывочной жидкости на соответствующем уровне скважины можно установить с помощью специального ультразвукового зонда. В конструкции зондов использован принцип поглощения энергии ультразвуковых колебаний, посылаемых обычно импульсным преобразователем через столб жидкости или газовой эмульсии. Приборы работают с разной частотой в зависимости от того, каким способом принятый сигнал будет передан на поверхность [18, 267]. Недостатком этого метода является тот факт, что в зависимости от способа обработки сигнала ультразвуковые зонды проявляют разные области нечувствительности (частое запаздывание сигнала или ошибки в указании на высотное положение точки эвазии). В процессе таких измерений следует учитывать задержку во времени, необходимую для образования сплошного слоя газовых пузырей на торце ультразвукового преобразователя-приемника. Это обстоятельство мешает процессу непрерывного измерения и удлиняет интервал индикации критической точки. Индикация же сплошных столбцов газа в промывочной жидкости однозначна. Распределение пузырьков в воде зависит от переноса концентраций и температур, вызванного хаотическим движением молекул и механическими воздействиями течения. Если ультразвуковая волна распространяется в среде в горизонтальном направлении, ее интенсивность уменьшается по мере удаления от источника излучения. Причем абсорбция α на расстоянии x от источника колебаний будет равна

$$A_x = A_0 \exp(-\alpha x). \quad (3-20)$$

Коэффициент абсорбции α определяется рядом термодинамических свойств системы, из них главную роль играют коэффициенты вязкости и теплопроводности [97]. Он также зависит от рабочей частоты излучателя. Точка эвазии, проявляющаяся выделением небольшой части газовой фазы из жидкости, вызывает повышение абсорбции части сигнала, и тогда действует неравенство

$$0 \leq A'_x < A_x, \quad (3-21)$$

где A'_x — амплитуда, отвечающая данной концентрации свободной газовой фазы за время Δt .

На экране осциллографа или на регистрирующем выходе индикационного устройства повышение абсорбции проявляется заметным падением амплитуды сигнала или напряжения.

Другие непрямые методы определения возникновения газовой фазы в жидкости (манометрический каротаж, реометрия) менее чувствительны. И хотя фазовое состояние среды в самоизливающейся скважине изменяется скачком при возникновении новой фазы за время Δt , объем изменяется очень незначительно вследствие появления в жидкости малого количества пузырьков.

3.4.4. Геофизический каротаж

При разведке газонасыщенных вод в скважине проводится полный комплекс каротажных измерений, обычных в гидрогеологии и при структурной разведке месторождений. Если в скважину поступает однофазовая жидкость и эвазия газа происходит только в ее стволе, то каротажные измерения не вызывают никаких осложнений. Иногда в целях предотвращения возможного выброса спуск каротажных зондов производится с помощью насадок, обеспечивающих уплотнение кабеля и герметизацию устья скважины. При двухфазовом притоке в скважину, т. е. при реализации условий (3-4) и (3-5), некоторые каротажные измерения ограничены или же вовсе невозможны. Прежде всего речь идет о тех измерениях, которые возможны лишь в гомогенной однофазовой жидкости (например, при фототерморезистивиметрии). Приток двухфазовой эмульсии и разгрузка ее через скважину искажают результаты измерения глубинными реометрами и расходомерами. В таких ситуациях следует использовать сложные технические приемы изоляции отдельных горизонтов с помощью обтюраторов и пакеров, обеспечивающих измерение на поверхности (за сепаратором) таких параметров, как Q_g , Q_l или G . Некоторые измерения (резистивиметрия, термометрия), до определенного уровня не подвержены влиянию газовой фазы. Подобные результаты были установлены и при глубинном измерении рН [250].

3.4.5. Гидродинамические исследования в процессе буровых работ

В процессе бурения гидрогеологические (прежде всего гидродинамические) исследования можно проводить по существу двумя способами. Первый состоит в последовательном вскрытии каждого водоносного горизонта, его опробовании опытными откачками, дополненными наблюдениями за восстановлением уровня и последующей обсадкой скважины до подошвы горизонта. Башмак обсадной колонны или же весь затрубный интервал тампонируется (у некоторых мелких скважин глиной, у более глубоких — цементом). Затем продолжают бурение трубами меньшего диаметра, перебуривая водоупорные горизонты до подошвы следующего водоносного горизонта и т. д. В тех случаях, когда нельзя провести опробование из-за неустойчивости пород, исследуемый участок должен быть оборудован фильтром,

который перекрывается при дальнейшей обсадке скважины или тампонируется. При высоких притоках подземных вод обсадку скважины впопай, как правило, произвести не удастся. В силу этого такие работы очень дороги, особенно для скважин с тремя и более обводненными, гидравлически разобщенными горизонтами.

Второй способ заключается в использовании специального оборудования, так называемых испытателей. Испытание было впервые применено при разведке месторождений глубокими скважинами [164, 266]. Оно используется и при рекогносцировочных гидрогеологических исследованиях в структурных геологических скважинах, при разведке гипертермальных вод и рудных месторождений. В этих случаях применяются коммерческие испытатели для разведки битумов.

Бесспорные преимущества быстрого получения с необходимой точностью основных гидрогеологических данных определяют применение испытателей также при разведочных работах и на относительно малых глубинах. Для этих целей успешно применяются испытатели, управляемые с поверхности, конструкции которых постоянно совершенствуются.

Испытатели согласно их назначению делятся на количественные и качественные. Количественные испытатели позволяют определять все основные гидрогеологические показатели для интерпретации параметров пройденных горизонтов и заключенных в них жидкостей; качественные — обеспечивают лишь получение пробы пластовой жидкости или ориентировочное определение некоторых данных (например, максимальное давление в горизонте, температура и т. д.). Исходя из практического опыта, однако, нет гарантии, что проба пластовой жидкости будет действительно качественной, поскольку в процессе таких испытаний в прибор могут попасть и техногенные жидкости.

По конструкции среди испытателей различают: 1) *трубчатые* (в ЧССР называемые «штанговыми»), опускаемые самостоятельно в колонне буровых или насосных штанг либо как составная часть буровой колонны под буровым наконечником или внутри буровой колонны, и 2) *кабельные*, опускаемые на коротком кабеле. Испытатели, опускаемые с помощью буровой колонны, в месте опробования закрепляются с помощью пакеров или так называемой опорной колонной о забой скважины или же с помощью челюстных опор о стенку скважины. Они могут быть снабжены одним, двумя или более резиновыми пакерами, которые для больших глубин бронируются металлической фольгой. Пластовая жидкость при этом поступает в испытатель через систему вентиляей.

Испытатели, опущенные на кабеле, опираются на стенки скважины с помощью гидравлически управляемой опоры (выдвигающейся симметрично или асимметрично), причем из противоположной стенки отбирается проба пластовой жидкости, по-

ступающей из-за разности давлений в пустой камере прибора и в пласте. Иногда это выполняется после перфорирования стенок скважины [29]. Гидравлическое управление может быть зависимым или независимым от давления среды (собственным гидрофоном прибора).

При всех способах испытания, выполняемых после прекращения бурения (на время опробования), испытатель работает в скважине, наполненной буровым раствором разного состава. Чаще всего используются густые глинистые или специальные растворы. Поэтому порции жидкости, постепенно поступающей в испытатель, представляют промывочную жидкость, фильтрат бурового раствора и его смесь с пластовой жидкостью в разных соотношениях и, наконец, загрязненную пластовую жидкость. В результате интенсивного перемешивания внутри наполнительных вентилях и каналов происходит полная гомогенизация этих порций. У штанговых испытателей первые порции поступают через трубы вверх и в результате разделения или осаждения происходит постепенное перемешивание, зависящее от скорости притока. Если вода пересыщена газами, то в результате резкого падения давления от пластового до почти атмосферного происходит эвазия газа и его накопление в жидкости. Поэтому у штанговых испытателей часть газов поступает к устью скважины. У кабельных испытателей происходит смешивание газа со свежей жидкостью или же раствором, однако он не может полностью использовать камеру прибора. Поэтому современные конструкции штанговых и кабельных испытателей оборудуются камерами из двух и более частей, которые открываются и заполняются жидкостью постепенно.

Более современные типы испытателей [129, 283, 381] позволяют и многократную приостановку притока и повторное измерение кривых нарастания давления. Штанговыми испытателями, снабженными отделяемой камерой опробования, можно отобрать ряд представительных проб, среди которых последние пробы, отобранные при давлении, приближающемся к первоначальному пластовому, будут наиболее характерными [95, 129]. У кабельных испытателей, оборудованных несколькими камерами, для изучения пластовой жидкости можно использовать содержимое последней камеры.

Степень влияния химического состава газов возрастает с увеличением давления насыщения. Для вод насыщенных или пересыщенных газом при пластовом давлении (когда $p_{\text{нас}} \geq p_{\text{пл}}$) нельзя получить представительную пробу до тех пор, пока не будет обеспечена замена промывочной жидкости на пластовую воду. В данном случае существенную роль играет также влияние пород. Исключением являются объекты, углубка которых проведена с водой или природной промывочной жидкостью, или же такие, где из-за опасности потери испытателя можно определенное время получать воду самоизливом через штанги

испытателя или вспомогательной откачкой. При кабельном испытании следует предварительно заменить в скважине промывку на техническую воду и затем кратковременной откачкой обеспечить поступление пластовой жидкости самоизливом шламовой трубой и т. п., что, однако, пригодно для относительно мелких скважин и при высокой устойчивости породы.

3.4.6. Гидродинамические исследования после окончания бурения (снизу вверх)

Уплотняющие элементы штанговых испытателей или же особо сконструированные эксплуатационные пакеры можно с большим эффектом использовать для изоляции двух или более горизонтов, одновременно вскрытых скважиной. Условием их применения является устойчивость стенок скважины на всем интервале испытания. Чаще всего исследования проводятся с использованием пакеров в обсаженной скважине, с перфорацией на уровне водоносных горизонтов. Часто требования дополнительного опробования многослойных комплексов с помощью пакеров без изоляции затрубного пространства, т. е. при свободной циркуляции вод между слоями, практически не выполнимы, так как их решение связано с дорогостоящими и опасными работами (дополнительным прострелом цементировочных окон и цементацией под давлением). Описанным выше способом проводятся классические опытные откачки, особенно в тех случаях, когда сложный режим течения или необходимые гидрохимические исследования не позволяют проводить исследования с помощью глубинного расходомера.

В скважине без свободного притока испытания с помощью пакера необходимо проводить вместе с откачками. В гидрогеологических скважинах глубиной максимум 600 м можно использовать специальные пакеры с разделительными сегментами из очень эластичной резины или пневматические обтюраторы [17, 200, 345]. Оба типа оборудования можно комбинировать с глубинными электрическими приводами для измерения главных параметров (давления, температуры и объемного расхода жидкости). Их можно укрепить на вспомогательной водоподъемной колонне.

В неглубоких скважинах (50—100 м) пакеры необходимо утяжелять с помощью грузов, устанавливаемых на насосной колонне или специальными гидравлическими распорками. Второй способ более оперативен, однако требует предварительной подготовки. В бетонные основания вокруг устья скважины монтируют якорные захваты или к зацементированной направляющей колонне приваривают ушки для гидравлической распорки.

3.4.7. Увеличение притока в скважину

При глубинном бурении пропускная способность фильтров или породы часто снижается из-за наличия раздробленных об-

ломков породы, осаждения на стенках буровой промывки и т. п. Эти отложения можно назвать «мягкими». При откачке подземных вод также происходит снижение пропускной способности фильтра в результате минеральных новообразований (инкрустаций), особенно карбонатных, образования охр (гидратированные окислы марганца и железа), подтягивания к фильтру текучих песков или глинистых фракций осадочных пород. На эти вторичные изменения в значительной степени влияют растворенные газы, эвазией которых нарушается карбонатное равновесие, или гидравлический режим течения из-за проникновения в ствол газа. Эти отложения можно назвать «твердыми».

«Мягкие» отложения удается разрушить обычно путем промывки технической водой после окончания буровых работ, а особенно при откачках пластовой жидкости с созданием больших депрессий. Для газонасыщенных вод операции, вызывающие большие изменения давления в пласте, нежелательны, в силу чего в настоящее время используются разнообразные химические средства (закисление), имеющие высокую эффективность, особенно в глубоких частях скважин.

Для удаления мягких и твердых осадков на обсадке скважины и в породе можно успешно применять метод гидравлических ударов.

В частности, для создания гидравлических ударов успешно используются различные типы специальных торпед [289, 299]. Наиболее эффективной торпедой является детонирующий шнур, обмотанный несколькими витками вокруг несущей центральной штанги. Торпеда спускается на каротажном кабеле. При ее отпалке возникает ударная волна давления, которая распространяется в горизонтальном направлении к фильтру. В момент ее возникновения в зависимости от диаметра скважины (фильтра) и длины детонирующего шнура, возникает давление от 50 до 10 МПа, продолжающееся 10—20 мс. При этом на осадке, инкрустирующем стенки скважины, возникают трещины и каналы. В то время как крепость глинистой корки, образовавшейся в результате промывки, относительно невелика, твердые осадки, возникающие вследствие инкрустации, имеют твердость, превышающую на $\frac{1}{3}$ твердость мрамора.

Опытными работами установлено, что по сравнению со способом промывки стенок скважины и резким снижением уровня воды использование торпед для удаления глинистой корки и кольматирующих покрытий более эффективно. Приток в скважину по сравнению с указанными способами увеличивается в 2—3 раза. Торпедирование особенно удобно в тех случаях, когда из гигиенических соображений твердые осадки нельзя устранить кислотой.

Сильнокорродированные фильтры (после долговременной эксплуатации агрессивных вод) отличаются пониженной прочностью. В таких случаях при удалении новообразований

целесообразно предварительно спустить фильтр меньшего диаметра из прочного материала, которым перекрывается полный интервал ранее установленного фильтра, а затем произвести торпедирование.

В скважинах небольшой глубины в последнее время используются генераторы давления, наполненные полочковым артиллерийским порохом [299]. При другом способе используется искусственный взрыв смеси газов или вызванное резкое расширение сжатого газа. Однако при гидрогеологических работах на газонасыщенные воды использовать методы, основанные на образовании газовых компонентов, нецелесообразно.

Гидравлический удар из пласта в скважину можно вызвать методом так называемой имплозии. Чаще всего он осуществляется разбиванием длинной ампулы из рассыпающегося стекла. Разрушение можно провести с поверхности небольшим куском вплавленного детонирующего шнура. Имплозия приводит к гидравлическому удару по направлению к оси скважины, и возникающей обратной волной очень эффективно разрушает отложения на фильтре.

3.5. ОПЫТНЫЕ ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Опытные исследования (особенно откачки) газонасыщенных вод являются, как правило, наиболее важным и ответственным этапом разведочных работ. Только после их проведения и интерпретации всех вспомогательных измерений и анализов может быть достигнута конечная цель.

С учетом рассмотренных ранее недостатков техники сокращенных опытных откачек в процессе буровых работ (см. раздел 3.4.5) испытание следует считать лишь приближенным методом исследования. Для интерпретации результатов опробования чаще всего используется модификация основного метода по Д. Хорнеру [101, 283]. Не применяя системы вентиляей, используя лишь регистрацию понижения и кривые восстановления, для гидродинамических оценок можно использовать известные методы неустановившегося течения [34]. При определенных условиях эти методы можно использовать для интерпретации опытных работ с кабельными испытателями, оборудованными устройствами для измерения давления или расхода [106].

Из-за сложности технических решений при выборе оптимальных технических средств и технологии опробования газонасыщенных вод на этом этапе разведочных работ чаще всего возникают недостатки и ошибки в определении гидрогеологических параметров. И только лишь опытные откачки (выпуски), проведенные с учетом особенностей исследуемой системы «газ—вода» могут дать основную информацию о гидродинамических, геотермодинамических, а особенно гидрогеохимических или микробиологических условиях в исследуемом водоносном кол-

лекторе. Технику и технологию испытаний, в том числе и попутные измерения, опробование и анализы, следует выбирать в зависимости от задач работ, с учетом режима газа в коллекторе, технического оборудования скважины и др.

3.5.1. Оптимальная техника и технология испытаний

Основой испытаний на приток являются откачки, которые для газонасыщенных вод, отвечающих условиям (3-3), (3-4) или (3-5), ограничены следующими видами: а) выпуски; б) откачка погружными насосами; в) откачка глубинными поршневыми насосами, или так называемое «свабирование».

Откачка вакуумными насосами из технических соображений (выделение газов во всасывающей линии) при разведке исключается. Откачка с помощью компрессоров (эрлифт), несмотря на нарушение исходного химического состава подземной воды, часто используется при пробных откачках или в труднодоступных районах при региональной разведке (например, в СССР).

В ряде случаев уже при бурении можно заранее определить конечное техническое оборудование скважины и предполагаемые гидрогеологические параметры пласта, особенно для вод слабогазированных (отвечающих условиями (3-1), (3-2) или (3-3)). Для вод, сильно насыщенных газом, с высокими давлениями насыщения или двухфазовым притоком в пласте, заранее определить технологию исследования в силу ряда технических трудностей невозможно. Поэтому наиболее пригодные приемы и технические средства в проекте избираются альтернативно, с таким расчетом, чтобы производство работ было подготовлено к возможным критическим ситуациям, включая выбросы и т. п.

Целям разведки должны отвечать ее техника и технология. Очень часто, однако, технология испытаний и измерений вынуждена приспособляться к имеющейся технике. Практические ситуации, которые могут возникнуть, согласно типу объекта и режиму газа, можно свести к следующим вариантам:

а) скважины и колодцы, имеющие возможность герметизации оголовков, с естественным переливом через обсадные колонны (рис. 49) и с достаточным избыточным давлением на устье скважины (например, при диаметре обсадных труб 133 мм объемный расход воды составляет $>0,5 \text{ л} \cdot \text{с}^{-1}$, избыточное давление после перекрытия — не менее 0,3—0,5 МПа, а для глубоких скважин — не менее 1—3 % $p_{\text{ст}}$);

б) скважины с естественным переливом, не отвечающие приведенным выше условиям, но позволяющие опускать вспомогательную колонну и пакеры, с помощью которых диаметр скважины может быть уменьшен до диаметра откачивающей колонны и условия излива станут соответствовать условиям, указанным в предыдущем пункте;

в) скважины, в которых нельзя использовать погружные насосы, но в которые можно опустить колонну насосных штанг, возможно и с пакером, и проводить откачку свабирированием.

г) скважины и колодцы, не позволяющие ни один из перечисленных вариантов и не пригодные для количественных исследований газонасыщенных вод. Они могут тем не менее служить для ориентировочного определения качества вод, включая

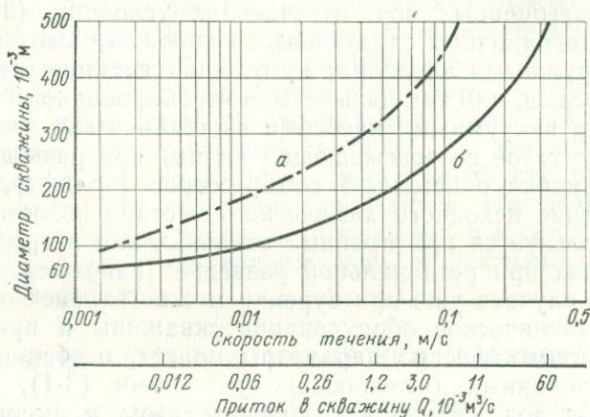


Рис. 49. График зависимости минимального притока в скважину или скорости течения, необходимой для глубинного опробования, от диаметра скважины или насосной магистрали

определение состава газовой фазы соответствующими штанговыми или кабельными испытателями. Они могут быть исследованы с помощью испытателей или газлифтного излива для приближенной оценки гидрогеологических параметров вскрытой части пласта.

3.5.2. Техника и технология опробования самоизливом

Технология эта относительно стереотипна. После окончания буровых работ скважину промывают технической водой (влияние промывочной жидкости на опробуемый слой после завершения бурения должно быть минимальным), скважина оборудуется необходимой арматурой (рис. 50) или для случаев возможных выбросов — противовыбросовой крестовиной нефтяной конструкции. На нескольких глубинах скважины при герметически изолированном устье отбираются пробы воды, измеряется их температура для расчета плотности в стволе скважины. Давление стабилизируется на устье скважины и затем измеряется. Параллельно измеряется давление на забое скважины (на уровне притока) с помощью глубинного манометра или

рассчитывается по данным давления на устье и средней плотности воды.

Затем проводится опытная откачка в два-три понижения путем выпуска (с постоянным дебитом) воды через сепаратор (с установленной пропускной способностью) и одновременно

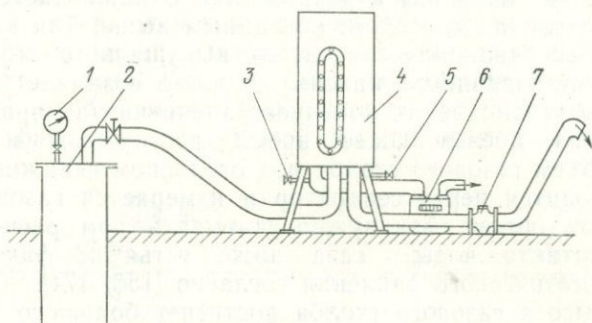


Рис. 50. Схема поверхностной сепарации смеси воды и газа, получаемой самоизливом из скважины с герметичным оголовком

1 — манометр; 2 — герметичный оголовок; 3 — газовый вентиль для опробования; 4 — вентиль для опробования жидкости; 6 — газомер; 7 — водомерное устройство

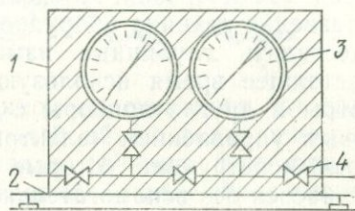
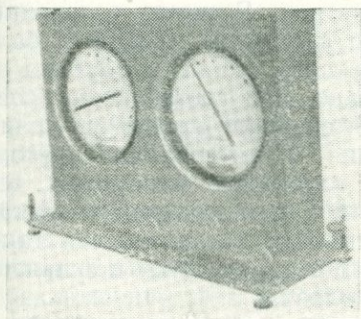


Рис. 51. «Блок давления» с точными манометрами (фото Е. Мареша)

1 — термозоляционная оболочка; 2 — рама; 3 — точные манометры; 4 — вентиль

измеряется изменение давления на устье точными манометрами (рис. 51) или манометром с записывающим устройством. Понижение выбирается таким образом, чтобы давление на устье при последнем понижении снизилось после стабилизации минимум до атмосферного. Такие условия выполнимы в случаях, когда избыточное давление на устье скважины имеет значение 0,3—0,5 МПа и более. Во время откачки воды постоянно измеряются давление и температура на забое скважины (на уровне

притока), газовый фактор, а также объемный расход воды и ее температура после сепаратора, анализируются газовая и жидкая фазы. Контрольные анализы можно проводить по глубинным пробам. После окончания опытной откачки сепаратор оставляется присоединенным и заполненным водой до рабочего уровня. Устье скважины перекрывается и наблюдается восстановление давления способом, описанным выше. Так как давление на устье скважины зависит от выпущенного столба газа, то после установленного максимума часто возникает его падение. После установления конечного значения (за время, в несколько раз превышающее время достижения максимума напора) объем газового столба под оголовком скважины постепенно выводится через сепаратор и измеряется газовым счетчиком. Этот объем газа нужно учитывать при расчете положения контакта воды и газа ниже устья и фактического значения статического давления согласно [156, 174].

Если высота газового столба достигнет большого значения, то целесообразно использовать герметический оголовок, снабженный поплавковым уровнемером, позволяющим непосредственно измерять положение уровня воды ниже устья скважины.

Самые сложные методы расчета динамических и статических уровней или давлений пересыщенных газом вод по данным опытных откачек и восстановления уровня, однако, не могут заменить непосредственные глубинные измерения этих параметров с помощью точных манометров. Расчеты, основанные на регистрации давления на устье скважины, содержат большое число переменных, в состав которых входит и глубина залегания точки эвазии. Следовательно, при составлении проектов разведки техника оборудования скважин должна позволить осуществлять глубинные измерения в интервалах притока. В настоящее время используются глубинные манометры, термометры и другие приборы с местной регистрацией и дистанционным управлением (электрические), а также кабели такой прочной конструкции, которые могут быть опущены в скважину ниже насоса без вспомогательной колонны.

Во время опытной откачки отбирают пробы на полный химический анализ: на месте измеряются рН и удельная электропроводность, иногда также фиксируются некоторые летучие и нестабильные компоненты. Газовая фаза, как правило, анализируется на месте (исключая гомогенные однокомпонентные газы, содержащие, например, более 99,9 об. % CO_2 в газовой фазе).

Число измерений газового фактора (при периодическом подключении сепаратора) и число проб для анализов определяется целью работ. Исследования, проводимые в один прием, или кратковременные испытания (продолжающиеся максимум две-три недели) можно проводить полностью через сепараторное оборудование без его отключения в тех случаях, если

высокая температура газа, инкрустация стенок прибора или сложность в регистрации результатов измерений не становятся препятствием для непрерывного производства и контроля эксперимента. При этом долгосрочные измерения заменяют периодическим подключением сепаратора на время, необходимое для получения воспроизводимых результатов (6—8 ч) в начале, середине и конце каждого понижения уровня. Для скважин с предполагаемым двухфазовым притоком или с возможностью его возникновения должна быть обеспечена такая частота измерений, чтобы можно было уловить развитие зависимости газового фактора от степени насыщения водой коллектора.

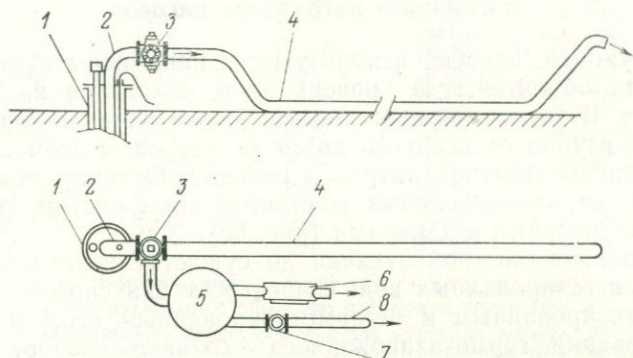


Рис. 52. Схема размещения сепаратора на скважине со сбросным трубопроводом одинаковых гидравлических сопротивлений

1 — скважина; 2 — нагнетательная труба (в данном случае — от погружного насоса); 3 — трехходовой кран; 4 — сбросная труба; 5 — сепаратор; 6 — газовый счетчик; 7 — водомер; 8 — сбросная труба

Общее количество воды, отобранной из скважины, не должно при этом превышать десятикратный объем воды, измеренной (сепарированной) при определении газовых факторов. При переключении струи на сепаратор и свободный сброс гидравлические сопротивления ветви сброса и сепаратора должны быть одинаковы (рис. 52).

Вышеописанными действиями можно решить ситуации первых двух случаев, приведенных в разделе 3.5.1. Исключением являются ситуации, когда в распоряжении нет сепаратора. При этом исходим из данных, полученных при глубинном опробовании. Так как пробоотборник отбирает и изолирует некоторую часть системы «газ—вода», представляющую известную долю притока в скважину, то для анализа динамики развития процесса необходимо во время опытной откачки проводить относительно большое число глубинных отборов. Оно определяется составом и количеством газовой фазы. Эта операция хотя и не требует при выпусках герметизации устья скважины, однако

не так оперативна, как поверхностное разделение жидкой и газовой фаз. Необходимые сведения при этом удается получать за время, минимум в три раза большее, чем при поверхностных исследованиях. К тому же глубинное опробование нельзя применять при двухфазовом притоке в скважину. Так как газовые факторы вод, насыщенных газом, заранее неизвестны, то почти единственным надежным методом для этого типа опробования притоков остается герметизация устья скважины и поверхностная сепарация.

3.5.3. Техника и технология опробования с помощью погружных насосов

Погружные насосы используются при испытаниях чаще всего для объектов, где уровень воды находится на больших глубинах. В зависимости от типа насоса откачку можно производить с глубин от десятков до сотен метров, с дебитами воды от единиц до десятков литров в секунду. Откачку можно проводить и из изолированных многопластовых систем, разделенных обтюраторами и пакерами (рис. 53).

Технология опытной откачки по существу не отличается от откачки негазированных вод. Существует два способа откачек: с герметизированным и негерметизированным оголовком. При использовании герметизированного оголовка следует избрать такую его конструкцию, которая позволяет легко монтировать насос и измерительную колонну или подключить сепаратор, газовый счетчик и др. (рис. 54).

Вспомогательная измерительная колонна в скважине обеспечивает надежное измерение уровня воды (депрессии) или позволяет спускать в скважину глубинные приборы. При измерении уровня необходимо предупредить проникновение во вспомогательную колонну свободного газа, используя приспособление, показанное на рис. 55. При этом в колонне сохраняется уровень однофазовой дегазированной жидкости, который позволяет в случае наблюдения за восстановлением напоров определять темпы мгновенного однофазового притока в скважину, используя при этом номограмму (рис. 56).

Влияние негерметизированного и герметизированного оголовков на режим откачек с установившимся дебитом и на положение динамической точки эвазии в скважине показано в работах [241, 249]. По существу герметизированный оголовок целесообразно применять там, где неизвестно положение точки эвазии, а также если нельзя исключить проявления двухфазового притока в скважину. Негерметизированный оголовок можно использовать для слабо газонасыщенных вод с положением точки эвазии значительно выше уровня насоса, малыми зазорами между насосом и стенками скважины и установившимся при откачке уровне.

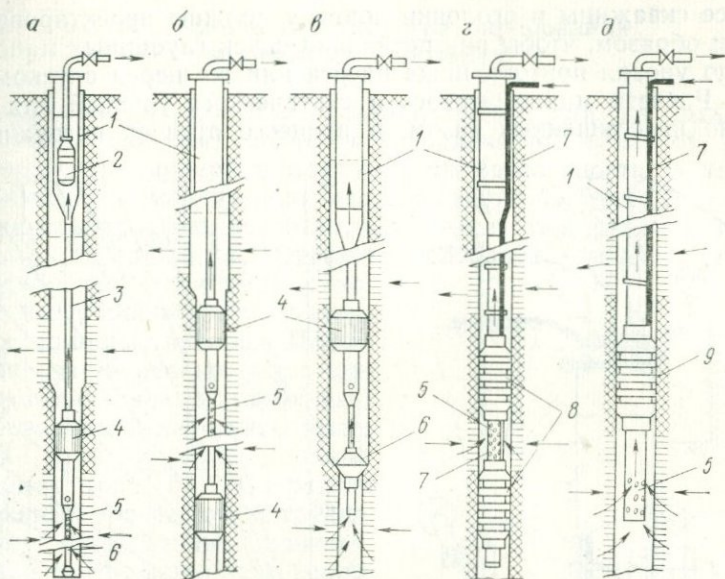


Рис. 53. Способы оборудования скважин для откачек подземных вод погружными насосами с помощью пакеров и обтюраторов

a — простой механический пакер, отделяющий два интервала притока; *б* — двойной механический пакер, отделяющий два и более интервалов притока (оба способа с опорой на дно скважины); *в* — простой пакер с опорой на переход от одного диаметра скважины к другому; *г* — двойной обтюратор, отделяющий два и более интервалов притока; *д* — простой обтюратор с насосной колонной одинакового диаметра, отделяющий два интервала притока

1 — насосная колонна; 2 — погружной насос; 3 — насосная колонна малого диаметра; 4 — пакер; 5 — всасывающая (перфорированная) часть нижней колонны; 6 — сплошная (опорная) часть колонны; 7 — пневматическая нагнетательная труба обтюратора; 8 — двойной обтюратор; 9 — простой обтюратор

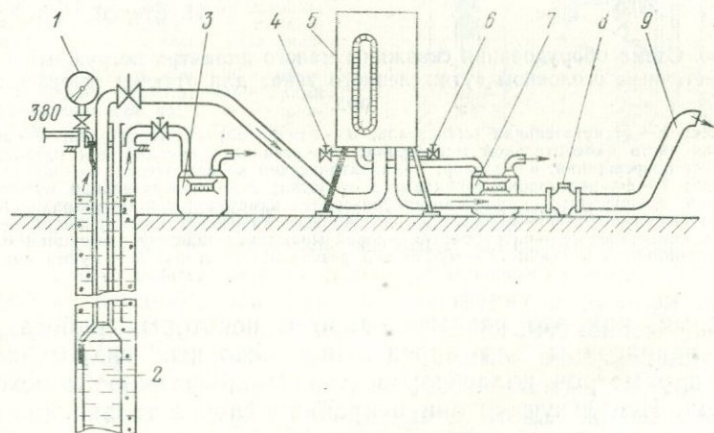


Рис. 54. Схема поверхностной сепарации на скважине, откачиваемой с помощью погружного насоса

1 — манометр; 2 — погружной насос; 3 — газовый счетчик для замера газа в затрубном пространстве; 4 — газовый вентиль для опробования; 5 — сепаратор; 6 — вентиль для опробования жидкости; 7 — газовый счетчик; 8 — водомер; 9 — сбросная труба

Все скважины и оголовки поэтому должны проектироваться таким образом, чтобы они позволяли спуск глубинных манометров до уровня притока ниже насоса или же перед спуском насоса. Расчеты динамического и статического уровней для вод, сильно пересыщенных газом, в процессе откачек погружными

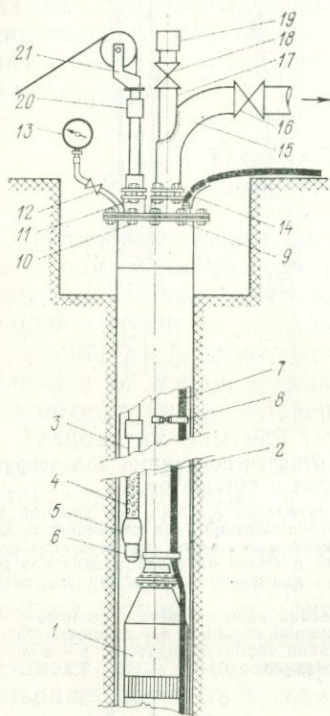


Рис. 55. Схема оборудования скважины малого диаметра погружным насосом и герметичным оголовком «утяжеленного типа» для откачки газонасыщенных вод

1 — насос; 2 — нагнетательная магистраль; 3 — измерительная магистраль; 4 — перфорированная часть измерительной магистрали; 5 — резиновая насадка для предохранения кабеля от повреждения; 6 — затвор; 7 — электрический кабель насоса; 8 — закрепляющие хомутки; 9 — фланец газонепроницаемого оголовка; 10 — уплотнительная муфта нагнетательной магистрали; 11 — уплотнительная муфта измерительной магистрали; 12 — вентиль; 13 — манометр; 14 — кабель; 15 — колено нагнетательной магистрали; 16 — регулировочная заслонка; 17 — патрубок; 18 — перекрывающая задвижка, доступная для пропуска глубинных приборов; 19 — муфта под резьбу лубриката; 20 — муфта под резьбу рукоятки измерительного блока; 21 — измерительный блок

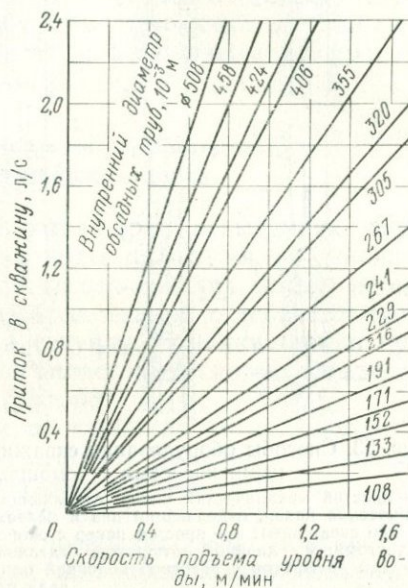


Рис. 56. Номограмма для определения моментального притока в скважину при испытании на подъем уровня (по И. Етелю)

насосами, как это рекомендовано в некоторых работах [174, 212], непригодны для определения основных гидрогеологических параметров коллекторов из-за малой точности исходных данных. Используются они в крайнем случае только для приблизительных технических расчетов [251].

Откачки погружными насосами (не считая выпусков) являются самой удобной технологией для использования поверхностного разделения фаз при исследовании газов в водах.

3.5.4. Техника и технология опробования методом свабирования

Поршневание на тросе (свабирование) или на штангах (штанговым насосом) является периодической откачкой, традиционно применяемой в нефтяной промышленности, а также при разведке и эксплуатации месторождений битумов.

При свабировании из-за затруднений в изолировании устья скважины, а также значительного колебания уровня в зазоре целесообразно изолировать скважину выше опробуемого интервала с помощью пакеров. Исследование растворенных газов при этом ограничивается глубинным опробованием и изучением количества воды в накопительных бассейнах (рис. 57). Сохранить постоянный уровень очень трудно, поэтому опробование производится и оценивается при непрерывающемся истечении и постоянном дебите, который при

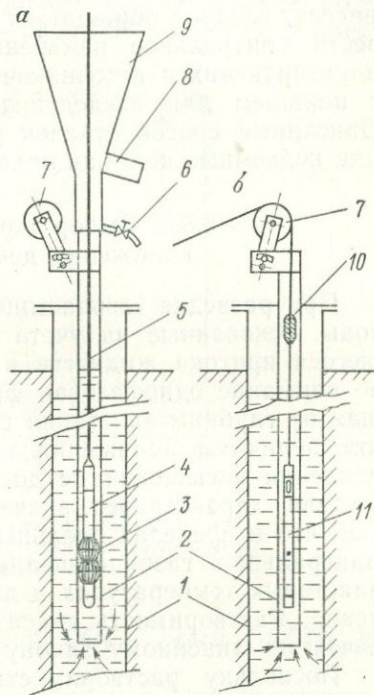


Рис. 57. Схема оборудования скважины для свабирования

а — расположение измерительного конуса и опускающегося измерительного ролика на устье насосной магистрали; *б* — расположение при глубинном опробовании и измерении;

1 — скважина; 2 — насосная магистраль; 3 — откачивающий поршень; 4 — утяжелитель поршня; 5 — подъемный трос установки; 6 — вентиль для опробования на поверхности; 7 — откидной ролик; 8 — патрубок для отводного шланга; 9 — сборный конус для вытекающей воды; 10 — управляемый груз; 11 — глубинный пробоотборник

накопительном измерении удобно поддерживать, задаваясь постоянной частотой подъема поршня с определенной глубины.

Опытные откачки, как правило, проводят в два-три понижения, с последующим наблюдением за восстановлением уровня и контролем результатов так называемым экспресс-методом (чаще всего путем нагнетания газа с поверхности). Глубинные измерения уровня можно проводить лишь периодически. С целью регистрации давлений в скважине в процессе эксперимента целесообразно установить глубинный регистрирующий манометр (с соответствующим пределом измерений), снабженный глубинным отключателем. Такая система позволяет

вести непрерывную регистрацию давления и гидравлических ударов, иногда возникающих при откачке. При свабировании поверхностное разделение газа и воды невозможно, поэтому глубинное опробование остается единственным способом определения состояния газа в пласте.

Лишь при опытных откачках с помощью штангового насоса при качественной герметизации устья скважины, а также при высоком содержании газа в воде (особенно CO_2) может осуществляться также поверхностное разделение фаз. К дегазации эмульсии, получаемой из скважины с помощью штангового насоса, следует обращаться в случаях, когда необходимо провести контрольное измерение и анализ газов постоянно эксплуатирующихся источников или когда нельзя извлечь штанги с поршнем для последующего глубинного опробования [197]. Описанный способ откачек в настоящее время при эксплуатации подземных вод, как правило, не применяется.

3.5.5. Выбор максимально допустимого понижения депрессии при откачках

При разведке газонасыщенных вод можно использовать методы, основанные на учете установившегося или не установившегося притока жидкости в скважину. Принимается при этом во внимание однофазовая фильтрация, по существу не зависящая от глубины залегания горизонта до тех пор, пока отношение величины понижения к разности пластового давления и давления насыщения не достигнет определенного для данного состава характерного значения. Это допущение обусловлено тем, что в пределах реальных глубин залегания ценных термоминеральных газонасыщенных вод растворимость газов (при пластовых температурах и давлениях) линейно зависит от давления. Растворимость смеси природных газов при этом растет почти по линейному закону с возрастанием содержания CO_2 .

Поскольку растворимость большинства компонентов природных газов является гиперболической функцией температуры, то для интервала глубин от 1500 до 3000 м и любой газовой смеси можно с учетом геотермической ступени (см. рис. 29) рассчитать максимальную депрессию, при которой приток в скважину будет, по существу, однофазовым.

Расчетами и опытами было установлено, что при депрессиях в интервале от 0,03 до 0,30 $p_{\text{нас}}$ по количеству и составу выделившейся газовой фазы приток жидкости в скважину можно рассматривать как однофазовый. Задержка пузырьков газа в породе зависит от характера распределения пор или трещин. При большой проницаемости этим можно пренебречь. Преобразование мелких пузырьков в пузырьки больших размеров, способных оказывать влияние на проницаемость пород, происходит при скоростях фильтрации, меньших десятков метров

в сутки (учитывается средняя скорость фильтрации непосредственно в профильтровой части скважины [231]).

Приблизительную зависимость допустимой депрессии от состава газов для вод с высокими давлениями насыщения можно упрощенно выразить с помощью графика, приведенного на рис. 58, в координатах (x) — (y) в виде ряда прямых, где

$$(y) = \frac{\Delta p}{p_{ст}}, \quad (x) = \frac{p_{ст} - p_{нас}}{p_{ст}}. \quad (3-22)$$

На рис. 58 эти зависимости выражены для природных газов, растворенных в воде с содержанием: а — более 90 об. % CH_4 в смеси (+ CO_2 , N_2 и др.); б — около 50 об. % CO_2 в смеси

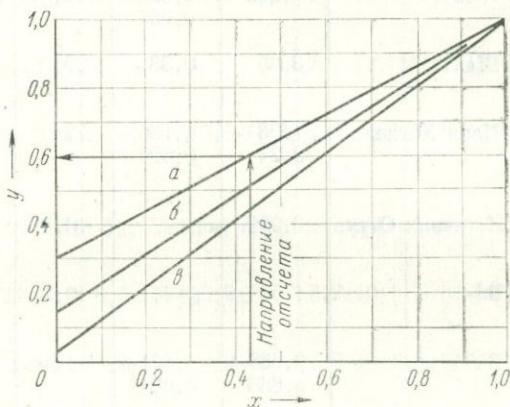


Рис. 58. График для определения максимально допустимого понижения при откачке газонасыщенных вод

(+ CH_4 , N_2 и др.); в — более 90 об. % CO_2 в смеси (+ CH_4 , N_2 и др.).

При постоянном снижении давления, т. е. при увеличении депрессии для вод, содержащих преимущественно растворенный метан или азот (более 90 об. %), возможно достижение значений Δp , отвечающих условиям

$$\Delta p \leq [0,30 p_{нас} + (p_{ст} - p_{нас})]. \quad (3-23)$$

Кривая относительных фазовых проницаемостей при этой депрессии для газа указанного состава почти параллельна участку насыщения (см. рис. 45), так как теоретически насыщение породы выделившимся газом не достигает даже 1 %.

Тем не менее для вод, насыщенных преимущественно CO_2 (более 90 об. %), при депрессии, выраженной условием

$$\Delta p \leq [0,03 p_{нас} + (p_{ст} - p_{нас})], \quad (3-24)$$

Состав газов отдельных месторождений

Местоположение		Дебит, л/с	Газовый фактор G	Темпе- ратура воды, °С	Общее содержа- ние газа, дм ³ /л	Давление насыще- ния, МПа темпера- тура, °С
Населенный пункт	Номер скважины					
Франтишковы Лазне	Глаубер III	0,62	2,07	13,5	3,077	$\frac{0,432}{13,5}$
То же	H-12N	0,906	$\frac{0,052}{0,058}$	10,0	∅ 1,17	$\frac{0,206}{10,0}$
Шахта «Мария Майерова»	Шахта V	3,65	0,33	29,0	0,952	$\frac{0,234}{29,0}$
Карловы Вары	Нова Хигие	$\frac{1,93}{2,24}$	$\frac{0,786}{0,699}$	72	∅ 1,078	$\frac{0,345}{0,377}$ $\frac{72}{72}$
Киселка	Источник Оттув	0,069		10,5	1,551	$\frac{0,123}{10,5}$
Константиновы Лазне	VJ-2	1,50	∅ 4,1	10,5	5,642	$\frac{0,573}{10,5}$
Брживаны	BV-1	$\frac{0,658}{0,666}$	$\frac{0,031}{0,034}$	11	0,833	$\frac{0,225}{11}$
Лоуны	Lp-1	$\frac{0,370}{0,312}$	$\frac{3,37}{4,216}$	20	∅ 4,51	$\frac{1,958}{40}$
Либверда	S-2a	1,19	0,083	10	1,048	$\frac{0,230}{10}$
Беловес	IDA-2	1,38	0,518	10	1,173	$\frac{0,212}{10}$
Ондрашов- Седм двору	VJ-12	0,914	2,034	9,0	3,382	$\frac{0,309}{9,0}$
Лухачовице	BV-25	0,206	0,145	12	1,276	$\frac{0,155}{12}$
Лучки	VJ-101	3,38	0,033	32,3	0,407	$\frac{0,202}{33,5}$
Липтовский Ян	B-2	5,02	2,481	29,7	3,027	$\frac{0,942}{33,2}$
„	B-6	0,76	0,29	13,5	1,29	$\frac{0,133}{13,5}$

минеральных и термальных вод в ЧССР

Общий состав газовой фазы, об. %								
CO ₂	N ₂	O ₂	CH ₄	H ₂	Ar	He	CO	H ₂ S
99,21	0,643	0,132	—	—	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$3,87 \cdot 10^{-4}$	—	—
98,52	1,42	$9,0 \cdot 10^{-4}$	Следы	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	—	—
98,43	1,38	0,15	„		$2,7 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	Следы	—
98,89	0,10	$1,5 \cdot 10^{-3}$	„	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	„	Следы
>96	Не определены, образцы пересыщены							
99,67	0,26	$1,24 \cdot 10^{-2}$	$8,7 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$8,2 \cdot 10^{-4}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$	Следы	Следы
96,69	3,26	Следы	$6,3 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$8,9 \cdot 10^{-3}$	—	—
96,97	1,68	$3,8 \cdot 10^{-2}$	1,2	$7,18 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	—	—
97,39	2,47	0,12	—	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	—	$1,6 \cdot 10^{-4}$
99,32	0,64	$1,4 \cdot 10^{-3}$	—	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$9,6 \cdot 10^{-5}$	—	—
99,78	0,19	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$5,9 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	—	—
99,16	0,30	$1,6 \cdot 10^{-2}$	0,51	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$4,7 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	—	—
95,57	4,26	0,14	—	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	—	Следы
97,94	2,03	$1,26 \cdot 10^{-2}$	—	$7,3 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	—	1,15 мг/л
98,88	0,11	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	—	—

Местоположение		Дебит, л/с	Газовый фактор G	Темпе- ратура воды, °С	Общее содержа- ние газа, лм ³ /л	Давление насыще- ния, МПа темпера- тура, °С
Населенный пункт	Номер скважины					
Сантовка (Ма- линовец)	В-3	5,65	3,35	26,5	4,15	0,629
						27
Слатина	В-1	2,45	0,094	13,8	1,250	0,155
						14
Затурчие при Мартине	Жриц-Фатра	0,074	0,691	11,2	1,743	1,855
						11,5
Гановице	Купельный Прамен	0,64	4,64	23,5	5,36	1,855
						23,5
То же	То же	0,34	8,58	23,5	9,25	3,352
						23,5

может иметь место выделение газа в количестве, превышающем 2 % от объема проницаемых пор. Однако и это количество газа не может (см. рис. 45) повлиять на относительную фазовую проницаемость для воды и им также можно пренебречь. Из приведенных выражений видно, что зависимость относительной фазовой проницаемости от депрессии можно, по существу, выразить как функцию состава газов или проницаемости газовой фазы.

Для гидравлических расчетов и выяснения условий в обводненном коллекторе наибольшее значение имеет тот факт, что для систем, жидкая фаза которых отличается высокой минерализацией, а газовая фаза — преобладающим содержанием CH_4 или N_2 , при оценке допустимой депрессии нет необходимости соблюдать такую же осторожность, как при рассмотрении систем со слабоминерализованными водами, содержащими CO_2 .

В инструкции по подготовке объектов к гидрогеологическому опробованию вод [197] при откачках из относительно глубоких скважин, в водах которых преобладают углероды, была рекомендована средняя депрессия, равная

$$\Delta p \leq [0,15p_{\text{нас}} + (p_{\text{ст}} - p_{\text{нас}})]. \quad (3-25)$$

При последующем глубинном опробовании депрессия после замены трех объемов скважины может быть снижена до значения, соответствующего уравнению (3-24). Как видно из предыдущего, депрессия, задаваемая в соответствии с (3-25), может вызвать существенные осложнения в эксперименте.

Как показывает опыт исследований, преобладающая часть вод, встречающихся при гидрогеологической разведке

Общий состав газовой фазы, сб. %								
CO ₂	N ₂	O ₂	CH ₄	H ₂	Ar	He	CO	H ₂ S
99,43	3,4·10 ⁻¹	1,6·10 ⁻³	—	2,9·10 ⁻³	5,3·10 ⁻³	2,1·10 ⁻³	—	2,2·10 ⁻¹
99,55	0,45	1,85·10 ⁻⁴	—	4,2·10 ⁻⁴	8,8·10 ⁻⁴	1,4·10 ⁻⁴	—	—
91,76	8,12	9,24·10 ⁻²	—	—	2,8·10 ⁻²	4,0·10 ⁻³	—	—
96,28	3,64	3,27·10 ⁻²	—	—	4,8·10 ⁻²	1,5·10 ⁻³	—	—
96,01	3,90	3,6·10 ⁻²	—	—	5,2·10 ⁻²	1,6·10 ⁻³	—	—

(В ЧССР.— *прим. ред.*), насыщена большими содержаниями CO₂. Концентрации некислых газов в целом значительно ниже 1 % (табл. 18). В этом смысле необходимо внести соответствующие дополнения в указанные инструкции.

В некоторых случаях в процессе откачек вод, пересыщенных CO₂, однофазовое состояние жидкости может сохраняться вплоть до давлений на пласт на несколько десятков процентов ниже $p_{нас}$ (см. раздел 2.4.3). При этом допустимая депрессия (понижение) может приобретать значения большие, чем в уравнении (3-24). Так как нас интересуют процессы, происходящие преимущественно в пласте, то, рассматривая термодинамически установленное $p_{нас}$, пересыщенные растворы не учитываем.

3.5.6. Контроль результатов опытных откачек экспресс-методами

Для проверки результатов опытных откачек, специальных испытаний для определения вторичных процессов в прифилтровой части скважин (заохривание, инкрустация, пескование) и др. можно применять экспресс-методы опробований. Эти методы удобны также и для исследования наблюдательных скважин малого диаметра в законтурных частях месторождений битумов, где проведение испытаний свабированием или нагнетанием жидкости невозможно. Применимость этих методов в значительной мере определяется степенью проницаемости коллектора.

Для газонасыщенных вод можно применять методы нагнетания газа в режиме неустановившейся фильтрации. В зависимости

от проницаемости коллектора можно для этих целей использовать давление газа из баллонов или компрессора. Основным требованием при этом является герметичность устья и оборудования скважины (прежде всего обсадка и цементация затрубного пространства). Исходными данными для интерпретации гидрогеологических параметров являются кривые изменения давления на забое и величина оттока или притока жидкости. Давление необходимо измерять глубинными манометрами или оценивать по изменению положения уровня. Отток или приток жидкости измеряют глубинным расходомером или рассчитывают. В зависимости от оборудования и режима работы скважины можно использовать тот или иной способ [34]. Чаще всего этот метод используется на объектах, где нет самоизлива, требует герметичного оголовка скважины и применения газонепроницаемого уровнемера (рис. 59).

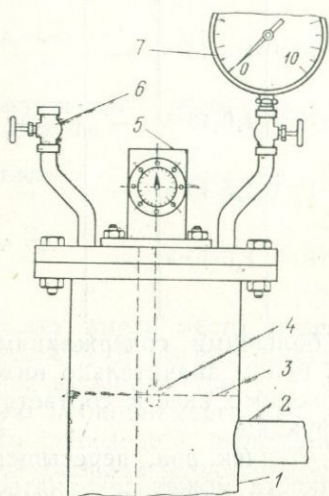


Рис. 59. Газонепроницаемый оголовок скважины с кожухом поплавкового уровнемера

1 — обсадная труба скважины; 2 — сбросная труба; 3 — уровень воды; 4 — поплавок; 5 — уровнемер в газонепроницаемом кожухе; 6 — вентиль для опробования; 7 — манометр

и температуре. Рассматриваемый расход газа исправлен на нормальные условия (нормальное давление и температура — см. раздел 2.1).

Газовый фактор, однако, не единственная величина, которую можно измерить на сепараторе (при глубинном опробовании, на устье скважины) или при поинтервальных измерениях наблюдать в процессе гидрогеологической разведки. Для полной интерпретации, кроме фазового соотношения, необходимо знать:

- 1) относительные изменения фазового соотношения во времени;
- 2) мгновенные величины объемного расхода воды с начала до конца испытаний;
- 3) возможную потерю газа в межтрубном зазоре в зависи-

3.5.7. Газовый фактор и интерпретация данных откачек (выпусков)

Фазовые соотношения газа и воды на устье скважины характеризует величина, называемая *газовым фактором* [366], а в СССР также соотношением «газ—вода» [264]. Газовый фактор G отвечает соотношению мгновенного объемного расхода газа и воды (например, через сепаратор) при данном давлении

мости от времени измерения фазового соотношения на устье скважины (магистрала сброса);

4) суммарное количество жидкости, добытое во время испытаний, например за время первого, второго и т. д. понижений;

5) изменения температуры откачиваемой воды на устье скважины и давления на забое.

Фазовое соотношение лучше всего характеризует процессы, протекающие как на измеряемом объекте, так и в водоносном коллекторе, и отражает химические изменения добываемой жидкости (прежде всего газовой фазы) и ее температуры. При установившемся (псевдоустановившемся) течении двухфазовой жидкости газовый фактор на устье скважины постоянен (рассматривается установившееся течение в отрезке времени опытной откачки или эксплуатации, однако, говоря точно, любое течение, связанное с появлением газовой фазы в жидкости, является неустановившимся).

Для условий коллекторов, залегающих на относительно малых глубинах, при низких давлениях газонасыщенных вод, путем ряда упрощений [367] газовый фактор G может быть рассчитан по следующим уравнениям:

$$G = \frac{Q_g}{Q_l} = \psi(s) \frac{\rho_{g(p)} \eta_{l(p)}}{\rho_{g(a)} \eta_{g(p)}} \beta(p) + p\alpha; \quad (3-26)$$

$$G = \frac{Q_g}{Q_l} = \frac{p_{ст} \eta_{l(p)}}{p_a \eta_{g(p)}} [A + \psi(s)], \quad (3-27)$$

где $\psi(s)$ — отвечает уравнению (2-129); α — объемный коэффициент абсорбции (коэффициент Бунзена) для рассматриваемого газа при температуре в пласте; $\eta_{g(p)}$, $\eta_{l(p)}$ — динамическая вязкость газовой и жидкой фаз соответственно при давлении p (как правило, $p = p_{ст}$); $\rho_{g(p)}$, $\rho_{g(a)}$ — плотности газа при давлениях p и атмосферном; $\beta(p)$ — коэффициент объемного расширения жидкости равный

$$\beta(p) = \frac{\rho_{l(a)}}{\rho_{l(p)}}.$$

Коэффициент A в уравнении (3-27) имеет значение

$$A = \frac{\eta_{g(p)}}{\eta_{l(p)}} \alpha. \quad (3-28)$$

Числовая разность (составляющая около 5%) между результатами подсчета G по приведенным выше двум уравнениям незначительна.

Если в уравнении (3.27) примем обозначение

$$p' = \frac{p_{ст}}{p_a},$$

то его можно представить в следующем виде:

$$G \frac{\eta_g(p)}{\eta_l(p)} = p' [A + \psi(s)], \quad (3-29)$$

а константу

$$\xi = \frac{\eta_g(p)}{\eta_l(p)} \dot{G}, \quad (3-30)$$

таким образом, можно определить просто как зависимость между давлением p_l и насыщенностью коллектора жидкостью s (см. раздел 2.6) с помощью безразмерного коэффициента давления \bar{p} [248],

$$\bar{p} = \frac{p}{\xi} = \frac{1}{A + \psi(s)}. \quad (3-31)$$

Зависимость фазовой проницаемости жидкой фазы от давления p , рассчитанного для соответствующей специфической пористости и проницаемости коллектора, подтверждается увеличением фазовой проницаемости жидкой фазы при возрастании давления.

Это означает, что больших объемных расходов жидкости (дебита) при откачке газированной воды можно достичь при относительно малом понижении. В этом заключается основная разница в добыче негазированной (однофазовой) и газированной (с двухфазовым притоком в скважину) жидкостей.

Дифференциальное уравнение неустановившегося течения газированной жидкости в пористой среде, выведенное еще М. Маскетом [323], для данной системы можно использовать, приняв ряд упрощений:

а) относительные фазовые проницаемости газа и жидкости F_g, F_l согласно отношению (2-129), зависят от насыщения водой s , которое по существу является функцией давления p $s = f(p)$; изменения относительной фазовой проницаемости F_g и F_l можно охарактеризовать выражениями

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial F_l}{\partial p} &= \frac{\partial F_l}{\partial s} \frac{\partial s}{\partial p}, \\ \frac{\partial F_g}{\partial p} &= \frac{\partial F_g}{\partial s} \frac{\partial s}{\partial p}; \end{aligned} \right\} \quad (3-32)$$

б) коэффициент объемного расширения жидкости $\beta(p)$ равен единице $\beta(p) = 1$;

в) газ в данном интервале давлений и температур рассматривается как идеальный и его состояние определяется уравнением

$$\frac{p_g(p)}{p_g(a)} = \frac{p}{p_a}; \quad (3-33)$$

г) градиент давлений очень мал, так что в обычных дифференциальных уравнениях течения газированной жидкости через пористую среду [367] квадратом градиента давления можно пренебречь;

д) коэффициенты вязкости газа и жидкости $\eta_{g(p)}$, $\eta_{l(p)}$ постоянны.

При допущении вышеприведенных упрощений соотношение между давлением в слое p и насыщением s в конкретной точке депрессионной воронки в интервале от стенки скважины до границы распространения депрессии (контуры скважины), где действительно условие $p_{нас} \leq p_R$ (где p_R — давление в слое по внешней границе распространения депрессии R), можно определить уравнением

$$\frac{\partial s}{\partial p} = \frac{[1 - (1 - \alpha) s]}{p \left[1 + \frac{F_{g(s)} \eta_l}{F_{l(s)} \eta_g} \right]}, \quad (3-34)$$

откуда

$$p = p_0 \exp \left(\int_{s_0}^s f(s) ds \right), \quad (3-35)$$

где

$$f(s) = \frac{\frac{F_{g(s)}}{F_{l(s)}} + \frac{\eta_g}{\eta_l}}{\frac{\eta_g}{\eta_l} [1 - (1 - \alpha) s]};$$

p_0 — давление, отвечающее насыщению s_0 (начальному состоянию в пласте).

Уравнения (3-34) и (3-35) выражают зависимость между давлением p и насыщением s при неустановившемся течении жидкости в пласте. На рис. 60 приведены две характерные кривые, показывающие зависимость (3-35) при разных соотношениях вязкостей.

В обоих случаях объемный коэффициент α был принят равным 0,5. Давление p_0 здесь отвечает насыщению $s_0 = 1$. Из рис. 60 видно, что в процессе снижения давления p уменьшается насыщение s . При этом на значительном интервале изменение насыщения (только доли от первоначальной величины) отвечает многократному изменению исходного давления. Это подтверждает тот факт, что насыщение изменяется медленнее давления.

Во время снижения давления p и соответствующего ему насыщения s происходит изменение газового фактора G . Если вычислить значения для ряда значений p и s , то для зависимости G/p_0 от насыщения получим типичную кривую, приведенную

на рис. 61. В данном случае кривая построена для одного из примеров соотношений вязкости, приведенных на рис. 60 (а именно для $\alpha=0,01$).

Кривая значений газового фактора G имеет выраженный максимум. Как только в развитии зависимостей p и s будет достигнут этот максимум, газовый фактор начинает опять быстро снижаться при дальнейшем уменьшении давления p и насыщения s .

Рассматривая развитие данного процесса и дифференцируя (3-35) по времени, получим

$$\frac{\partial p}{\partial \tau} = p_0 \exp\left(\int_{s_0}^s f(s) ds\right) f(s) \frac{\partial s}{\partial \tau}. \quad (3-36)$$

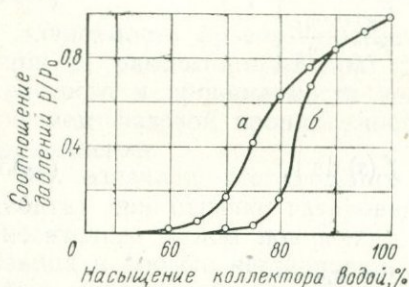


Рис. 60. Зависимость динамического давления в коллекторе от степени насыщения жидкостью при разных значениях отношения вязкости $\eta_g(p)/\eta_l(p)$ [367]:
а — 0,01; б — 0,001

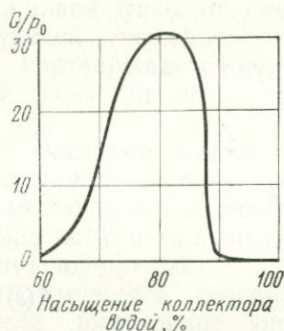


Рис. 61. График зависимости величины G/p_0 от насыщения коллектора [367]

Преобразовав уравнение (3-36) для выражения $\frac{\partial s}{\partial \tau}$, а затем подставив его в выражение, заимствованное из работы [367]

$$\frac{\partial p}{\partial \tau} = \frac{k F_l(s)}{\frac{\partial s}{\partial p} m}, \quad (3-37)$$

получим новую зависимость

$$\frac{k p_0}{m \eta_l} F_l(s) \omega(s) \Delta p = \frac{\partial p}{\partial \tau}, \quad (3-38)$$

где

$$\omega(s) = f(s) \exp\left(\int_{s_0}^s f(s) ds\right). \quad (3-39)$$

Уравнение (3-38) является дифференциальным уравнением течения жидкой фазы газированной жидкости (при действии упрощенных условий). Оно отличается от принятого в теории фильтрации однофазовой жидкости уравнения движения [367] при напорном уровне

$$\alpha \Delta p = \frac{\partial p}{\partial z} \quad (3-40)$$

тем, что коэффициент при Δp в левой части уравнения (коэффициент пьезопроводности) является величиной переменной.

Дебит некоторого источника газированной жидкости можно вычислить, заменив газированную жидкость однофазовой несжимаемой жидкостью,двигающейся в пласте с коэффициентом проницаемости \bar{k}_l , который имеет значение меньше k

$$Q = \frac{2\pi m \bar{k}_l (p_R - p_r)}{\eta_l \ln \frac{R}{r}} \quad (3-41)$$

Среднее значение \bar{k}_l , а также коэффициент $\psi(s)$, отвечающий среднему значению $p_{ст}$, определим по формуле (3-27). Это давление можно принять равным среднему арифметическому давлению в интервале от p_R до p_r при небольших изменениях насыщения s . Используя выражения $\psi(s)$, можно по графику (рис. 62) определить \bar{k}_l .

Сравнивая уравнение Дюпюи для однофазовой несжимаемой жидкости

$$Q = \frac{2\pi m k (p_R - p_r)}{\eta_l \ln \frac{R}{r}} \quad (3-42)$$

с уравнением (3-41), устанавливаем, что дебит в первом случае пропорционален депрессии $\Delta p_r = (p_R - p_r)$. Во втором случае дебит зависит не только от депрессии, но и от абсолютных значений давлений p_R и p_r . Эти выводы были проверены опытным путем и были при этом определены оптимальные значения \bar{k}_l . Так, например, для случая, когда $p_{нас} \leq p_R$, а следовательно, и насыщение в контуре скважины $s_R = 1$, \bar{k}_l можно определить следующим образом:

$$\bar{k}_l = (0,944 - 21,43A) k, \quad (3-43)$$

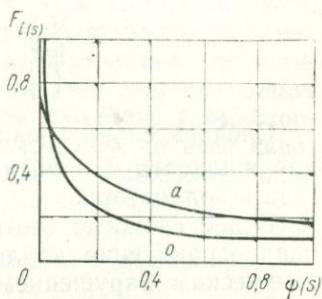


Рис. 62. Зависимость средней относительной фазовой проницаемости для жидкости $F_{l(s)}$ от функции $\psi(s)$ [367]

a — уплотненный песок; *б* — неуплотненный песок

пока действуют неравенства

$$0,015 \geq A \geq 0,005$$

и

$$0,2 \leq \frac{p_r}{p_R} \leq 1.$$

Константа A (3-28) имеет при температуре 15°C и давлении от 0,1 до 1,5 МПа для приведенного выше случая следующие значения [51]:

Давление, МПа	Константа A
0,1	0,013
0,5	0,012
1,0	0,011
1,5	0,010

Следовательно, величина средней фазовой проницаемости для жидкости \bar{k}_l зависит от целого ряда параметров жидкости, газа и коллектора.

Более сложные соотношения при течении возникают в случаях ограничения коллектора (например, непроницаемым тектоническим нарушением) или действием условий, отвечающих неравенству (3-5), когда $p_{\text{нас}} > p_r$.

В период формирования насыщенной газом двухфазовой жидкости (вынос газовых составляющих водой из первичной залежи, поступление глубинного газа по тектоническим нарушениям или из подземных хранилищ и т. п.) после насыщения воды при данной температуре и давлении газ может накапливаться в кровле водоносного горизонта или в его периферийных приподнятых частях. При этом возникает так называемое отделение газа в пласте. Это же может возникнуть при значительном падении насыщения s или давления p , когда напорный режим фильтрации переходит в безнапорный.

Поэтому с точки зрения применимости уравнений (3-35) и (3-38) важно, чтобы газонакопление или пути поступления газа были достаточно удалены от скважины, т. е. чтобы возникновение понижения вызвало приток газа, выделившегося из воды. Растворенный газ в водоносном горизонте претерпевает два этапа формирования химического состава: 1) растворения на определенном удалении от исследуемой скважины (иногда на всей площади приподошвенной или кровельной части водоносного горизонта) и 2) выделения из воды — в пределах депрессии, в любом интервале от p_R до p_r .

В другом случае в скважину может проникать газ, поступающий вдоль кровли горизонта, а также газ, освободившийся при эвазии из воды, и, наконец, газ, поднимающийся по тектоническим нарушениям. В таком случае возможности гидродинамических расчетов гидрогеологических параметров по дебиту, депрессии и газовому фактору крайне проблематичны.

3.5.8. Техника измерения при откачках

Для получения показателей продуктивности пласта кроме необходимой подготовки оборудования и устья скважины или насосной техники, глубинных пробоотборников, анализаторов (см. раздел 4), сепараторов (газоотделителей) и измерителей фазы (см. раздел 5), необходимо дополнительно иметь в распоряжении разнообразное оборудование и измерители [240]. Было разработано несколько типов уровнемеров, пригодных для измерения колебаний уровня во вспомогательном измерительном трубопроводе откачивающих скважин [255]. Уровнемеры основаны на принципе измерения электрического тока, возникающего в цепи, когда контакт глубинного элемента замкнется на уровне воды с повышенной электрической проводимостью. Такие датчики реагируют уже при минерализации $>0,05$ г/л. Их можно комбинировать или заменять термисторными термометрами для измерения температуры по всей скважине. У откачивающих скважин, а также в наблюдательной вспомогательной колонне малого диаметра поплавковые уровнемеры не нашли применения, однако они очень удобны для измерений в наблюдательных скважинах с однофазовым состоянием жидкости.

Когда гидродинамические исследования проводятся на месторождениях, где имеется много скважин (из них минимум одна скважина откачивающая), целесообразно применять автоматические измерения с дистанционной регистрацией данных об уровне, дебите и давлении по всем точкам наблюдения. Для этих целей в ЧССР была сконструирована специальная измерительная станция (рис. 63), обеспечивающая цифровую регистрацию сигналов, поступающих от поплавковых уровнемеров в наблюдательных скважинах, и снабженная приспособлением для регулирования дебита. В опытной скважине может быть установлен также глубинный дистанционный манометр. Элементы указанной измерительной станции в комбинации с другим оборудованием используются в ЧССР для регулируемой эксплуатации минеральных вод на курорте Лухачовице.

В процессе разведочных работ, кроме установления химического состава и содержания газа в воде, *in situ* проверяются некоторые другие физические и физико-химические параметры. Одновременно с измерением рН с помощью глубинного зонда, оборудованного термометром, проверяется фактическая точка эвазии. Кроме ранее описанного ультразвукового зонда, используются прежде всего оптические методы непосредственного наблюдения глубинной телевизионной камерой. Для этих целей автором данной работы в ЧССР был опробован чехословацкий телевизионный зонд типа TS GA-85 с осевым наблюдением [173, 259]. Уровень разрешающей способности прибора обеспечивает наблюдение пузырьков с размерами 0,01 мм. Такие

измерения возможны при давлениях до 2,5 МПа (до 250 м), что достаточно для установления критической точки эвазии с ошибкой ± 1 м. На рис. 64 показано увеличенное скопление пузырьков с размерами от 0,05 до 1 мм на 1 м выше точки эвазии. Изображение получено с помощью видеоманитофона «Сони», зафиксировавшего телеизображение примерно через 1 мин после появления в стволе скважины первого пузырька газа на глубине 28,5 м. В момент измерения на скважине отмечался самоизлив с дебитом около 1,01 л/с, при газовом факторе $G=0,6$. Газ содержал 96 об. % CO_2 [254, 259].

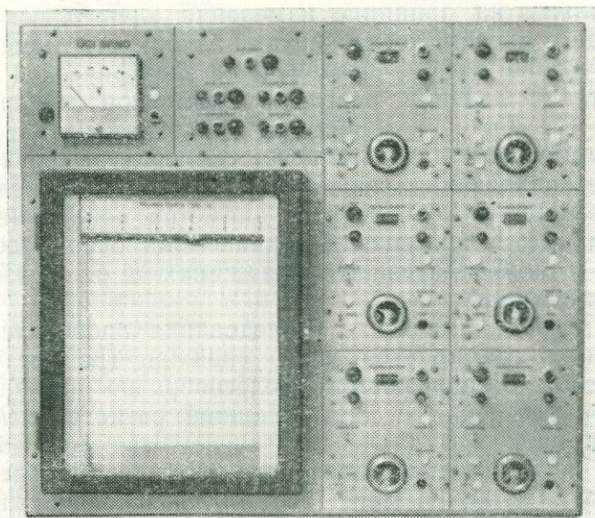


Рис. 63. Измерительная станция для автоматической дистанционной регистрации и регулирования опытных выпусков конструкции Исследовательского института геологической инженерии (Брно)

Одновременно с этим точка эвазии была приблизительно установлена глубинным зондом для измерения рН и температуры (рис. 65) [250].

Точка эвазии, кроме описанных выше ультразвукового и оптического методов, в настоящее время чаще всего определяется манометрическим каротажем. Точным глубинным манометром определяются изменения плотности жидкости с глубиной (сверху вниз и наоборот). Производится оценка изменений первоначально (ниже точки эвазии) линейной зависимости «давление—глубина» однофазовой жидкости, а затем — газовой эмульсии в интервале выше этой точки эвазии. Из графиков, приведенных на рис. 66, видно, что при одинаковых давлениях насыщения, гидрогеологических и технических

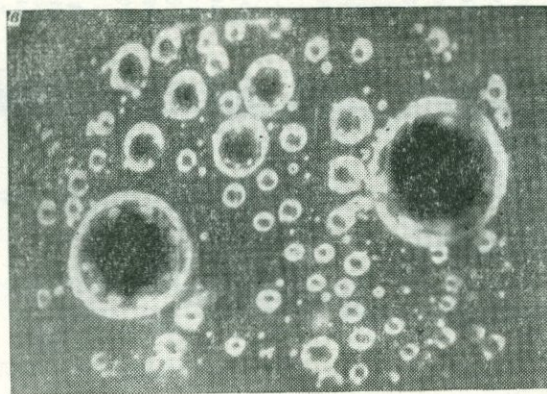
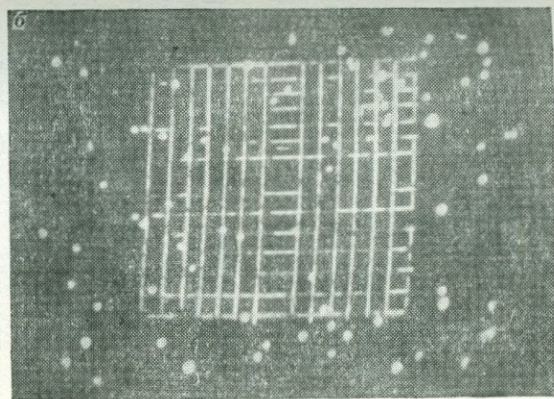
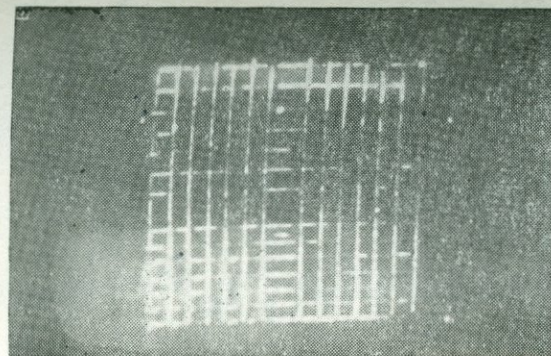


Рис. 64. Фотографии изображения на мониторе видеоманитофона «Сони». Кадры, принятые глубинной телевизионной камерой TSGA-85 с осевым визиром в скв. NB-2 (Млекосрбы)

а — появление первых пузырьков на наблюдательном стекле в точке эвазии на глубине 28,5—29 м ниже устья скважины (фактический размер пузырьков 0,05—1 мм, частота сетки 1×1 мм); *б* — пузырьки на глубине 25 м; *в* — пузырьки на глубине 15 м

параметрах скважин измерением давления точку эвазии можно определить гораздо точнее для системы «СО₂—вода», чем для «СН₄—вода». Эти обстоятельства проявляются и при установлении давления на устье скважины или эффективной высоты подъема смеси «газ—вода» над устьем скважины.

Чувствительным глубинным расходомером можно выше точки эвазии различать повышение объемного расхода смеси воды и газа, проявляемое вследствие существенного расширения газовых пузырьков. Позднее проявляется проскальзывание газовой фазы, которое у турбинных расходомеров вызывает кавитацию, обусловленную чередованием частиц газа и воды с различной плотностью. Менее надежным методом является измерение чувствительными глубинными термометрами, поскольку большинство термометров имеет несомненную инертность (тепловую инерцию датчика).

Для гидродинамической оценки процессов в коллекторах необходимо также знать термодинамически дифференцированное давление насыщения $p_{нас}$. Его можно получить при непосредственном измерении точки эвазии и при обратном способе расчета (см. раздел 2.4.4). Однако более надежным представляется его экспериментальное определение в лаборатории или расчет по результатам опробования и поверхностной дегазации жидкости.

При поверхностной дегазации используются так называемые переносные сепараторы (рис. 67), которые удобны для максимального дебита воды 2,5 л/с и газового фактора $G \approx 3$. Увеличение газового фактора на каждую дальнейшую единицу требует для данного типа приборов снижение объемного расхода воды примерно

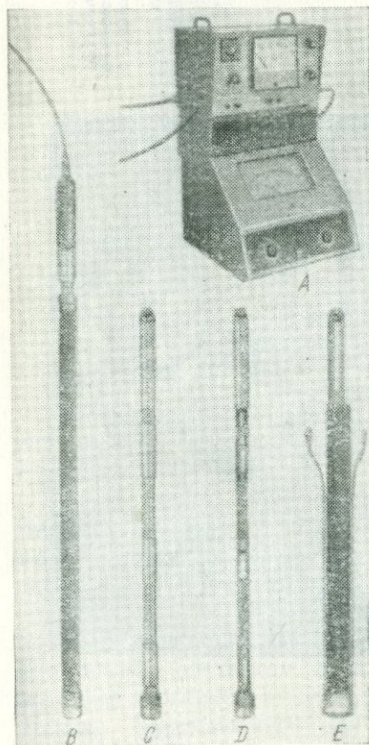


Рис. 65. Прибор для глубинного измерения рН, Eh и температуры в гидрогеологических скважинах (при давлении до 40 МПа и температуре до 120 °С), конструкции Исследовательского института геологической инженерии (Брно) (фото Е. Мареш)

А — регистрирующее устройство на поверхности — рН-метр фирмы «Радиометр» с адаптером и управлением; В — комплектный глубинный зонд на каротажном бронированном семижильном кабеле фирмы „Cable Lyon“; С — глубинный зонд без наконечника кабеля со снятым охранным фильтром; D — глубинный зонд со снятым перфорированным кожухом электродов; E — глубинный зонд в переносном футляре для эталонирования

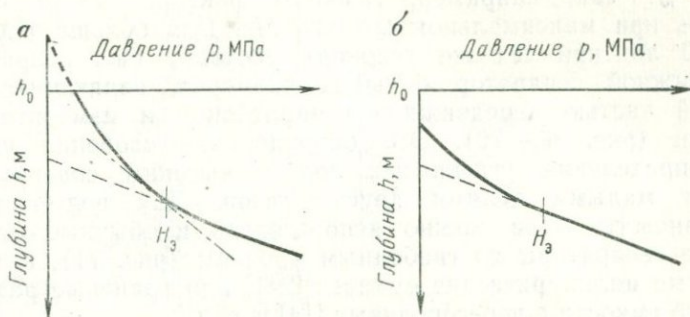


Рис. 66. Распределение давления в скважине при течении смеси «газ—вода» в одинаковых гидрогеологических и технических условиях

а — система «CO₂—вода»; б — система «метан—вода»; H₀ — точка эвазии

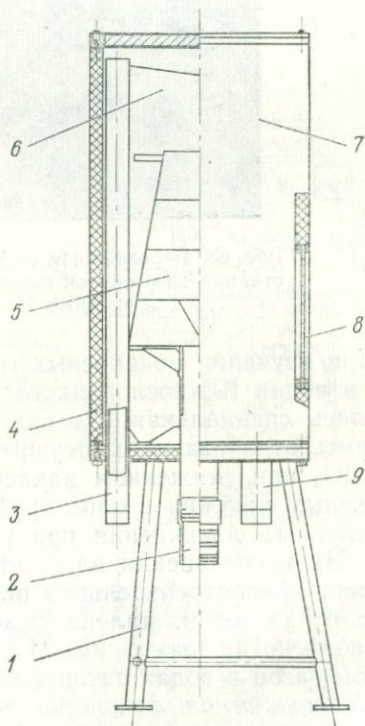
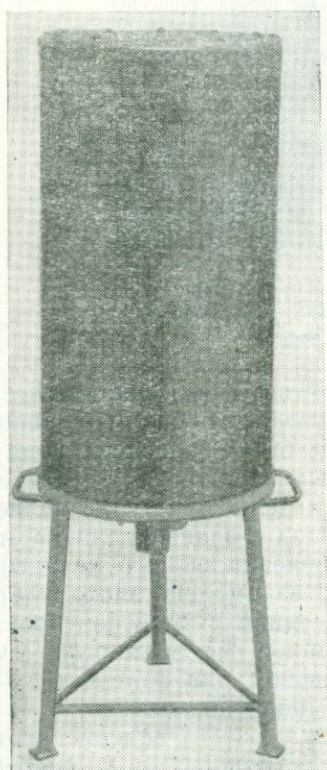


Рис. 67. Переносный сепаратор конструкции Я. Крайча, разработанный в Исследовательском институте геологической инженерии в Брно (фото Е. Мареш)
 1 — подставка; 2 — входная труба смеси; 3 — газовая труба; 4 — теплоизоляция; 5 — внутренний разделительный сосуд; 6 — уловитель капель; 7 — внешний сосуд; 8 — наблюдательное окно; 9 — труба для жидкости

на 10 %. Так, например, газового фактора $G \approx 10$ можно достичь при максимальном $Q \approx 0,75$ л/с. Для большего дебита (до 10 л/с при тех же условиях расхода) был разработан передвижной сепаратор больших размеров, являющийся составной частью передвижной сепараторной и измерительной станции (рис. 68—70). Это оборудование особенно удобно для определения углекислых вод с высоким содержанием CO_2 и малыми долями других газов. Для вод азотного и метанового типов можно использовать и обычные стационарные сепараторы со свободным уровнем (рис. 71), а также закрытые цилиндрические емкости [241] или граненые разделительные емкости с перегородками [14] и т. п.

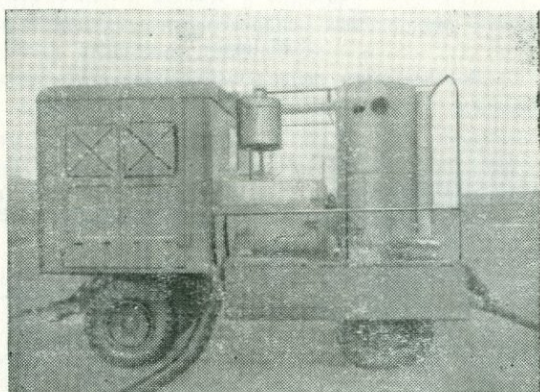


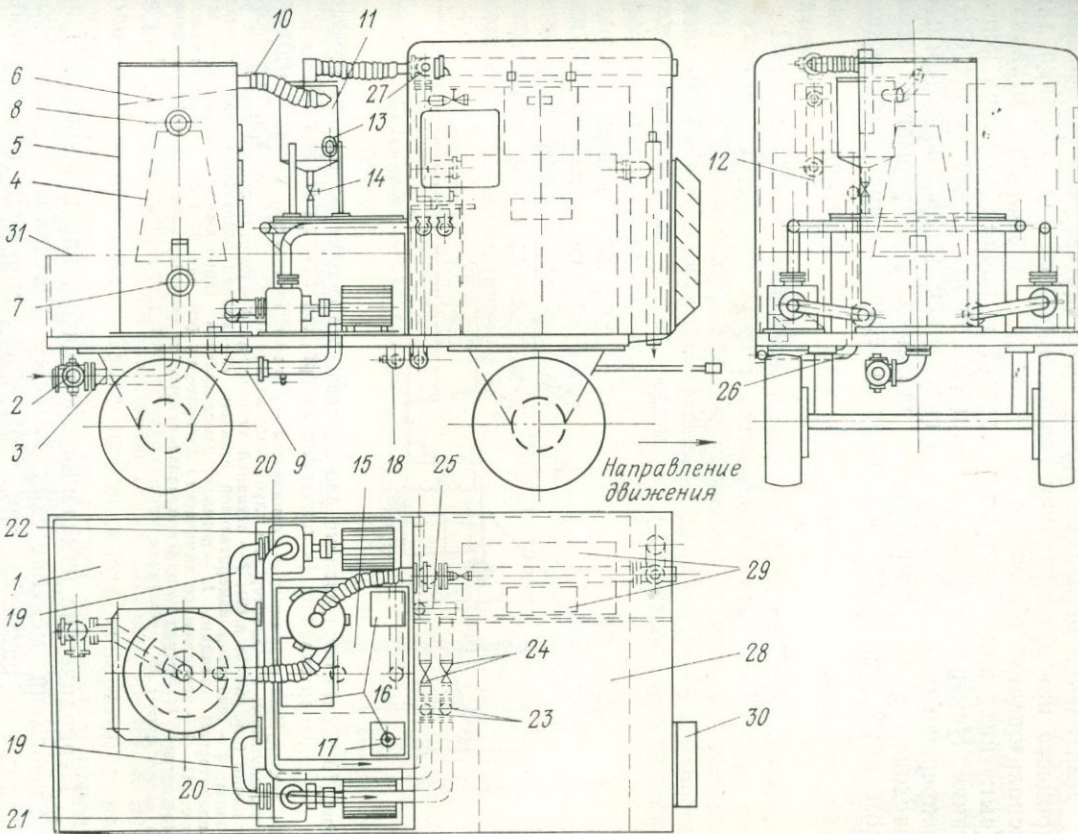
Рис. 68. Передвижная сепараторная и измерительная станция для откачек газонасыщенных подземных вод (фото И. Котоучка)

При изучении водоносных горизонтов и выяснении генезиса CO_2 в водах Южнословацкого бурогоугольного бассейна использовалась специальная станция, куда была подведена вода из системы откачивающих осушительных скважин [104]. Выделение CO_2 при сниженном давлении, а также поступление воды из разных скважин в один трубопровод создавало однако многочисленные осложнения при установлении общего количества газа. На такие оценки влияло также взаимодействие отдельных скважин. Газоотделительное оборудование с транспортировкой воды от скважин, далеко разбросанных на местности, было установлено на шахте им. М. Майеровой для контроля за режимом газов в водах затопленного ствола шахты [205].

Поверхностная дегазация является очень важной частью техники разведки подземных газонасыщенных вод, особенно в случаях, когда справедливы неравенства (3-4) и (3-5) или при длительных выпусках (откачках). Она может проводиться непрерывно, периодически или одноразово [241].

Рис. 69. Схема передвижной сепараторной и измерительной станции

1 — площадка прицепа; 2 — главный трехходовой кран для перевода смеси Js 100, Js 40; 3 — подводящая труба; 4 — внутренняя емкость сепаратора; 5 — внешняя емкость сепаратора; 6 — перегородка; 7 — наблюдательное окно; 8 — осветительное окно; 9 — перепускная труба; 10 — газовая труба; 11 — циклонный отделитель капель; 12 — газовая труба к газовому счетчику; 13 — наблюдательное окно; 14 — задвижка; 15 — газонезолированная стабилизирующая емкость; 16 — прорези с газонепроницаемым перекрытием; 17 — поплавковый регулятор; 18 — выпускная труба из емкости; 19 — всасывающие патрубки насосов; 20 — нагнетательные патрубки насосов; 21, 22 — центробежные насосы; 23 — водомеры (расходомеры); 24 — регулирующая заслонка; 25 — нагнетательная труба сброса; 26 — муфта нагнетательной водной магистрали; 27 — трехходовой газовый кран Js 75; 28 — кабина обслуживающего персонала; 29 — газовые счетчики; 30 — ступеньки; 31 — откидной борт



Длительная дегазация может быть частью технологического процесса при эксплуатации газонасыщенных вод, особенно для использования газовой фазы или при длительных откачках (выпусках) при регистрации данных от начала до конца испытаний. Измерение фазы при длительной дегазации может быть непрерывным (с постоянной регистрацией данных по объемным расходам фаз, температуры и давления, с непрерывным отбором проб для анализов), периодическим и непериодическим.

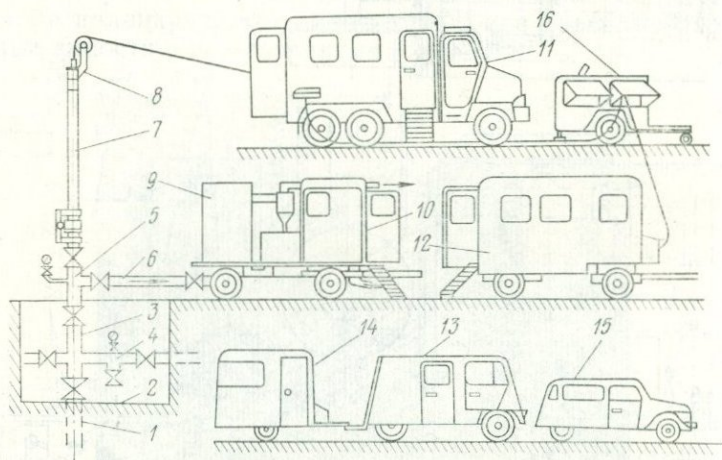


Рис. 70. Схема оборудования для комплексного гидрогеологического исследования скважин (в концепции автора, см. также рис. 85 и 98)

1 — исследуемая скважина; 2 — приямок; 3 — устьевая аппаратура; 4 — эксплуатационное подсоединение; 5 — адаптер для глубинного измерения; 6 — трубопровод к сепараторной станции (см. рис. 68 и 69); 7 — откидной лубрикатор; 8 — уплотнительный оголовок с роликом; 9 — сепаратор измерительной станции; 10 — кабина обслуживающего персонала сепараторной станции; 11 — полевая измерительная (карогазная) автомашина (см. рис. 96); 12 — передвижная химическая лаборатория (см. рис. 97 и 99); 13 — передвижная мастерская; 14 — передвижная камеральная комната (жилой прицеп, переоборудованный в канцелярию); 15 — дежурная машина обслуживающего персонала; 16 — дизельная электростанция

Периодические измерения проводятся, как правило, при использовании механических газовых счетчиков и водомеров. Данные о расходах при этом регистрируются одновременно с температурой воды и газа и барометрическим давлением или давлением в сепараторе (табл. 19).

Интервалы между замерами зависят от цели и продолжительности разведочных работ, типа сепаратора и измерительных приборов, а также температуры сепарируемого газа. Самый короткий промежуток времени измерений (от 3 до 5 мин) занимает исследование гипертермальных вод (при температурах более 50 °С) и источников с большим дебитом, что требует применения больших сепараторов и передвижных станций. Интервалы замеров в 30 мин применяются при переносных се-

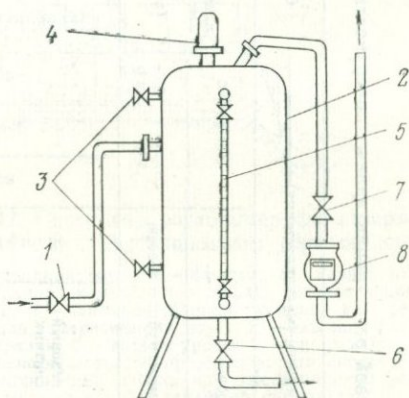
параторах в случаях, когда воды имеют температуру ниже 50 °С. Более длительные промежутки характерны при долговременных (несколько месяцев) откачках (выпусках).

Непериодические измерения чаще всего используются в случаях, когда нет возможности обеспечить трехсменное использование оборудования или его контроль, особенно в ночных сменах. Измерения проводятся, например, в течение 8 ч с 30-минутными промежутками, а в течение остающихся 16 ч ежедневно регистрируется только объемный расход воды. Газ из сепаратора при этом выпускается в атмосферу без замера.

Периодическое отделение газа и замеры используются в случаях, когда нет возможности обеспечить безопасную работу оборудования без его обслуживания и поэтому необходимо отключать сепаратор от скважины. При этом сепаратор может быть установлен на скважине стационарно (отключение производится с помощью трехходового крана; (см. рис. 52) или же временно (переносный сепаратор или сепараторная станция). В обоих случаях необходимо, чтобы отключение и

Рис. 71. Сепаратор со свободным уровнем

1 — регулирующая задвижка; 2 — корпус сепаратора; 3 — вентили для опробования; 4 — предохранительный клапан давления; 5 — указатель уровня; 6 — регулирующая задвижка на трубах жидкости; 7 — перекрывающая задвижка на газовой трубе; 8 — газовый счетчик



подключение оборудования к источнику не вызывало гидравлических изменений в режиме излива воды. Целесообразно к источнику на магистрали сброса присоединять сепаратор с помощью трехходового крана, одна из ветвей которого с отводными трубами имеет такое же гидравлическое сопротивление, как и целое сепараторное оборудование. В частности, для каждого типа сепаратора необходимо оценивать падение напора в трубах (см. раздел 5.3.3). Обычно сбросные трубы отведены к отдаленной измерительной емкости определенного объема, с помощью которой можно периодически контролировать действие расходомера сепаратора. В некоторых случаях сбросные трубы направляются на измерительный каскад с газоотделителем, с помощью которого можно установить объемный расход воды (рис. 72). В сбросную магистраль не следует подключать другие измерительные устройства, поскольку отклонения, возникающие при одновременном измерении смеси воды и газа

в неустановившемся газоводяном потоке, могут существенно искажать реальные условия.

Периодическая дегазация может заменить непрерывную только в следующих отдельных случаях, когда:

а) содержание газов в воде и их состав, температура воды и атмосферные условия (например, в летний период) почти не изменяются. Колебания дневных температур можно предотвратить эффективной изоляцией сепаратора и трубопровода;

б) содержание и состав газов не изменяются скачкообразно.

Частота подключения сепаратора и промежутки измерений устанавливаются в каждом отдельном случае особо. Ниже рассмотрим один из возможных вариантов.

В процессе многодневных испытаний в начале откачки в течение первых 2—3 ч измерения производятся с 5-минутными интервалами, затем — 30-минутными, включая отбор проб на все анализы, и в конце испытаний — примерно через 8 ч.

В процессе многодневных или же многомесячных испытаний частота подключения сепаратора выбирается таким образом, чтобы были получены надежные результаты в начале, середине и конце каждого понижения. Так, например, при откачках в три понижения сепаратор подключается на 8 ч в целом девять раз. При длительных опытных откачках с установившимся дебитом (с одинаковым понижением) периодическая сепарация, измерения и анализ осуществляются так часто, чтобы сумма всех периодов измерения была равна примерно 1/10 общего времени откачки.

Методика расчета газовых факторов при периодическом измерении требует, чтобы каждый замер содержал десять самостоятельно определяемых интервалов измерений. Такое число выбрано с учетом более легкого определения среднеарифметических данных и времени проведения анализов, занимающих 30-минутный интервал. При этом первая декада составит 5 рабочих часов. За это время в поле можно проанализировать пробы газовой и жидкой фаз, а также оценить результаты до конца 8-часовой рабочей смены [241, 247]. Газовый фактор измеряется с допустимой точностью $\pm 3\%$.

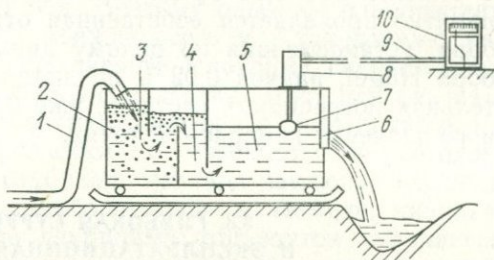


Рис. 72. Пороговый расходомер для газированной воды с дистанционным управлением.

1 — приводная труба; 2 — бассейн; 3 — первая отделительная камера; 4 — вторая отделительная камера; 5 — стабилизирующая камера; 6 — треугольный измерительный порог; 7 — поплавковый датчик уровня; 8 — датчик уровня с сопротивлением или трансформатором преобразователя сигналов; 9 — соединяющий кабель для дистанционной регистрации; 10 — линейный самописец

Измерение колебания давлений в прифильтровой части скважины после остановки откачек необходимо для определения кривой восстановления давления. Для таких задач следует использовать глубинный манометр с возможно более высокой точностью измерений [246]. В частности, как показывает практика эксплуатации в ЧССР манометра фирмы Лейтерт (типа Hügel), требуется, чтобы измеряемый интервал давлений составлял не менее 1—3 % давления в пласте. Точность регистрации восстановления давления ограничена наименьшей воспроизводимой величиной регистрируемого интервала давлений. Так, например, для давления в пласте 10 МПа можно в интервале 1 % надежно регистрировать десять измеряемых точек с отклонением 0,01 МПа. При меньших отклонениях неблагоприятно проявляется собственная относительная точность прибора, установленная по целому диапазону. При точности прибора Hügel, равной 0,02 % по диапазону, для 10 МПа относительная погрешность составит уже 0,002 МПа, т. е. 1/5 указанного значения измеряемой точки.

3.6. ГЛУБОКАЯ СТРУКТУРНАЯ И ЭКСПЛУАТАЦИОННАЯ РАЗВЕДКИ

3.6.1. Особенности разведки газонасыщенных вод на больших глубинах

Насыщенные газом воды коллекторов, залегающих на больших (>1500—3000 м) глубинах (см. рис. 29), отличаются следующими особенностями:

1) широким интервалом температур на глубине, в зависимости от геотермического градиента колеблющимся от 100 до 300 °С (для глубин, достигнутых в ЧССР, от 3000 до 7500 м), и большой разностью температур в пласте и на устье скважины;

2) составом газов с преобладанием углеводородов или азота, меняющимся содержанием редких газов;

3) высокой минерализацией вод, прежде всего концентрацией хлоридов и нитратов, с долями гидрокарбонатов, не превышающими 10—20 %; иногда минерализация вод превышает 50—100 г/л;

4) пониженной проницаемостью коллекторов, малыми объемами пор;

5) обнаружением разного количества жидких углеводородов природного происхождения или различных долей воды, сопровождающей нефть и природный газ; в обоих случаях подземные воды насыщены растворами этих веществ.

3.6.2. Применение методов гидрогеологической разведки на средних глубинах

С возрастанием глубины залегания исследуемого коллектора методы разведки на воду приближаются к традиционным, применяемым для разведки месторождений битумов [367]. Для интервала глубин 1500—3000 м методы разведки практически ничем не отличаются, поскольку в этих случаях изучаются коллекторы с затрудненным водообменом. Преобладающая часть проницаемых коллекторов на этих глубинах содержит сильноминерализованные, газонасыщенные воды. Основная масса глубоких разведочных скважин, например в ЧССР, в таких условиях обычно вскрывает проявления битумов и минерализованных вод. Поэтому опытные опробования в данных случаях сводятся прежде всего к установлению наличия подземной воды и определению некоторых гидродинамических и гидрогеохимических показателей (см. раздел 6.4).

До тех пор, пока имеется самоизлив вод с температурой на устье 70—75 °С, методы разведки не отличаются от методов, используемых при малых глубинах. Разница заключается лишь в параметрах глубинных приборов или в технике анализа. Вместе с тем опробование глубинных горизонтов отличается прежде всего использованием испытателей специальной конструкции, а при бурении скважин — применением утяжеленных растворов [164]. При классических испытаниях методом свабирования используются глубинные пробоотборники для более высоких давлений (см. раздел 4.3.5). Нагнетания, как правило, не дают положительных результатов. В методике же опробования и производства анализов, по существу, разницы нет. Принимая во внимание большие затраты, связанные с простоем буровых агрегатов при откачках и глубинном опробовании, следует применять передвижные лаборатории, обеспечивающие возможность анализа и интерпретации отдельных результатов непосредственно на месте.

3.6.3. Разведка глубокозалегающих месторождений гипертермальных вод

Согласно терминологии, введенной О. Франком [68], месторождениями гипертермальных вод следует считать те объекты, где возможно получение вод с температурой более 50 °С. Как правило, речь идет о месторождениях, где имеются скважины со значительным самоизливом (до десятков литров в секунду) воды с температурой от 50 до 100 °С. В некоторых случаях извлечение глубинного тепла возможно с помощью жидкостей (включая и воду) путем их нагнетания в искусственно созданные подземные каверны и трещины и последующей откачки или выпуска [123].

Все такие объекты залегают на значительных глубинах, а их воды пересыщены газами.

В прошлом, при существовании одноцелевой разведки бурением часто вскрывались водоносные коллекторы, которые при опытных откачках давали излив гипертермальных газонасыщенных вод. Однако в процессе дальнейших испытаний снизу вверх отдельные водоносные зоны и горизонты цементировались. В исключительных случаях некоторые скважины оставались в качестве эксплуатационных на термоминеральные воды. В частности, подобным образом были использованы некоторые буровые скважины, пройденные при разведке на нефть и вскрывшие газонасыщенные воды (Скирдаки) [277].

При современной плановой разведке в областях, где распространены коллекторы с гипертермальными водами [68, 69], ежегодно глубокими скважинами вскрываются пласты, заключающие воды с температурой до 95°C . Предполагается возможность эксплуатации вод с температурами, значительно превышающими 100°C , хотя вероятность их вскрытия сравнительно невысока, а соотношение таких вод с водами меньших температур может и в будущем составлять не более 1 : 20 [244]. С точки зрения современной техники и технологии разведка битумов не отличается от условий освоения гипертермальных вод, что обуславливает возможность максимально использовать нефтяное оборудование для гидрогеологической разведки. Существенным различием в данном случае является то обстоятельство, что содержание газов в водах по сравнению с нефтью несущественно, а опасность взрыва минимальна. Обычная технология буровой промывки достаточна для регулирования всех газопроявлений. Значительные температуры коллекторов и вод при бурении почти подавляются и могут быть восстановлены откачками. Пока температура вод не превысит 80°C , особых затруднений с поверхностной сепарацией и замерами не возникнет. Воды при этой температуре не представляют особой опасности и при использовании защитных средств и изоляции возможна работа в непосредственной близости от скважины. При более высокой температуре в процессе буровых работ и откачек (выпусков) требуется особое оборудование и дистанционное управление.

Высокое давление на устье скважины с прорывом фазы пара требует применения арматуры с изоляцией, измерительные приборы в скважину должны опускаться с помощью приставок, которые перед открытием скважины следует охладить. Поверхностная дегазация обычными сепараторами при температурах более $70\text{--}80^{\circ}\text{C}$ неприменима, так как упругость паров воды достигает 50 % от атмосферного давления (рис. 73). При температурах более 100°C воду в жидком состоянии можно сохранить только при повышенном давлении, а поэтому поверхностная сепарация требует охлаждения воды и спонтанного газа.

При благоприятных условиях исследования могут проводиться с применением газовых зондов и специального измерительного оборудования для регистрации и анализа водяных паров. Регулирование объемного расхода пара путем повышения давления иногда ограничивает возможность проведения опытного выпуска, так как повышение давления до критических значений прекращает естественный излив жидкости. Одновременно снижается температура столба жидкости в скважине в результате

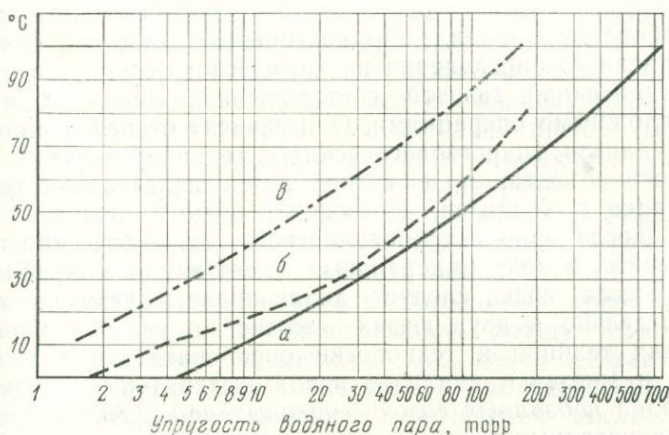


Рис. 73. График зависимости упругости водяных паров и паров водных растворов от температуры [214].

Упругость паров: а — над дистиллированной водой; б — над насыщенным раствором NaCl; в — над 50%-ным раствором КОН

потери тепла через ее стенки. Иногда температура в скважине бывает так высока, что паровая фаза образуется значительно глубже устья скважины и поэтому обычные методы испытаний притока с замером дебита на устье скважины применить невозможно. Этим проблемам посвящены специальные работы [244, 123]. Конкретные исследования в глубоких эксплуатационных скважинах путем поинтервальной перфорации [222] требуют использования глубинных расходомеров, а также установки пакеров в обсадных трубах. Методику гидродинамических исследований подобных объектов описали С. Лакатос [281], А. Шпак [405], О. Франко и И. Муха [70] и др.

4. ОПРОБОВАНИЕ И АНАЛИЗ ГАЗОВ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

4.1. КРИТЕРИИ ДЛЯ ВЫБОРА МЕТОДОВ И ТЕХНИКИ ОПРОБОВАНИЯ

Опробование и анализ газонасыщенных вод, особенно для количественного определения их химического состава в присутствии спонтанной газовой составляющей, являются относительно сложными операциями. Они зависят от целей опробования и анализов, гидрогеологических и технических условий исследуемого объекта, от доступной для использования техники опробования и анализов, а также требуемой точности. В тех случаях, когда надо сохранить нетронутым химический состав растворенных в воде минеральных веществ или микробиологический состав воды, следует анализировать газовые компоненты отдельно в двух фазах — жидкой и газообразной. Поэтому для техники и технологии опробования, а также для техники и методики анализов используется термин *комплексный анализ подземных газонасыщенных вод* [239].

Из приведенных выше сведений о происхождении, свойствах и движении газонасыщенных вод следует, что для получения надежного представления о ненарушенном составе вод необходим водообмен в опробуемой среде. Способ опробования обычно не имеет значения. Исключение составляют газонасыщенные воды, загрязненные нефтяными углеводородами или иными веществами, когда необходимо уловить загрязняющие вещества в их максимальной концентрации (например: нефть на поверхности воды, тяжелые металлы в месте их диффузии в воде и т. д.).

Течение природной жидкости, даже очень медленное (обычно метры/год), является основной характеристикой глуболежащих водоносных коллекторов. На исследуемых объектах течение является неотъемлемым условием притока ненарушенной природной жидкости в скважину. Вертикальное восходящее течение в скважине нейтрализует влияние некоторых природных процессов на состав опробуемой жидкости — диффузии, конвекции и циркуляции, разделения фаз, включая седиментацию.

В установившихся условиях на объектах, вскрывающих некоторый коллектор, либо несколько отдельных (гидравлически связанных) коллекторов, восходящее движение воды в стволе скважины может существенно исказить исходные условия, например, снизив давление в коллекторе. В результате

понижения давления может произойти спонтанная эвазия газа из воды либо утечка свободной газовой фазы из коллектора при сохранении условий (3-5). Это обстоятельство нередко обуславливает получение недостоверных проб с помощью глубинных приборов, однако не может быть препятствием при опробовании поверхностной дегазацией. Если установлено, что дегазация имеет место в стволе скважины, то желательно предотвратить влияние этих процессов на состав воды в месте отбора проб. Эмпирически и с помощью расчетов [193, 196, 197, 252] установлена минимальная скорость течения газонасыщенных вод в вертикальных трубопроводах диаметром от 50 до 500 мм на месторождениях с глубинами залегания от 300 до 3000 м. Зависимость ее от притока в скважину выражена на графике (см. рис. 49). Она действительна прежде всего для вод, у которых $p_{\text{нас}} \approx p_{\text{днп}}$ при указанном минимальном притоке. Для сравнения приведена эмпирическая кривая для негазированных подземных вод, отбираемых из скважин относительно небольших глубин (до 300 м). В отличие от них, скорость насыщенных газом вод на целый порядок выше.

При глубинном опробовании в скважине не принимается во внимание часто существенная разность между термодинамически установленным давлением насыщения и фактическим давлением в критической точке эвазии (см. раздел 2.4.4). Для газонасыщенных вод с высоким содержанием кислых компонентов (CO_2 , H_2S) критическая точка эвазии расположена, как правило, выше уровня давления, отвечающего давлению насыщения. Таким образом, пренебрегаем возможностью существования пересыщенных растворов. Невозможно также исключить и отрицательное влияние массы пробоотборника или кабельного испытателя на структуру потока и устойчивость термодинамических параметров в стволе или влияние сильной турбулентности, возникающей в отверстиях фильтра, на устье вспомогательной откачивающей колонны в скважине. Кроме того, сами расчеты давления насыщения сопровождаются постоянной ошибкой, составляющей минимум 5—10 % от реальной величины, и т. д.

4.1.1. Техническое оборудование и состояние объекта

Некоторые виды оборудования, предназначенного для испытания вскрываемых скважин с газонасыщенными подземными водами, были рассмотрены в разделе 3.5. Однако во многих случаях требуется проведение опробований на объектах, уже подготовленных, оборудованных, подчас долгое время эксплуатирующихся, например на курортах [206, 235, 238, 248]. Для этих целей следует провести *категоризацию объектов* согласно их техническому состоянию или гидродинамическим условиям. Категоризация согласно табл. 20 применима также для испытаний притоков в процессе разведки, позволяет установить

необходимые технологическую подготовку, виды опробования, а также приборы для вспомогательных измерений и отбора проб. Одновременно с категоризацией объектов согласно установленному режиму она позволяет проанализировать различные ситуации, встречающиеся на практике [246, 253].

В табл. 20 объекты опробования подразделены на три группы:

а) откачиваемые, т. е. оборудованные действующей откачивающей техникой или объекты с самоизливом;

б) неоткачиваемые либо оборудованные техникой, которая не действует, либо необорудованные (в том числе и откачивающей техникой);

в) неопробуемые, не отвечающие условиям первых двух пунктов.

Объекты неоткачиваемые и не оборудованные откачивающей техникой для проведения откачек в ряде случаев могут быть приспособлены специально. Однако такое оборудование не всегда осуществимо по организационным и производственно-техническим, экономическим, гигиеническим причинам и т. п. Отбирать пробы на этих объектах можно при использовании пробоотборников с соблюдением соответствующих профилактических мер (например, дезинфекция прибора в процессе отбора пробы для микробиологического анализа). В частности, в некоторых из них нельзя осуществлять предварительные откачки, необходимые для оптимального функционирования большинства приборов. Однако существуют объекты (см. табл. 20), для которых характерно достаточно интенсивное радиальное или вертикальное (восходящее) движение воды, и для получения представительных проб могут быть использованы соответствующие типы приборов (поршневой пробоотборник, кабельный испытатель и т. п.).

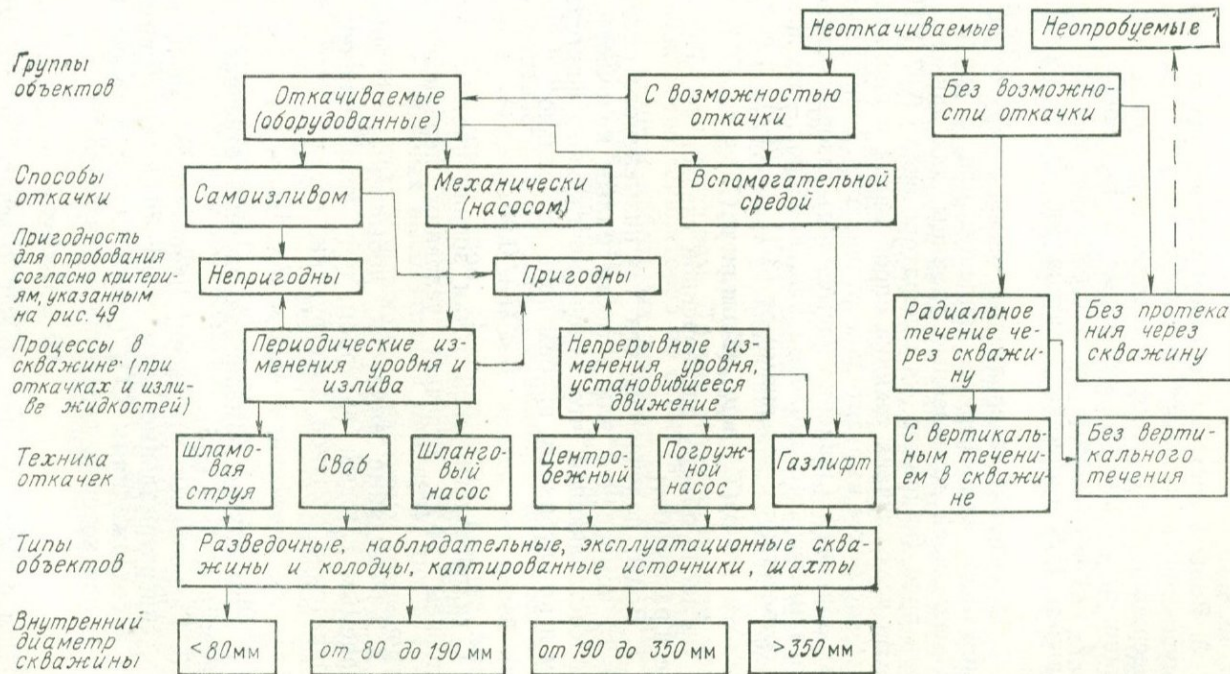
Понятие «неоткачиваемый объект» относительно. Оно зависит от производственных возможностей (например, от мощности источника, используемого для разлива минеральной воды или ванн), гигиенических требований и др. Часто оно зависит от степени укомплектованности производственной единицы (откачной бригады, наблюдателей и т. п.).

4.1.2. Состав и объем газовой фазы

Для аналитических целей газонасыщенные воды подразделяются иначе, чем принято обычной классификацией вод для бальнеологических целей или генетической классификацией подземных вод. Такая систематизация учитывает различие в технике опробования, а особенно в технике и последовательности транспорта проб и анализа.

1. Углекислые воды («киселки») с содержанием CO_2 в жидкой фазе более 1000 мг/л, а в газовой фазе — более 95 об. %.

Разделение объектов по оборудованию и способу откачек



2. Углекислые воды («киселки») с содержанием CO_2 в газовой фазе менее 95 об. % (в интервале примерно от 10 до 95 об. %).

3. Воды с пестрым составом газовой фазы, состоящие преимущественно из неких компонентов, с относительно малым содержанием CO_2 (порядка долей или единиц процента), особенно: а) азотные; б) метановые; в) радоновые.

4. Сероводородные воды с высоким преобладающим содержанием H_2S (порядка десятков или сотен миллиграммов на литр).

5. Перегретые газированные термы с упругостью паров, превышающей атмосферное давление, или с упругостью паров, превышающей дозволённые границы для данного способа отбора проб (например, на сепараторе около 0,07 МПа).

Во всех случаях техника опробования и аналитические приемы еще более выразительно отличаются, если сумма парциальных давлений (давление насыщения) газовых компонентов более атмосферного давления или, наоборот, — не превышает его в соответствии с условиями от (3-1) до (3-5), т. е. если

$$p_a(T_5) > p_{\text{нас}}(T_5) \text{ или } p_a(T_5) \leq p_{\text{нас}}(T_5). \quad (4-1)$$

Согласно объему растворенной газовой фазы и температуре смеси различают:

1. Воды, получаемые без так называемого спонтанного газового компонента или с таким малым количеством спонтанной составляющей, что измерение газового фактора сепаратором и по глубинным пробам пока не реально

$$0 < G < 0,05. \quad (4-2)$$

С гидрогеологической точки зрения система, определяемая условием (4-2), отвечает условиям неравновесия (3-1) и (3-2).

2. Газоводяные эмульсии, добываемые с достоверно измеряемым газовым фактором, при использовании, например, сепараторов обычной конструкции, когда

$$0,05 < G < 10. \quad (4-3)$$

В этом случае измеряемая система отвечает условиям равенств (3-3) и (3-5).

3. Газоводяные эмульсии, парогазовые смеси, как, например, гипертермальные воды с высокими давлениями насыщения и содержаниями CO_2 (смесь CO_2 с метаном и азотом и т. п.), для которых действует неравенство

$$10 < G < \infty. \quad (4-4)$$

Измеряемая система может отвечать некоторым из условий от (3-3) до (3-5) в зависимости от температуры и глубины скважины. Рационально рассматривать эту систему как

газы с содержанием воды и водяных паров, для которых различны способы замера, опробования и анализов (например, так называемый способ «газовых зондов» по [57]).

4.1.3. Точность анализов

Требуемая точность результатов исследований должна оцениваться не только химиком, производящим анализы, но также гидрогеологом, который в процессе проектирования, а далее и выполнения работ интерпретирует получаемые данные и необходимые поправки.

Под анализом проб для газонасыщенных вод понимается не только химическое или физико-химическое исследование фазы, но также определение объема веществ фазы, которые сосуществуют в системе. Для глубинного опробования газонасыщенных вод в ЧССР были разработаны подробные инструкции [197], которые с мелкими дополнениями и расширением перечня новых типов приборов действительны до настоящего времени [252]. Для поверхностной дегазации наибольшее значение имеют размеры оборудования и эффективность отделения фазы, обусловленная, помимо конструкции оборудования, дебитом источника и газовым фактором. Другие технологические условия для разных типов сепараторов по существу одинаковы.

Содержание камеры кабельных испытателей можно анализировать в одних случаях как у глубинных пробоотборников [257], в других — как у сепараторов [241], согласно объему камеры прибора и количеству газовой фазы.

Выбор аналитических методов и техники, с помощью которой достигается необходимая точность, зависит от целей анализов, а также от числа проб. Подобно тому как не имеет смысла проводить одиночное ориентировочное определение состава пробы на сложных высокоточных приборах, так и количественные анализы микросодержания некоторых компонентов нельзя определять упрощенными полевыми методами. Поэтому еще при проектировании разведочных работ должна быть заложена требуемая точность определения состава газовой фазы. В то же время и на менее точных или чувствительных приборах можно иногда определить состав газовой фазы (особенно редких газов) с относительно большой точностью, используя для этого соответствующий способ препарирования и обогащения проб. Эти мероприятия позволяют производить многие ответственные анализы простыми приборами в поле (на скважинах) или в передвижных лабораториях.

Исходя из практики Исследовательского института инженерной геологии в Брно, выделяют:

1) ориентировочное определение состава газовой фазы с точностью порядка единиц процентов для компонентов, концентрация которых составляет не менее 10 %;

2) определение состава газовой фазы приборами средней чувствительности (до 10^{-2} об. %), причем относительная погрешность определения низких концентраций не превышает 20 %;

3) установление состава газа приборами высокой чувствительности (до 10^{-4} — 10^{-6} об. %) и с относительной точностью более 10 %;

4) установление избранных компонентов приборами с предельной чувствительностью (для некоторых инертных газов до 10^{-8} об. %).

Для достижения указанной чувствительности и точности аналитик выбирает необходимое оборудование, которым может быть:

а) вибрационный прибор Гайертла для определения содержания чистого CO_2 в жидкой фазе, эвдиометр с оборудованием для отбора проб газа, прибор Орсата, прибор для титрования с цветной индикацией, абсорбционные трубки комбинированные с жидкостным десорбером, объемный газовый хроматограф и др.;

б) приборы для потенциометрического титрования, рН-метры с мембранными электродами для CO_2 и O_2 , переносный нитяной электрометр для Cu , переносный теплопроводный хроматограф и т. п.;

в) лабораторные теплопроводные хроматографы с пламенно-ионизационной или другой регистрацией, хроматографы с масс-спектрометрами, деэмацационная аппаратура с точным измерением емкости и т. п.

Достижимая точность определения и возможность ее получения зависят от:

- числа проб, имеющихся в распоряжении;
- относительного числа компонентов в пробе;
- методики отбора, перевозки и переноса проб к анализатору или методики изоляции газовой фазы;
- использованного оборудования, методики и точности его калибровки, рабочих условий (постоянство напряжения, температуры, давления и т. д.);
- опыта персонала.

Последний фактор, исходя из практического опыта многих лет, преобладает над другими в целом цикле комплексного анализа вод, пересыщенных газом (см. раздел 4.1). Поэтому один лишь подбор соответствующей методики и техники еще не означает, что в данных условиях (например, в поле) будет достигнута необходимая точность.

4.1.4. Виды комплексных анализов

На основе описанных критериев или условий и возможности осуществления комплексного анализа газонасыщенных вод

можно заранее оценить и включить в проект соответствующую методику исследований. Этот анализ должен проводить коллектив, состоящий из специалистов в области техники разведки (разбор технических и технологических условий реализации разведки), аналитиков и специалистов-опробователей (разбор технических условий для получения представительных проб и их анализа), а также гидрогеологов-интерпретаторов (возможность оценки уровня точности результатов и способа их дальнейшего использования). Согласно целям работ, приведенных в разделе 3.1, для получения достоверных данных можно выделить следующие методы измерений*:

1) разовый, одноцелевой и, как правило, однодневный замер и опробование с анализом на месте или с перевозкой проб в стационарные лаборатории;

2) кратковременное (3—5-дневное), одноцелевое измерение с опробованием для получения подробных результатов, с анализом на месте;

3) несколько разовых или кратковременных измерений и анализов, проводимых в процессе оценки водоносных зон;

4) длительные или часто повторяемые измерения, опробование и анализы, на месте или с перевозкой проб в стационарную лабораторию;

5) периодические измерения, опробование и анализы при работах, указанных в пункте 4, проводимые с помощью автоматических анализаторов.

Необходимые требования к точности измерения, к оборудованию скважины и т. д. должны быть включены в проект гидрогеологической разведки. Некоторые требования ставятся альтернативно, с проверкой их реальности более простыми видами исследований. Так, например, измерениям, указанным в пунктах 3—5, должны предшествовать измерения, указанные в пунктах 1 или 2. Иногда операции по опробованию технически очень затруднены. Из практики известно большое число случаев, когда пренебрежение одним или несколькими условиями, описанными в разделах 4.1.1—4.1.3, позднее вызвало значительные осложнения при ведении работ и часто не позволяло получать хорошие результаты.

4.2. ОПРОБОВАНИЕ НА ПОВЕРХНОСТИ

Надежность проб газонасыщенных вод, отобранных на поверхности, в первую очередь зависит от фазового состояния

* Под измерением в данном случае подразумевается получение данных о газовом факторе, составе газов и воды, гидравлических и температурных параметрах скважины (расходе, давлении, температуре воды и газа) или об изменениях температуры и давления окружающей атмосферы. Эти данные необходимы для вычисления и использования результатов анализа.

жидкости в месте отбора и способа опробования. Однофазовые пробы, если действуют условия (3-1), (3-2), по существу можно отбирать с помощью любой техники, учитывающей возможность утечки газа из транспортных сосудов (в результате нагревания и взбалтывания) или нарушения их состава (при контакте с атмосферой, окислении или поглощении кислорода при биохимических процессах и т. п.). Поскольку большинство однофазовых проб взято на поверхности при дегазации воды под влиянием атмосферного давления, то жидкость обычно бывает насыщена и пересыщена газом.

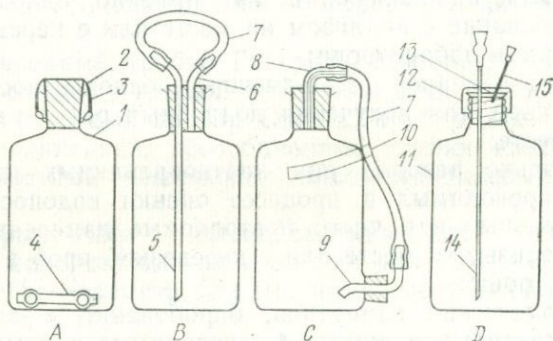


Рис. 74. Типы пробоотборников для газированных вод

A — самый старый тип с уравнительным элементом; *B* — более новый тип с трубкой для жидкости и уравнительным шлангом; *C* — бутылка с двумя горлышками и уравнительной трубкой; *D* — наиболее широко применяемый тип «бутылки для сыворотки крови» с резиновой пробкой;

1 — бутылка; 2 — резиновая сплошная пробка; 3 — предохранительная проволока; 4 — вкладыш выравнивания из короткой резиновой трубочки; 5 — трубочка для воздуха; 6 — трубочка для жидкости; 7 — трубочка; 8 — стеклянный капилляр; 9 — выпускная трубка; 10 — укрепляющая ленточка; 11 — бутылка с резьбовой пробкой; 12 — металлическая гайка с отверстием; 13 — профилированная резиновая пробка; 14 — длинная инъекционная игла; 15 — короткая инъекционная игла (см. также рис. 108)

Отбор проб, проведенный в так называемые «бутылки для сыворотки крови» с резиновыми пробками или в бутылки с тубусом и компенсационной трубкой или в обыкновенные бутылки с компенсационной вставкой (рис. 74), как правило, полностью отвечает требованиям большинства анализов. Для анализов растворенных газов методом так называемой термической дегазации по Янаку, модифицированному Теплым [411], в ЧССР приспособлены бутылки для кровяной сыворотки с калиброванным объемом 500 мл (полный объем 600 мл), удобные и для микробиологических анализов.

Техника отбора проб на поверхности зависит от типа объекта. Наибольшие трудности появляются при спонтанной утечке газа в случае, когда дегазация начинается еще задолго до выхода воды на поверхность (ниже уровня воды в скважине).

4.2.1. Опробование поверхностных проявлений газонасыщенных вод и некаптивированных источников

Под поверхностным проявлением понимается сконцентрированный необорудованный (дикий) выход минеральной газонасыщенной воды в русле реки либо каптированная ямка источника («колодчик») со свободным изливом и оттоком.

Под источником понимается, как правило, используемый в бальнеологических целях естественный и искусственный выход минеральных вод, на котором нельзя устанавливать сложные технические устройства (например, газоотделитель и др.).

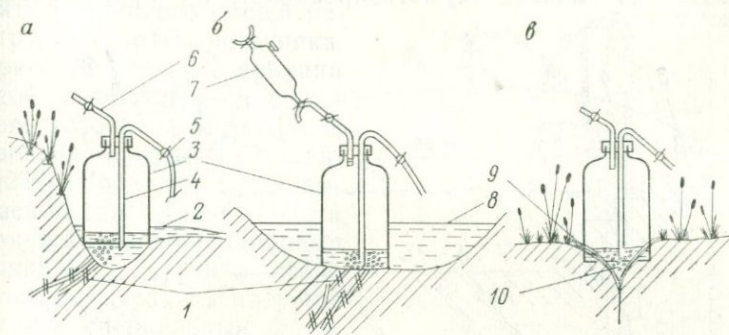


Рис. 75. Отбор проб спонтанного газа с помощью колокола из поверхностных выходов

a — отбор из ямки источника; *б* — отбор со дна водоема; *в* — отбор из выделения газов в болоте;

1 — водовыводящие каналы; 2 — поверхностный сток; 3 — колокол; 4 — трубка для отбора воды; 5 — отборный краник; 6 — трубка для отбора газа с капиллярным краном; 7 — пробоотборник для газа; 8 — уровень водотока; 9 — прямик для отбора на болоте; 10 — выходы газа в иле

Большинство источников имеет естественный излив или же откачивается с помощью различной техники.

Естественные проявления воды можно иногда оборудовать сравнительно просто — путем углубки места выхода. Однако последнее иногда создает опасность закупоривания путей движения подземных вод или приводит к их разгрузке на большой площади. Поэтому более разумно такое проявление воды оставить в природном виде, а спонтанную составляющую (газ) отбирать специальным колоколом. Примеры различных решений показаны на рис. 75. Иногда естественные выходы воды можно перехватить на большей глубине с помощью задавливания перфорированной трубы в породу по направлению притока, которое можно определить по элементам залегания геологических слоев на их выходе. Состав газа, выделяющегося со дна водотока или мелкого водного бассейна, можно установить после отбора пробы с помощью колокола. Однако этот состав будет охарактеризован лишь в грубых чертах, поскольку при

частичной абсорбции в условиях излишка жидкой фазы происходит сдвиг в составе выделяющегося газа.

На болотистой почве необходимо вырыть мелкую ямку глубиной 0,3 м, подождать, пока осветлится вода, и посадить до мягких стенок ямки колокол, как это показано на рис. 75, с. Путем проведения краткого анализа нескольких последовательно отбираемых проб устанавливается стабилизация состава поступающего газа и затем производится отбор для точного анализа.

На большой площади (бассейна и т. п.) можно отбирать выделяющийся из воды газ и при этом замерять его количество (для возможного выяснения газового фактора) с помощью перекрытия из пленки, герметизированной на краях бассейна

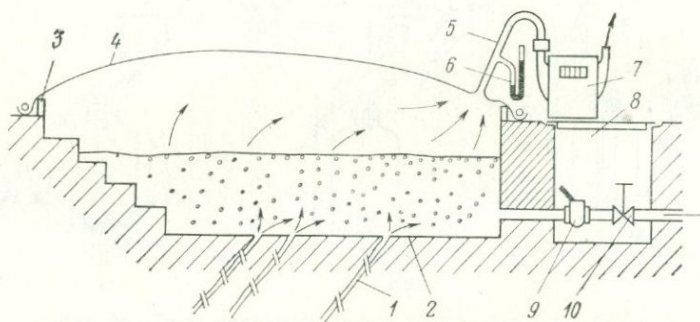


Рис. 76. Отбор газа на поверхности воды в бассейне с помощью перекрытия из пленки

1 — родники (субаквальные); 2 — дно бассейна; 3 — укрепленный край; 4 — перекрытие из пленки; 5 — газовая трубка; 6 — жидкостный манометр; 7 — газовый счетчик; 8 — измерительный шурф; 9 — водомер; 10 — задвижка

(рис. 76). Прочность пленки и способы ее укрепления должны быть согласованы с подъемной силой, зависящей от количества и состава газов и общей площади перекрытия. При соответствующем свободном закреплении можно перекрытие из пленки снабдить патрубком и шлангом для подсоединения к газовому счетчику (см. рис. 76) с измерителем давления. Избыточное давление, необходимое для действия газового счетчика в зависимости от размера прибора, колеблется в пределах от $2 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ МПа. Это давление вместе с тем отвечает давлению под пленочным перекрытием. При большом местном дебите газа, проникающего через слой воды в бассейне, можно пленочное перекрытие закрепить на рамке, снабженной поплавками.

4.2.2. Опробование самоизливающих источников (колодцев, скважин)

Из источников с изливом можно, как правило, отбирать двухфазовые пробы (т. е. газ с водой) только при малых общих дебитах воды способом, указанным на рис. 77 — воронкой, спущен-

ной ниже устья источника. При больших дебитах или для точных измерений при малом дебите необходимо устье тщательно герметизировать. Установить газовый фактор при этом возможно лишь при большой опытности специалистов, ведущих опробование, или одновременном измерении критической точки эвазии в скважине с последующим расчетом (см. раздел 2.4.4).

На старых источниках, имеющих корродированное или сгнившее оборудование, при попытке герметизации устья скважины через фланец для присоединения сепаратора происходит выделение газа (и воды) непосредственно в затрубной части под устьем или через разрушенную обсадную колонну на большей глубине. В некоторых случаях эти неполадки можно предотвратить с помощью общей реконструкции устья источника. На рис. 78 показан принцип простой реконструкции устья старого источника термальной газированной воды в Гановицах [238]. После удаления вышедшей из строя верхней части деревянной обсадки «Ванного источника» и углубки стало возможным насадить на устье источника специальный фланцевый оголовок из нержавеющей стали. Ко дну приемной части и к деревянному венцу он был прикреплен специальным антикоррозионным раствором.

Жидкий раствор можно залить на дно приемной части с помощью широкой воронки,

с тем, чтобы предотвратить его расплывание. После затвердевания раствора (примерно через 3 дня) подобным способом можно изолировать все межтрубное пространство между обсадной трубой и фланцем оголовка (см. рис. 78). В Соктовице [221, 238] подобным способом был переоборудован источник, предназначенный для отбора минеральных вод. Внешний тампонаж, принимая во внимание способ откачки (погружным насосом), был, однако, проведен с помощью портланд-цемента, а межтрубное пространство затампонировано эпоксидной смолой.

В скважинах и колодцах с газонасыщенными водами, однако не дающими спонтанной газовой составляющей, опробование можно производить путем погружения отборной бутылки (например, «сывороточной», см. рис. 74, а) прямо до устья источника таким образом, чтобы воздух был как можно быстрее вытеснен

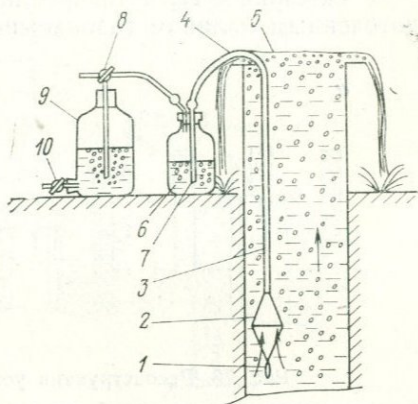


Рис. 77. Отбор проб жидкой и газовой фаз на поверхности при изливе
 1 — грузик; 2 — перевернутая воронка; 3 — полиэтиленовая трубка; 4 — шланг, укрепленный трубкой; 5 — уровень излива; 6 — пробоборонник для воды; 7 — наполнительная трубка; 8 — трехходовой кран; 9 — бутылка с нижним тубусом; 10 — прямой кран

из бутылки. Бутылку минимум три раза прополаскивается опробуемой жидкостью и затем, после слива $\frac{1}{3}$ объема воды, бутылку сильно взбалтывается, и вода постепенно выпускается при переворачивании бутылки дном вверх. Содержание бутылки после этого представляет собой газ, выделившийся из воды при взбалтывании.

При наблюдаемой эвазии газа из воды с предполагаемым газовым фактором $G > 0,05$ опробование можно производить сифоном (см. рис. 77), позволяющим измерять и газовую дисперсию, при этом можно замерить приблизительно газовый фактор с помощью второй бутылки большего объема с нижним тубусом.

У скважин с герметизированным оголовком и слабым сосредоточенным изливом газонасыщенной воды количественный за-

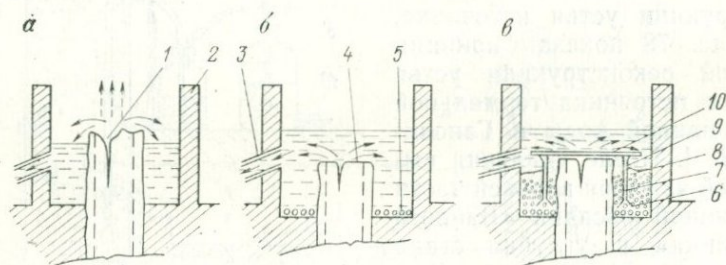


Рис. 78. Реконструкция устья скважины в Гановицах

а — первоначальное состояние; б — первый этап работ; в — состояние по завершении работ;

1 — излив через разрушенную деревянную обсадную трубу (пустотельный ствол дерева); 2 — стенка приямка источника; 3 — отток в бассейн; 4 — снижение уровня после обрезки ствола (повышение дебита); 5 — кремнистая галька; 6 — анкерные болты из нержавеющей стали; 7 — дробленый камень с тампонажной смесью за патрубком; 8 — то же, внутри патрубков, укрепленного при втором этапе работ; 9 — патрубок фланца из нержавеющей стали; 10 — фланец

мер газового фактора можно провести с помощью стеклянной аппаратуры (рис. 79).

Описание и принцип действия аппаратуры. Смесь воды и газа поступает через вентили 1 и 4 с управляемой пропускной способностью (максимально 1 л/с) за время, необходимое для стабилизации условий излива в источнике. Сепарационный сосуд 11, шланг 10, трубка 13 и измерительный сосуд Марнотта (газовая емкость) 14 заполняются рассолом из резервуара 19. Затем при перекрытии трехходовым краном 9 и регулировании вентилем 12 начинают понемногу выпускать содержимое сосуда 11 при одновременном перекрытии вентиля 4 и открытии вентиля 2. Сосуд 11 начинает заполняться смесью воды и газа, которая постепенно вытесняет рассол (или откачиваемую воду, которая была использована в резервуаре 19 вместо рассола). Когда газ, освободившийся из воды в сепараторном сосуде, вытеснит жидкость через вентиль 12, то открываются

краники 9 и 17. После продувки газовых путей с помощью регулировочного крана 12 устанавливается контактный уровень откачиваемой воды в сепараторе 11 на высоте примерно $\frac{1}{2}$ — $\frac{2}{3}$ высоты сосуда (см. рис. 79). После поворота трехходового крана 17 и перекрытия трубки 20, начинается вытеснение рассола из сосуда 14. Цилиндром 23 начинают измерять количество газа. В тот же момент с помощью цилиндра 15 начинается замер количества дегазированной воды. Как только газовая емкость 14 освобождается от большей части рассола, поворотом крана 17

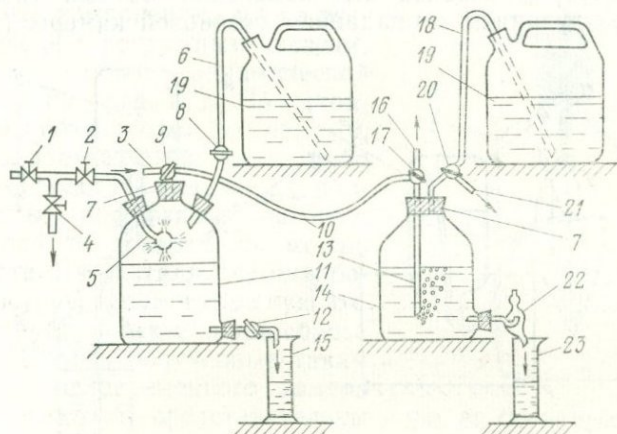


Рис. 79. Схема стеклянной сепараторной аппаратуры

1, 2, 4 — вентили с отверстием от 13 до 25 мм; 3 — газовый привод; 5 — десорбер; 6, 18 — сифон; 7 — резиновые пробки; 8, 9, 17, 20 — трехходовые краны с отверстиями от 5 до 10 мм; 10 — шланги; 11 — бутылка с тремя горлышками; 12 — вентиль с отверстием от 10 до 20 мм; 13 — трубка; 14 — сосуд Мариотта (бутылка с нижним тубусом); 15, 23 — измерительные цилиндры объемом 1—2 л; 16, 21 — трубки для опробования; 19 — резервуар для рассола; 22 — специальная выпускная приставка

выпускают газ в атмосферу, а измеренные объемы воды и газа за одно и то же время используются для расчета газового фактора G . Объему жидкости, вытесненной при атмосферном давлении из сосуда Мариотта 14, отвечает объем газа, выделившегося при температуре и давлении среды из сепарированной воды в сосуде 11. Пробы для анализа газа отбирают из трубки 16 в промежутках времени между замерами газового фактора. При установлении изменчивости последнего достаточно проводить измерения, например через 30 с, 1 мин и т. п., в зависимости от количества освободившегося газа, и регистрировать его в таблице вместе с данными о давлении и температуре воздуха. Для источников с дебитами >11 л/с и $G > 0,05$ можно использовать переносной сепаратор (см. рис. 67). Этот метод описан в разделе 4.2.4.

4.2.3. Опробование объектов с низким стоянием уровня воды

Для отбора проб газов, освободившихся с поверхности воды на объектах с низким уровнем, используется перевернутая бутылка (рис. 80), как это описано в советской литературе [161]. Для скважин, перекрытых герметичным оголовком, где возникает избыточное давление газа, для его отбора и перевозки используется простое оборудование, предложенное В. П. Савченко [378], в котором необходимые изменения объема газа вызываются раздуванием и опаданием резиновой камеры (рис. 81).

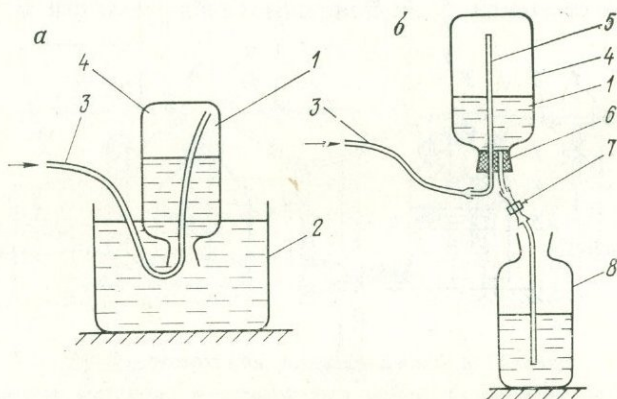


Рис. 80. Приспособления для опробования газов (по В. П. Савченко)

а — опробование без замера объема; б — то же, с замером объема.

1 — бутылка; 2 — стеклянная ванна; 3 — наполнительный шланг; 4 — проба газа; 5 — наполнительная трубка; 6 — резиновая пробка; 7 — зажим; 8 — измерительная бутылка для рассола

При использовании камеры от волейбольного мяча объем соответствует примерно 10 л.

От подобных способов чехословацкие специалисты отказались еще в 1963 г., так как было установлено слишком частое загрязнение проб воздухом, содержащимся в жидкости питающей бутылки (см. рис. 80), или остатком воздуха в резиновой камере (см. рис. 81). Во втором случае, помимо этого, происходит существенная выборочная утечка некоторых компонентов газа в результате диффузных процессов. Кроме того, состав спонтанного компонента газа не является представительным отражением состава газов в подземной воде. Поэтому анализ пробы, отобранной на поверхности, лишь приближенно отражает состав газа в воде.

Для отбора газов, выделяющихся с поверхности воды, можно использовать оборудование, описанное в разделе 4.2.4, позволяю-

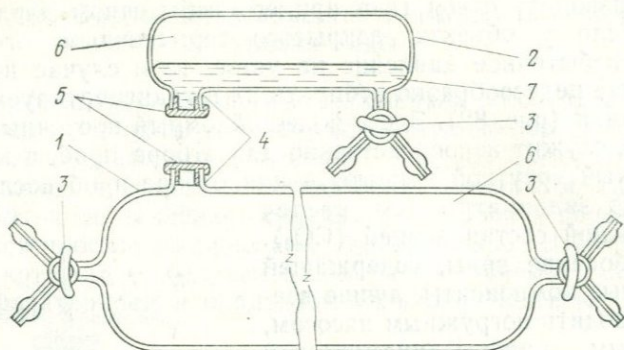


Рис. 82. Пробоотборник транспортный для газов

1 — проточный пробоотборник большого объема (1000 мл); 2 — «ртутная мышь» объемом 50—100 мл; 3 — трехходовые капиллярные краны; 4 — горлышки; 5 — пробки от пенициллина; 6 — газ; 7 — ртуть

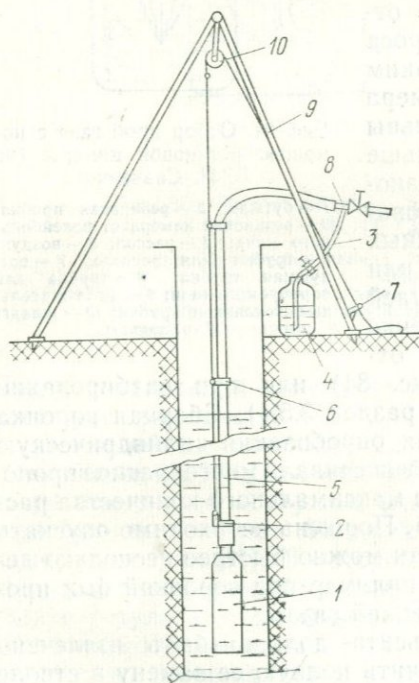


Рис. 83. Опробование с поверхности с помощью погружного насоса

1 — погружной насос (переносный); 2 — крепление троса; 3 — труба для опробования; 4 — пробоотборник; 5 — нагнетательный трубопровод; 6 — крепежные хомуты; 7 — фиксатор троса; 8 — трехходовой блок; 9 — откидной копер; 10 — ролик

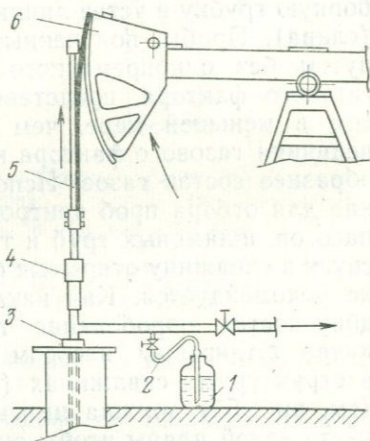


Рис. 84. Опробование с поверхности из трубопровода штангового насоса

1 — пробоотборник; 2 — труба для опробования; 3 — герметическое устье скважины; 4 — сальниковый оголовок штанг; 5 — штанга; 6 — противовес качающегося плеча насоса (см. также рис. 120)

4.2.4. Опробование с разделением фаз

Поверхностная дегазация с использованием переносного сепаратора или передвижной сепараторной станции чаще всего используется как составная часть оборудования для опытных откачек (см. раздел 3.5). Проводится она при постоянном избыточном давлении в сепараторе, зависящем от используемых газовых счетчиков. Чаще всего используются сухие газовые счетчики, в которых потери давления не превышают пределов от $2 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ МПа.

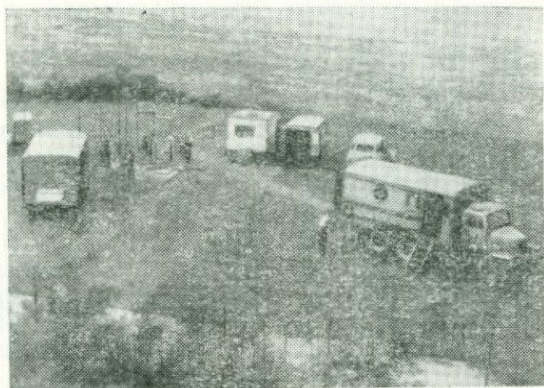


Рис. 85. Общий вид на рабочую площадку технической передвижной группы при гидрогеологическом исследовании источника минеральной воды в Лоунах

Как для самоизливающихся, так и для откачиваемых скважин вода отбирается в стандартные «сывороточные» бутылки объемом 0,5—1 л, поскольку при исправной работе сепаратора вода не содержит дисперсной газовой фазы. При данной температуре и влажности насыщенный газ опробуется проточным пробоотборником (см. рис. 82), либо, в порядке исключения, с помощью «ртутной мыши» или сосуда Мариотта (для повторных оценочных определений). Если анализы газа проводятся на месте в передвижной лаборатории (рис. 85), то можно завести шланг на расстоянии нескольких метров до лаборатории и отбирать пробы непосредственно из шланга с помощью шприца для инъекций. Шланг необходимо перед каждым отбором проб прополаскивать.

Постоянные объемы сепарированной газовой фазы обычно опробуются отдельно с помощью оборудования, показанного на рис. 86, 87. Оно позволяет отбирать пробы без проникновения воздуха в изолирующую жидкость и вместе с тем определять среднее содержание кислых составляющих (со значительной

относительной точностью) и тем самым изолировать не кислые составляющие для дальнейших анализов.

Описание и принцип действия оборудования. Опробуемый газ разделительной частью 1 направляется либо в измерительную колбу 2, либо в компенсационную 3, причем расход может быть по существу постоянным. Вначале изолирующая жидкость (рассол) насыщается опробуемым газом путем повторяющихся манипуляций с колбой 3 (поднятие, опу-

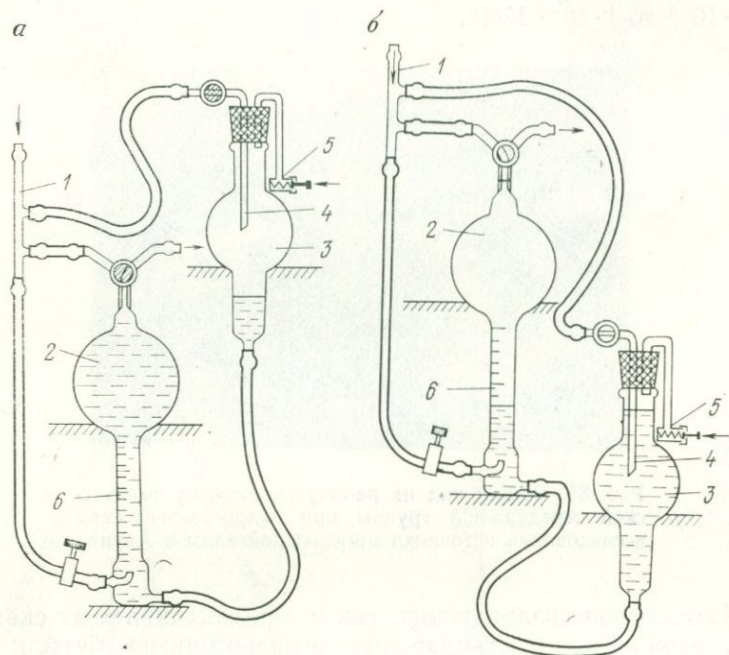


Рис. 86. Схема оборудования для отбора устойчивых проб газа

а — положение при опораживании; б — положение при наполнении

скание, заполнение наполовину объема газом, встряхивание для насыщения). Повторяют эти операции семь раз. Газ поступает в компенсационную колбу 3 через трубку 4, а его излишек после встряхивания выпускается через вентиль 5. После установления, что газ, поступающий из колбы 3, уже не содержит воздуха (после 7-кратного встряхивания), опусканием этой колбы ниже уровня колбы 2 засасывается проба газа из разделительной части 1. Повторным приподниманием колбы 3 можно, с одной стороны, точно измерить объем газа в колбе 2 при данном атмосферном давлении и температуре, а с другой — вытеснить этот объем в эвдиометр, поднимая высоко над уровнем колбы 2 (см. рис. 86), где объем кислых составляющих

(CO₂ или H₂S) поглощается 50 %-ным раствором КОН. Поскольку объем некихлых составляющих в эвдиометре можно измерять с точностью $1 \cdot 10^{-7}$ м³, то с этой же точностью можно определить и объем кислых составляющих в пробе, так как измерительная трубка 6 может быть калибрована с такой точностью. Общий постоянный объем сосуда 2 тарирован ртутью (взвешиванием) и может быть определен с одинаковой ошибкой, если принимается во внимание температурная поправка для газа данного состава с содержанием водяных паров при нормальных условиях.

4.2.5. Транспортировка и складирование проб, отобранных на поверхности

Пробы воды в бутылках перевозятся, как правило, свободно уложенные в переносных ящиках из пластмассы, разделенных перегородками и выложенных войлоком (рис. 88). Для общественного транспорта более подходящи прочные, замыкающиеся ящики с крышкой. Пробы газа в случае необходимости перевозятся в пробоотборниках (см. рис. 82). Крупнообъемные пробоотборники укладываются в толстостенные бумажные трубки соответствующей длины, закрытые с обеих сторон и обложенные бумажной ватой. «Ртутные мыши», принимая во внимание токсические свойства ртути, перевозятся только в специальных транспортных футлярах (рис. 89), в которых пробоотборники уложены по 10 штук. Весь ящик изнутри выложен герметичной войлочной прокладкой для поглощения ртути при ее возможном пролипании. Газовые пробоотборники поэтому, как правило, не перевозятся в общественном транспорте.

Хранение проб в «сыровоточных» бутылках допускается в зависимости от того, какие компоненты будут исследованы. Хранение проб для бактериологического анализа, определения компонентов, разрушающихся при развитии микрофауны и микрофлоры или под воздействием присутствующего кислорода

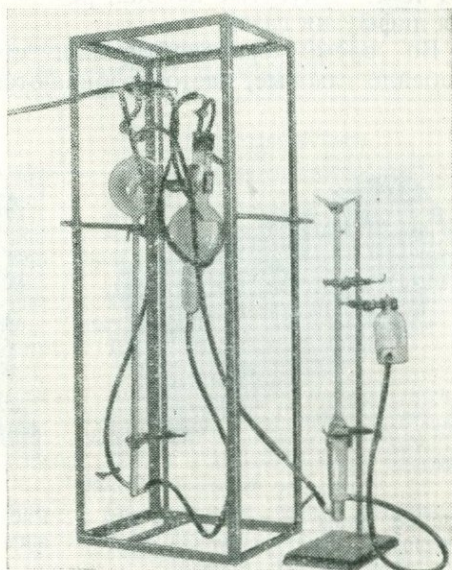


Рис. 87. Общий вид оборудования для отбора устойчивых проб газа с подсоединенным эвдиометром для определения некихлых компонентов (фото Е. Мареш)

(H₂S), а также радиоактивных веществ допустимо не более 48 ч после отбора. Для оценочных анализов постоянных компонентов (азота и редких газов, при отсутствии бактерий, метана и высших углеводородов) пробы можно хранить в течение нескольких недель.

Состав проб газа в транспортных сосудах относительно постоянен, за исключением газов, содержащих H₂, высшие углеводороды и радиоактивные газы. Необходимо также учитывать, что через притертые пробки, резиновые шланги идет ограниченная диффузия газов.

Во время транспортировки стеклянные пробоотборники, особенно газовые, часто разбиваются. Поэтому необходимо для



Рис. 88. Ящик из пластмассы для перевозки пробоотборников с водой (фото Е. Мареш)

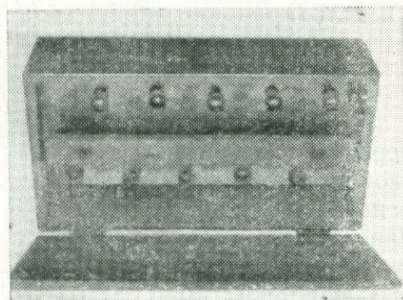


Рис. 89. Деревянный транспортный ящик для «ртутных мышей» (фото Е. Мареш)

анализа отбирать большое число проб, что особенно важно при глубинном опробовании и дегазации. Принимая во внимание большое число перевозимых пробоотборников, их транспортировка относительно трудоемка. По этим причинам, а также из-за необходимости оперативного контроля за ходом эксперимента часто бывает необходимо выполнять полные анализы газов в газообразной и жидкой фазах на месте отбора (в передвижной лаборатории). Для химического анализа воды пробы на месте взятия только подготавливаются, а также определяются быстроразрушающиеся соединения и физико-химические показатели рН, E_r , удельная электропроводность, H₂CO₃ и т. п. Для контрольных анализов хорошо зарекомендовали себя ионоселективные электроды. Способ консервирования проб для определения некоторых компонентов регламентирует чехословацкий госстандарт CSN 830520 «Физико-химический анализ питьевой воды».

4.3. ГЛУБИННОЕ ОПРОБОВАНИЕ

Для получения надежных проб и единичных сведений о химическом составе подземных вод (растворенных газов и минеральных веществ) до настоящего времени чаще всего используется глубинное опробование. По сравнению с техникой опробования при поверхностной дегазации оно имеет некоторые преимущества и недостатки (табл. 21):

Таблица 21

Сравнение используемых методов глубинного опробования и поверхностной дегазации при различных условиях на объекте

Условия	Используемый метод
1. Регулируемый излив воды с газом при температуре до 70 °С и $\rho_{нас} < \rho_{днн}$ на забое (с однофазовым притоком)	Глубинное опробование, поверхностная дегазация с использованием простых измерителей расхода
2. То же, до 95 °С и $\rho_{нас} < \rho_{днн}$ на забое (с однофазовым притоком)	То же, с использованием специальных измерителей расхода
3. То же, 95 °С и $\rho_{нас} < \rho_{днн}$ на забое (с однофазовым притоком)	Глубинное опробование
4. То же, до 70 °С и $\rho_{нас} > \rho_{днн}$ на забое (с двухфазовым притоком)	Поверхностная дегазация с использованием простых измерителей расхода
5. То же, до 95 °С и $\rho_{нас} > \rho_{днн}$ на забое (с двухфазовым притоком)	То же, с использованием специальных измерителей расхода
6. То же, 95 °С с двухфазовым притоком	Охлаждаемые сепараторы, измерение расхода паров и газов
7. Низкое положение уровня, откачка воды с газом погружным насосом, с однофазовым притоком	Поверхностная дегазация, в порядке исключения — глубинное опробование
8. То же, откачка поршневыми насосами, с однофазовым притоком	Глубинное опробование
9. Откачка с двухфазовым притоком	Поверхностная дегазация

а) его можно проводить при всех способах откачки, не влияющих на химический состав природной жидкости, при условиях соблюдения критериев, приведенных в табл. 20 и рис. 49, если имеется возможность спуска прибора до уровня с однофазовым течением ($H_{отбора} \geq H_{эвазии}$);

б) глубинное опробование можно проводить в неоткачиваемых скважинах, в которых существует интенсивное вертикальное или радиальное течение (см. табл. 20);

в) его можно проводить и в скважинах, где нет никакого течения;

г) глубинными пробоотборниками отбирается лишь малая доля общего объема жидкости и повторяемый отбор не может поэтому зарегистрировать изменения концентрации во времени,

он не может быть также воспроизводимым при неизменном составе жидкости; для определения ошибки в опробовании и анализах требуется всегда большее число проб, отбираемых с интервалом времени минимум в два раза большим, чем при поверхностной дегазации (еще большее число отборов проб требуется для анализа на следы элементов, поскольку необходимый объем жидкости зависит от объема прибора);

д) при глубинном опробовании скважины должны быть проходными до места отбора для приборов относительно больших размеров и массы (например, диаметр 0,07 м, длина 2 м, масса 15 кг);

е) приборы вследствие своего объема и техники отбора вызывают перемешивание содержимого в скважине;

ж) некоторые типы приборов или их механизмов управления не приспособлены для всех типов газированных вод и различных технических ситуаций в скважине (см. табл. 20);

з) глубинное опробование примерно от трех до пяти раз дороже поверхностной дегазации (обслуживание, время).

4.3.1. Определение места и условий отбора проб

По техническим данным о скважине (буровой журнал, отчет о проведенных геологоразведочных работах) можно определить ее конструкцию, место притока и режим движения воды. Место притока, как правило, не точечное, а образует преобладающую часть пройденного интервала скважины (или весь интервал), перфорированного интервала фильтра. Исключение составляют некоторые трещиноватые или карстовые коллекторы. Чаще всего место отбора определяется участком (или несколькими участками) интенсивного притока, имеющим мощность от нескольких десятков до сотен метров.

Если газонасыщенная вода приурочена к участку мощностью в несколько метров, то отбор проб на нескольких уровнях не имеет смысла. Для вскрытых многослойных участков или при большом числе вскрытых участков (перфорированием, фильтрами) опробование можно производить на разных уровнях.

4.3.2. Вспомогательные измерения

В промытой скважине с естественным изливом и газовым фактором $G < 0,5$ с одним узким интервалом притока достаточно определение необходимого Δp по соотношениям (3-26) и (3-27) в зависимости от состава газов. Эти оценки должны выполняться с учетом разности между атмосферным давлением и давлением на устье

$$\Delta p \leq p_y - p_a. \quad (4-5)$$

При большем содержании газов, когда $G > 0,5$, необходимо учитывать давление газов, собирающихся под оголовком скважины p_g , и отсюда рассчитать приблизительное значение $p_{ст}$, например по выражению

$$p_{ст} = \rho_{ф} (h_{перф} - h_g) \cdot 0,9807 \cdot 10^5 + p_g, \quad (4-6)$$

где $h_{перф}$ — верхний уровень перфорации (притока) под устьем скважины, м; h_g — уровень контакта «газ—вода» ниже устья скважины при установившемся давлении, м; $\rho_{ф}$ — средняя плотность жидкости в столбе скважины, кг/дм³. Точное определение следует проводить глубинным манометром [204].

В многослойных горизонтах или при большом числе вскрытых участков долю отдельных горизонтов в общем дебите и направление течения можно установить глубинным расходомером [211, 240]. В скважинах, где перед опробованием были проведены опытные откачки и испытания на восстановление уровня, эти данные можно определить по кривым притока.

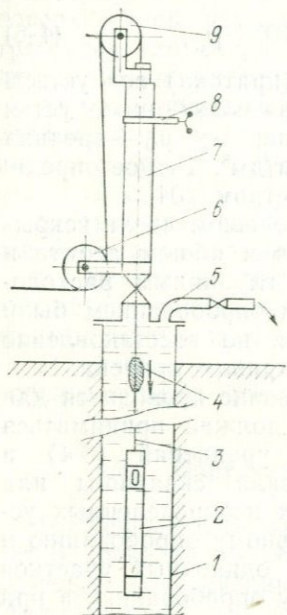
В том случае, когда глубинное опробование проводится для определения содержания газов впервые, должна приниматься во внимание возможность применения уравнений (3-4) и (3-5) для любого опробуемого интервала скважины или участка многослойного комплекса. В этих неопределенных условиях преимущество принадлежит кабельному опробованию и поверхностной дегазации или изоляции одиночных участков с помощью двойного пакера и глубинному опробованию, а при изливе или откачках (см. рис. 55) — поверхностной дегазации.

При установлении высоты столба газа в скважине h_g для определения $p_{ст}$ из отношения (4-6) можно использовать специальный герметический оголовок (см. рис. 59) с газонизолированным кожухом поплавкового уровнемера [212] или косвенное измерение разности уровня в трубах в межтрубном зазоре (см. рис. 55 и раздел 3.5.3). Иногда для этих же целей используется специальная наращиваемая колонна, опущенная ниже уровня предполагаемой точки эвазии [17, 156]. Наиболее выгодно, однако, такие измерения проводить глубинным манометром при статических и нарушенных условиях [204].

4.3.3. Глубинное опробование при самоизливе и избыточном давлении

При свободном изливе через устье скважины и сохранении условий, показанных на рис. 49, глубинное опробование является наиболее быстрым и наиболее экономичным методом. Пробоотборник свободно опускается в скважину с помощью откидного ролика. Если же излив имеет интермиттирующий характер, то устье скважины должно быть герметизировано (рис. 90). В этих случаях для опускания прибора в скважину применяют так называемый лубрикатор. Для коротких приборов (до 2 м)

достаточно упрощенного устройства из трубы с изолированным оголовком и роликом. Более длинные приборы, управляемые противовесом, целесообразно комбинировать с электромагнитным или механическим сбрасывателем груза [252].



4.3.4. Глубинное опробование при откачке

При открытом оголовке в скважинах с низким стоянием уровня воды откачкой с помощью желонки можно создать условия, подобные самоизливу. Откачки центробежными насосами для глубинного опробования неприемлемы.

При гидрогеологической разведке чаще всего используется погружной

Рис. 90. Глубинное опробование при избыточном давлении на устье скважины с герметичным оголовком

1 — обсадная труба скважины; 2 — глубинный пробоотборник; 3 — стальная струна для подвески; 4 — грузик; 5 — сбросная труба; 6 — нижний ролик; 7 — лубрикаторная приставка; 8 — оборудование для спуска под давлением грузика в лубрикаторной приставке; 9 — верхний ролик

насос. Во время опробования в зависимости от условий, конструкции скважины могут возникать различные ситуации, требующие применения различных типов приборов и технологии отбора. Если позволяет диаметр скважины, а насос находится на небольшой глубине, то опробование можно вести ниже насоса. При глубоко опущенном насосе для отбора проб необходимо использовать вспомогательную измерительную колонну, а в скважине малого диаметра — производить опробование над насосом. С помощью измерительной колонны пробоотборник можно опустить в свободное пространство между окончанием колонны и насосом.

Во всех этих ситуациях (рис. 91) необходимо с полной остановкой насоса в момент отбора создать условия, отвечающие (3-37), (3-28), минимальному расходу воды, указанному на графике (см. рис. 49).

В исключительных случаях можно производить опробование в нагнетательной магистрали насоса (рис. 92), на участках, где эвазии еще не происходит и нет признаков утечки газа в межтрубное пространство. Пробоотборник можно опускать в нагнетательную магистраль во время откачки (с помощью лубрикатора) только в том случае, если расчетом доказано, что от-

ношение площади прибора и магистрали обеспечит свободное обтекание пробоотборника протекающей жидкостью.

При глубокой структурной разведке опробование чаще всего производится в насосной линии свабиванием (см. рис. 57). При этом, однако, необходимо тщательно подбирать (в соответствии с графиком на рис. 49) интервалы откачек и отбора,

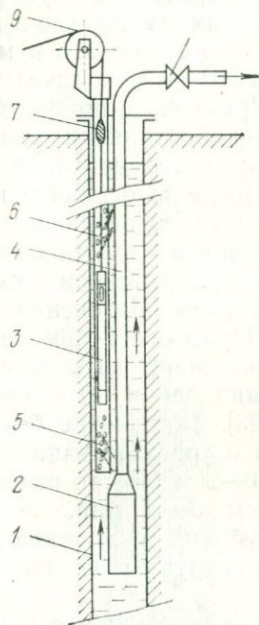


Рис. 91. Глубинное опробование во вспомогательном измерительном трубопроводе в скважине малого диаметра, оборудованной погружным насосом и герметичным оголовком

1 — обсадная труба; 2 — погружной насос; 3 — глубинный пробоотборник диаметра от 3 до 38 мм; 4 — нагнетательная труба насоса; 5, 6 — перфорированные измерительные колонны; 7 — грузик; 8 — регулировочная заслонка на магистрали; 9 — ролик

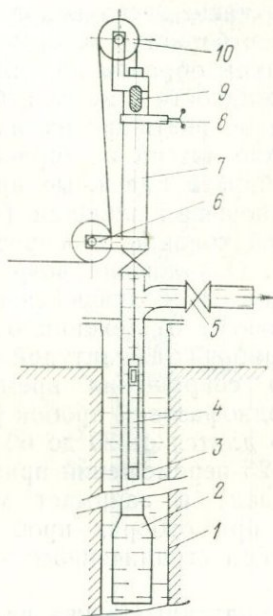


Рис. 92. Глубинное опробование в нагнетательной магистрали насоса

1 — обсадная труба скважины; 2 — погружной насос; 3 — нагнетательная магистраль; 4 — пробоотборник; 5 — регулировочная задвижка; 6 — нижний ролик; 7 — лубрикативная приставка; 8 — оборудование для спуска под давлением через лубрикативную приставку грузика; 9 — грузик в исходном положении; 10 — верхний ролик

периодически замерять снижение уровня и оценивать количество жидкости, приходящееся на один ход поршня (сваба). После выяснения дебита при установившемся режиме откачки, с учетом допустимого понижения уровня манипуляции со сборной воронкой и измерение воды можно не производить.

4.3.5. Приборы

Приборы для глубинного опробования традиционно называются глубинными пробоотборниками. Первые приборы для

опробования в скважинах и колодцах были использованы еще в конце прошлого столетия [252]. Чаще всего это были открытые бутылки или приспособления, которые опускались закрытыми (с воздухом) и при открывании на глубине наполнялись газированной водой. Подобным же образом работают в настоящее время некоторые пробоотборники, которые, однако, для отбора проб газонасыщенных вод не пригодны. При разведке на нефть чаще всего используются так называемые промывные пробоотборники, которые можно прополоскать в месте отбора и таким образом получить определенное количество однофазовой жидкости с места отбора. Промывные пробоотборники, принимая во внимание их малое сечение и значительные гидравлические потери на горловинах и седлах вентилях, не способны отбирать надежные пробы. Пределы ограничений зависят от отношения площади (сечения) седел вентилях, прибора и обсадной колонны к скорости течения и свойств опробуемой жидкости. Осложнения возрастают с увеличением вязкости и содержания освободившейся газовой фазы. Интенсивность промывки зависит от техники отбора. Промывкой при «расхаживании» прибора с амплитудой в несколько метров можно достичь заметного сокращения времени заполнения его представительной однофазовой пробой [179, 193]. Заполнение без «расхаживания» длится от 20 до 60 мин, а с «расхаживанием» — требует 20—25 перемещений прибора (1—2 м быстро вверх и медленно назад) и занимает максимум 3—5 мин. Это имеет значение при отборах проб из глубоких гидрогеологических скважин при ограниченном времени, отпущенном на эксперимент.

Из-за указанных выше недостатков в последние годы были введены разные типы приборов: камерные, самовсасывающие, поршневые, промывные, комбинированные и т. п. [252, 302]. Их недостатком является значительная сложность обслуживания и применения или небольшие рабочие объемы. У традиционных промывных приборов наиболее существенным недостатком является сложность перекрывающих устройств, управляемых часовым механизмом. Основные требования, предъявляемые к глубинным пробоотборникам, используемым для отбора проб газонасыщенных вод:

— надежный отбор проб в однофазовом или частично двухфазовом состоянии;

— удобное управление ими в скважине и «универсальность» использования в разных ситуациях (см. табл. 21) или применимость также для иных типов вод;

— малые размеры и масса при максимальном объеме;

— несложность манипуляций при переводе проб в бутылки для транспортировки и анализа;

— простота конструкции, удобство обслуживания и профилактики.

В ЧССР было сконструировано несколько типов пробоотборников, приспособленных для опробования газонасыщенных вод с разным составом газа на разных глубинах или для различных технических условий в скважинах.

Для вод, не содержащих спонтанной составляющей, требующих лишь ориентировочного установления их химического состава, включая газы, достаточен простой бутыльный пробоотборник, используемый для опробования в колодцах и сква-

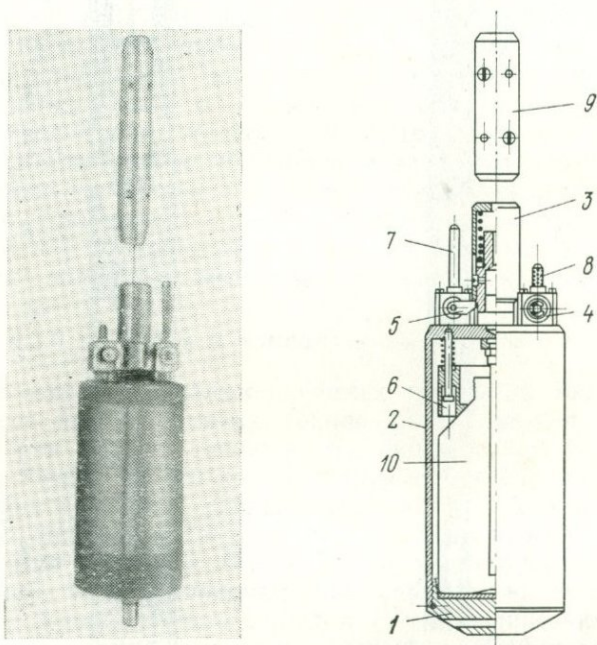


Рис. 93. Балонный пробоотборник конструкции автора (фото Е. Мареш)

1 — отвинчивающееся дно; 2 — трубчатая камера; 3 — управляемый кожух; 4 — наполнительный кран; 5 — кран для выпуска воздуха; 6 — пружинистое кольцо; 7 — патрубок для отсоса воздуха; 8 — фильтр заполнения; 9 — управляемый груз; 10 — пробоотборник

жинах с внутренним диаметром 200 мм. Он управляется (открывается) с помощью грузика, спускаемого по тросу (силоновому) до максимальной глубины 100 м ниже уровня воды. При заполнении стеклянная бутылка объемом в 1 л промывается примерно на $\frac{2}{3}$ своего объема до корпуса пробоотборника (рис. 93).

Однофазовые в месте отбора газонасыщенные воды наиболее удобно опробовать промывным пробоотборником с направленными (увеличенными) площадями седла вентилей, с так называемыми «плавающими вентилями» (рис. 94). Приборы диаметром 70 мм предназначены для колодцев и скважин глубиной максимум 500 м, приборы диаметром 38 мм можно использовать в глубоких структурных скважинах (при давлениях

до 30 МПа и температурах до 120°C). Для больших глубин (давление до 100 МПа и температура 150°C и более) при опробовании вод используют хорошо зарекомендовавшие себя при-

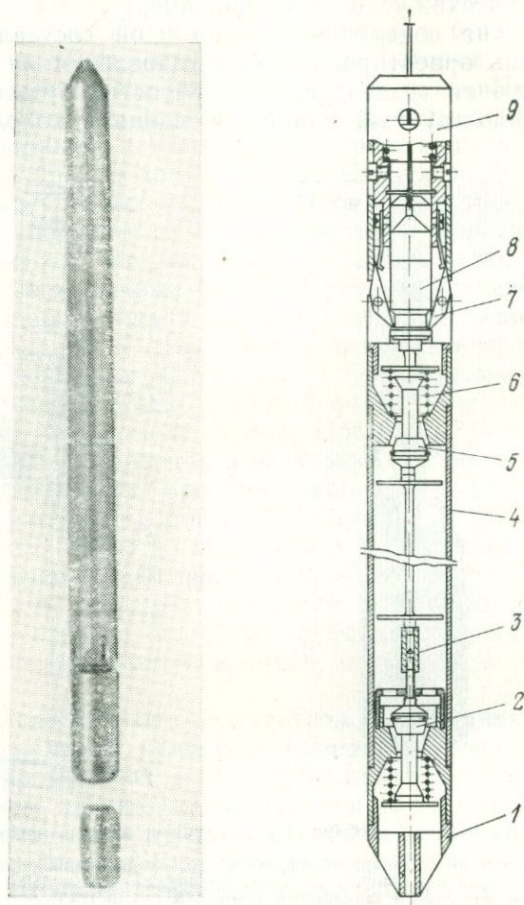


Рис. 94. Расходный пробоотборник конструкции автора. Вариант с внешним диаметром 70 мм (фото Е. Мареш)

1 — заменяемая наполнительная горловина; 2 — входной (нижний) вентиль; 3 — муфта тяги вентиля; 4 — грубчатая камера; 5 — выходной (верхний) управляемый вентиль; 6 — пружина вентиля; 7 — подпружиненные предохранительные кулачки; 8 — подвес; 9 — подпружиненный управляемый кожух

боры, изготовленные фирмами «Leutert», «Kuster», «Ruska», «Engineering Products» и др.

Пересыщенные газом воды или воды двухфазовые в месте отбора можно опробовать так называемым поршневым пробоотборником. Однако в этом варианте при засасывании поршнем в приборе происходит дальнейшая дегазация жидкости, запол-

нение камеры при этом неполное, сопротивление вентиляей нельзя определить точно.

Наиболее выгодно для газонасыщенных вод (при соблюдении условий однофазового состояния и критериев графика на рис. 49) использовать промывные пробоотборники, у которых наиболее разработаны принципы обслуживания и манипуляции с пробами для их анализа.

Для управления глубинными промывными пробоотборниками в различных ситуациях было сконструировано несколько надежных механизмов, которые описаны в работах [252, 255].

Кроме пробоотборников, необходим целый ряд приспособлений и приборов, с помощью которых производится дегазация глубинных проб в полевых и лабораторных условиях, перевод однофазовой жидкости в баллоны и др. (см. раздел 4.4). Помимо пробоотборников и их оборудования, необходимы также глубинные манометры, глубинные расходомеры, уровнемеры, термометры и др. Эти приборы используются в гидрогеологической разведке для испытания притоков и в настоящее время являются обычным снаряжением разведочных партий.

4.3.6. Лебедки и измерительные установки

Пробы, взятые на малых глубинах (от 50 до 100 м), при малой массе пробоотборника (около 15 кг) можно отбирать вручную — при спуске прибора на размеченном силоновом тросе. Для глубин от 300 до 500 м целесообразно использовать механические лебедки с двигателем и легкие подвески (стальные струны диаметром 1,8—2,2 мм или оцинкованные стальные тросики). При глубинах более 500 м используются лебедки с двигателем, устанавливаемые, как правило, на полевых автомашинах. Удобные типы лебедок с гидравлическим приводом изготавливаются фирмами «Leutert», «Haliburton» и др. Часто используются лебедки с приводом от автомобиля, как например, в СССР и ВНР, особенно для легких каротажных станций.

Для исследования газонасыщенных вод в ЧССР было сконструировано несколько типов переносных и тяжелых лебедок. Переносная лебедка с массой около 80 кг предназначена для опробования и измерений на глубинах до 600 м. Она снабжена бензиновым мотоциклетным двигателем объемом 100 см³, пластинчатым сцеплением, автоматическим безопасным сцеплением, тормозом трения. Для глубинных измерений в скважинах (до 7000 м) с помощью механических приборов, подвешиваемых на стальной струне диаметром 2,24 мм, или для электрических измерений (до 1000 м), была сконструирована полуавтоматическая лебедка с электрическим приводом, размещенным в кузове полевого автомобиля (рис. 95). Лебедка имеет два барабана, приводимые в движение независимо через

редуктор электромотором, которым можно регулировать обороты барабанов, а этим и скорость подъема приборов. При опускании скорость регулируется тормозами трения. Оборудование имеет полуавтоматическое управление, все функции механизированы (рис. 96). Источником питания является дизельэлектрический агрегат (см. рис. 70).

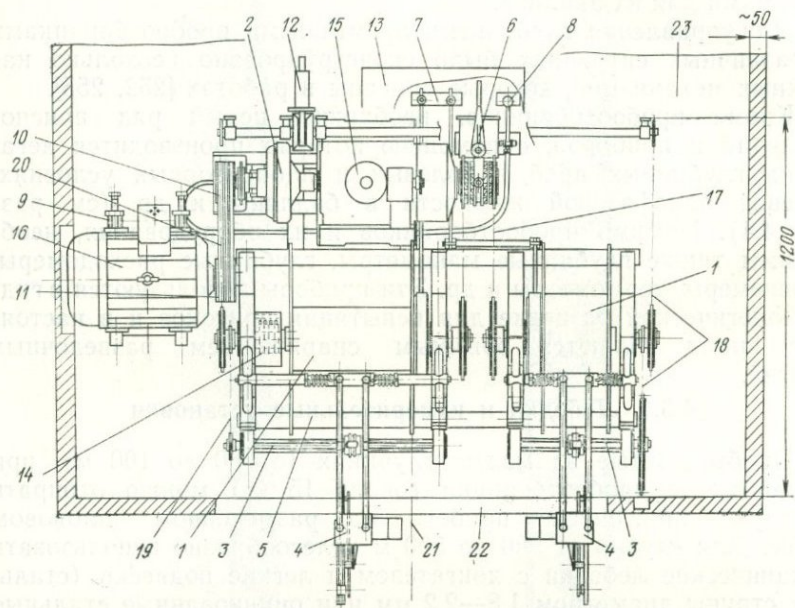


Рис. 95. Универсальный агрегат для глубинных гидрогеологических измерений (конструкция автора)

1 — наматывающие барабаны (левый — для кабеля, правый — для струны); 2 — сцепление трения; 3 — винт вращения измерительного ролика; 4 — подпружиненный измерительный ролик; 5 — рама агрегата; 6 — управляемый цепной привод барабанов; 7 — управление тормозами трения; 8 — управление сцеплением трения; 9 — натяжение приводных ремней; 10 — ремненное управление вариатором; 11 — ремни электромотора; 12 — ручной привод (в случае необходимости); 13 — панель управления (см. рис. 96); 14 — коллектор электрического привода кабельного барабана; 15 — механический вариатор с сервоуправлением изменения числа оборотов; 16 — электромотор; 17, 18, 19 — цепные передачи; 20 — ремные передачи; 21 — продольная ось; 22 — пространство задних дверей; 23 — перегородка

Внутри станции расположены все измерительные приборы и приспособления для их ремонта и обслуживания. При взаимодействии с передвижной химической лабораторией (рис. 97), с которой имеется радиосвязь (или с передвижной мастерской, см. рис. 70), можно проводить комплексные гидрогеологические исследования источников газонасыщенных вод во время кратковременной и длительной опытной откачки. Описанный комплекс (рис. 98), обслуживаемый пятью техниками, был использован при исследованиях газонасыщенных вод на всей территории ЧССР [235, 238].

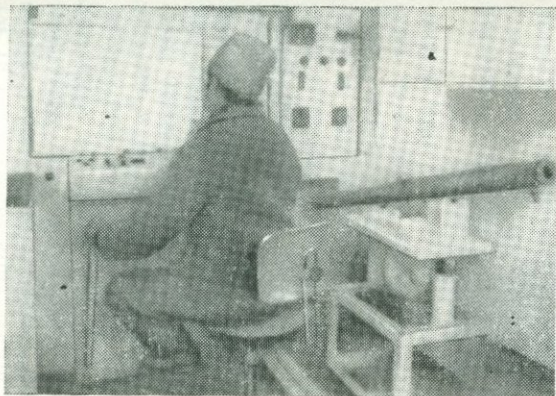


Рис. 96. Интерьер измерительной полевой автомашины V-35 с панелью управления универсальным агрегатом (см. рис. 95) и механический вибратор с термостатической оболочкой для глубинного пробоотборника

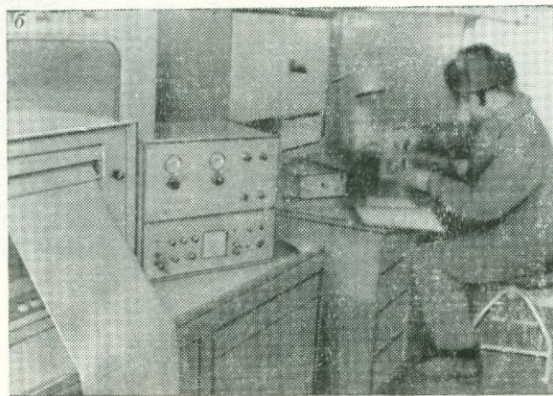


Рис. 97. Передвижная химическая лаборатория в кузове прицепа

а — левая часть — для газовой хроматографии; *б* — правая — для электрохимии и подготовки проб



Рис. 98. Общий вид комплекса передвижных агрегатов отделения гидротехники Исследовательского института инженерной геологии, предназначенных для гидрогеологического исследования газонасыщенных вод (состояние на 1973 г.). Справа налево: измерительная автомашинна, передвижная сепараторная станция, передвижная лаборатория, дизельная электростанция, передвижная канцелярия, дежурная автомашинна обслуживающего персонала, передвижная мастерская (фото И. Котоучек)

4.3.7. Опробование с помощью кабельного испытателя

Отбор проб жидкости кабельными испытателями при разведке на нефть впервые применила фирма «Шлюмберже» [381]. Кабельный испытатель современной конструкции позволяет отбирать не только пробы относительно большого объема (по сравнению с глубинными пробоотборниками), но и определять основные показатели (кривые притока, пластовое давление и температура или минерализация воды и удельная проводимость). Для этих целей современные кабельные испытатели состоят из нескольких камер, расходомера, электрического манометра и термометра. Кабельные испытатели этого типа в скважине чаще всего управляются регулятором давления промывки. Поэтому их использование ограничено глубинами, в пределах которых давление достаточно для надежной работы прибора (как правило, > 500 м).

Кабельное испытание имеет большое значение при изучении гидрогеологических условий относительно небольших глубин (до 500 м). Отбор жидкости из стенок скважины позволяет установить не только ориентировочные гидравлические и температурные данные, но и в первом приближении наметить гидрохимическую зональность. Особое значение кабельное испытание имеет при выяснении химического состава газонасыщенных вод. Для этих целей в ЧССР был сконструирован кабельный испытатель с гидравлическим или гидропневматическим приводом, не зависящим от давления в скважине [213, 261]. Прибор позволяет отбирать пробы объемом 10 л из стенок скважин или колодцев диаметром более 180 мм, при давлении до 5 МПа и температурах до 80 °С. При больших глубинах им можно управлять электрическим осевым насосом, помещенным внутри испытателя с питанием, подведенным через каротажный кабель. На меньших глубинах (примерно до 100 м) управление осуществляется с помощью шлангов и насоса, расположенного на поверхности.

Испытатель с гидравлично-пневматическим переключателем, источником давления в котором является пневматический сосуд, наполненный сжатым азотом, можно использовать однократно. В данном случае клапан открывается с помощью электромагнитного импульса, получаемого с поверхности.

В скважину прибор можно опускать либо на тросе (кабель или шланг прикрепляются к тросу зажимами) или прямо на бронированном кабеле каротажной установки.

4.3.8. Передвижные химические лаборатории

Хроматографические анализы газов и некоторые электрохимические анализы воды (измерение рН, E_r , проводимости, потенциометрическое титрование) целесообразно проводить не-

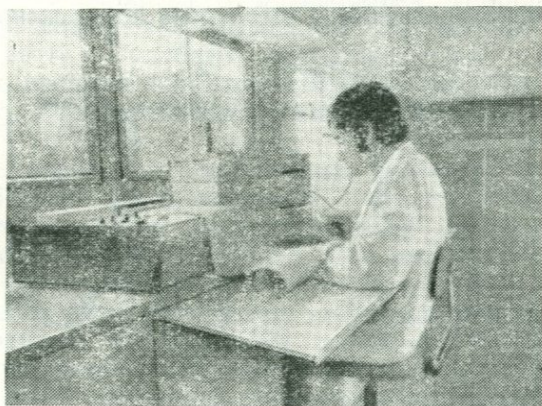


Рис. 99. Интерьер передвижной лаборатории на базе автомобиля AVIA-30PL для газовой хроматографии и электрохимии концепции автора (фото Е. Мареш)

посредственно на объекте. Для этих целей уже несколько лет используется передвижная лаборатория — прицеп к измерительной установке, смонтированной на автомашине (см. рис. 97, 98). Зависимость этого типа лаборатории от автомобиля обусловила необходимость создания нового варианта газовой лаборатории в автомобиле-фургоне Авиа-30 [269]. Внутреннее оборудование и оснащённость лаборатории спроектированы таким образом, чтобы обеспечить ее обслуживание одним специалистом (рис. 99), который к тому же является и шофером автомобиля. В задней части автомашины при необходимости можно перевозить также некоторые измерители и оборудование (например, переносной сепаратор с газовым счетчиком, переносную лебедку, камеру для пробоотборника и т. п.).

4.4. АНАЛИЗ ГАЗОНАСЫЩЕННЫХ ВОД

Методы химического определения состава газовой составляющей подземных вод и физических свойств системы «газ—вода» зависят прежде всего от состава и содержания газов, давления и температуры в пласте (горизонте). Эти факторы совместно с целевым назначением анализов определяют технику и технологию опробования, а также технику и методы анализов.

Методы и техника анализов различаются в зависимости от того, отбирается ли проба как однофазовая или как двухфазовая. Фазовое состояние рассматривается либо при атмосферных условиях, либо для условий в месте отбора.

4.4.1. Качественный и оценочный (приближенный) анализы

Целью этих анализов является установление данных для выбора методики разведки и технологии комплексного анализа,

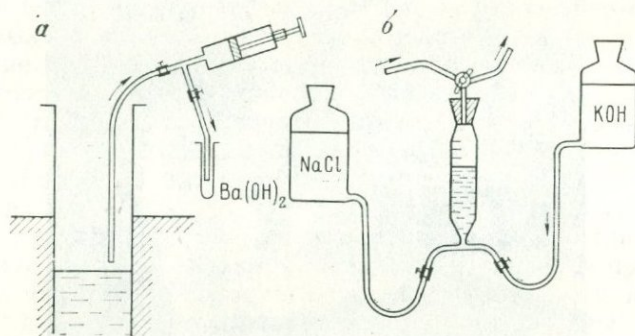


Рис. 100. Приспособления для приближенного анализа газов

a — для качественного определения; *b* — для полуколичественного определения $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ и горючих компонентов

либо для установления перечня основных мероприятий, обеспечивающих безопасность разведки.

В случаях, когда на объекте улетучивается спонтанная газовая фаза, она опробуется и анализируется прежде всего. Если газ содержит H_2S и CO_2 , то следует учитывать вероятное высокое содержание этих составляющих и в жидкой фазе.

Как правило, последовательность операций такова: на открытых объектах (с негерметизированным оголовком) в отверстие опускается как можно ближе к уровню выделения газа резиновый шланг малого диаметра (2—3 мм), на конце которого для веса укреплен металлическая трубка. С помощью насоса, большого шприца или сосуда Мариотта, наполненного рассолом, отсасывается 50—100 мл газа при двойной промывке всех путей движения газа (рис. 100, *a*). После перекрытия вса-

сывающего шланга часть газа вытесняется через стеклянный капилляр в колбы, наполненные растворами октана кадмия (при H_2S — желтый осадок), гидрооксида бария (при CO_2 — белый осадок), а остаток газа на конце капилляра пытаются поджечь. В случае, если смесь горит, можно судить о присутствии углеводородов, возможно водорода и CO .

Для приближенного анализа подобным способом с помощью уравнивающей бутылки отсасывают 100 мл газа в калиброванный сосуд (рис. 100, б), закрытый пробкой с трехходовым капиллярным краном. К сосуду присоединен короткий капилляр (например, игла для инъекций диаметром 0,8 мм). После двойной промывки и перекрытия ветви с рассолом в сосуд вводится концентрированный раствор KOH , который при встряхивании сосуда поглощает CO_2 , H_2S , если эти газы присутствуют. Остаток газа, представленный неокислыми составляющими, выпускается через капилляр. Его поджиганием устанавливается присутствие углеводородов; негорючий газ состоит главным образом из азота. Подобным способом можно установить состав газов в процессе приближенного (см. рис. 77) или точного (см. рис. 79) определения газового фактора (см. раздел 4.4.2.1).

В закрытых скважинах с избыточным давлением отбор проб на устье достаточно прост, операции с отсосом и промывкой измерительного сосуда не требуются. Если установлено, что газовая фаза содержит более 10 об. % CO_2 (или H_2S), то можно ожидать, что содержания этого газа в жидкой фазе во много раз больше; во многих случаях он составляет главную массу газа, растворенного в пластовых условиях. Растворимость можно ориентировочно определить упрощенными расчетами (см. раздел 2.4.2) с использованием графиков, приведенных на рис. 17 и 18. После этого определения следует измерить температуру воды.

Присутствие H_2S в газовой фазе обнаруживается по сильному запаху. Соотношение с возможно присутствующим CO_2 необходимо определить детекторной трубкой, которая подключается к засасывающей трубке (см. рис. 100).

В присутствии горючих составляющих, прежде всего углеводородов (возможно в смеси с H_2S) и газов, опасных для исследователей (кроме H_2S и др. компонентов), необходимо ориентировочно установить количество улетучивающегося газа, в первую очередь на объектах с негерметичным оголовком. Оголовок скважины необходимо герметизировать, например, перекрытием тонкой резиновой пленкой и ее закреплением вокруг устья обсадной трубы. С помощью сосуда Мариотта, газового счетчика или ротаметра необходимо определить количество выделяющегося газа (подобно тому как показано на рис. 76). При достаточном опыте небольшие утечки газа можно установить погружением сбросовой трубки ниже уровня воды

и определением на глаз размера и числа пузырьков. Дебит изливающейся воды достаточно замерить ведром.

Общий ориентировочный состав газа на объектах с самоизливом затем определяется из соотношения выделяющегося газа и воды (газовый фактор G), умноженного на объем воды, и суммированием объема ориентировочно установленных и расчетных объемов кислых и неких составляющих. Во многих случаях этот способ определения позволяет подсчитать содержание и состав газов в пласте, т. е. установление условий (3-2), (3-3), (3-4) или (3-5). Нижнюю границу фазового соотношения $0,05 < G < 1$ можно установить относительно хорошо, большие значения $G > 1$ определить трудно, ошибки достигают сотен процентов.

4.4.1.1. Прибор Гаертла

Для газонасыщенных вод, почти не дающих спонтанной газовой фазы и отвечающих условиям (3-1), (3-2), содержание CO_2 в воде можно определить с помощью классического приспособления бальнеотехников —

так называемым встряхиваемым прибором Гаертла (рис. 101).

Приспособление, сконструированное Гаертлом в начале нашего столетия на основе простого приспособления Рихардта, впервые описали Р. Фрезениус и Л. Грюнхут [71, 241]. Принцип прибора основан на переводе части абсорбированной, так называемой свободной CO_2 из воды в объем воздуха в приборе путем встряхивания и последующего выпуска части исследуемой воды. Определение считается законченным, когда парциальное давление CO_2 в газовой фазе над жидкостью достигнет значения, при котором общее давление системы станет равным атмосферному. Определение, таким образом, зависит от основного объема воздуха пробы и атмосферного давления или от температуры воды.

Сосуд, показанный на рис. 101, представляет собой цилиндрическую банку определенного объема (125 мл), причем нижняя часть ее тарирована по 1 мл в интервале

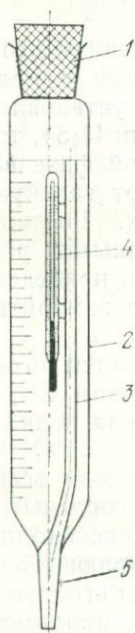


Рис. 101. Вибрационный прибор Гаертла (оптимальный вариант)

1 — резиновая пробка; 2 — стеклянный сосуд; 3 — трубка слива; 4 — термометр; 5 — впускной патрубок

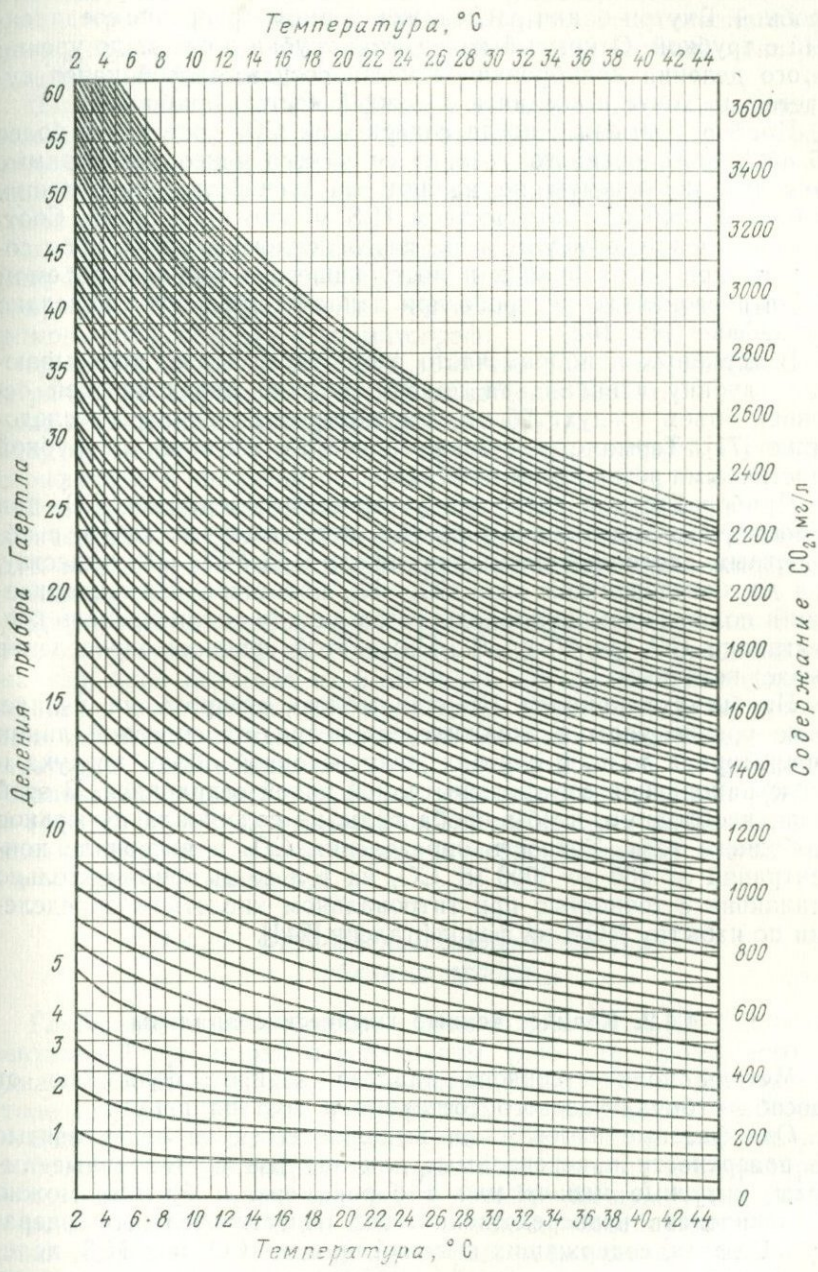


Рис. 102. График для определения свободной CO₂ в воде по данным прибора Гаертля

от 0 до 100 мл. Верхняя часть объемом 25 мл закрыта резиновой пробкой. Внутри банки расположен термометр, прочно соединенный с трубкой. Открытый конец этой трубки доходит до уровня сотого деления калиброванной части сосуда, другой конец сужается на конус и соединен с нижней частью прибора.

Прибор применим, когда содержание CO_2 составляет более 95 об. % растворенного газа, в силу чего менее растворимые не кислые компоненты не влияют на точность определения. Обычно небольшим количеством H_2S можно пренебречь. Соотношение между объемом газа, переведенного в спонтанное состояние при встряхивании и поступившего в сосуд, и объемом CO_2 в первоначальной пробе при данной температуре показано на графике (рис. 102).

В серийных приборах часто отсутствует черта, показывающая глубину вдавливания пробки, обычно определяющей основной объем воздуха 25 мл, при котором проводится исследование [71]. Термометр в таких приборах соединен с трубкой эластичными резиновыми муфтами.

Прибор Гаертла позволяет установить содержание CO_2 при атмосферном давлении и в пробах, пересыщенных газом, с абсолютным давлением насыщения около 0,13 МПа. По существу, при двухкомпонентном газе $\text{CO}_2\text{—N}_2$, повышенной минерализации и полном насыщении воды газом можно анализировать концентрации CO_2 до 80 об. %. Ниже этой границы определение бывает неточным.

Пробы для прибора Гаертла можно отбирать на изливе, ниже уровня воды в скважине, из ведра, на сбросной линии сепаратора и т. п., в случаях, если основной объем воздуха и после наполнения сосуда испытываемой водой сохранился. В этой связи необходимо, чтобы проба воды не содержала пузырьков свободного газа. Точность определения CO_2 в интервале концентраций от 500 до 3000 мг CO_2 на 1 л воды приблизительно одинакова с точностью при титровальном кислотном определении по избытку NOH на фенолфталеин [241].

4.4.2. Количественные химические анализы

Методы количественного анализа зависят полностью от способа отбора, фазового состояния и состава пробы.

Однофазовые пробы газа, выделившегося из воды, взятые на поверхности и переводимые для анализа в стеклянные ампулы, «ртутные мыши» или в барокамеры и бутылки, можно анализировать непосредственно без подготовительных операций. В газах, содержащих высокий процент CO_2 или H_2S , целесообразно этот компонент без загрязнения воздухом удалить путем поглощения раствором KOH или $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и анализировать только не кислые составляющие. В газах, содержа-

щих высокие концентрации высших углеводородов, рекомендуется пробу для анализа предварительно гомогенизировать путем нагревания до температуры выше точки кипения наивысшего анализируемого компонента.

Однофазовые (при атмосферном давлении) пробы газонасыщенных вод и жидкую фазу двухфазовых проб из сепаратора, взятые на свободном изливе, из пробоотборника или кабельного испытателя, подготавливаются и анализируются следующими способами:

- а) H_2S — вытеснением инертным газом (азотом);
- б) Rn — вытеснением воздухом или CO_2 ;
- в) CO_2 , N_2 , CH_4 , $O_2 + Ar$ — вытеснением водородом (метод прямого впрыскивания в хроматограф);
- г) титрованием из излишка реактива (например, потенциометрическим титрованием на CO_2 из избытка $NaOH$);
- д) осаждением и колориметрически (H_2S);
- е) путем выделения CO_2 с термической дегазацией и хроматографическим анализом некислых составляющих.

Все приведенные выше методы вместе с другими электрохимическими и фотоколориметрическими методами анализа воды можно реализовать в передвижной лаборатории непосредственно на объекте.

Двухфазовые пробы, существующие при повышенных давлениях, требуют либо их сепарации на две фазы и отдельного анализа, либо перевода их в автоклав для физико-химического анализа в лаборатории под давлением. Отделение фазы может быть составной частью технологии опытных откачек или эксплуатации газонасыщенных вод (поверхностной дегазации). Установление газового фактора при действии условий (3-3), (3-4) и (3-5) всегда является одной из важных операций, поскольку без него нельзя выразить первоначальный состав газов в пластовой жидкости.

4.4.2.1. Определение газового фактора в глубинных пробах

Глубинный пробоотборник объемом 0,65—2 л, снабженный вентильной приставкой-переводником (две для промывного и одна — для поршневого типа), помещенной на вибрационном столе (см. рис. 96) при непрерывном встряхивании свободно дегазируется в сосуд Мариотта (рис. 103). В виде исключения пробоотборник дегазируется при повышенной температуре, когда, например, хотя перевести преобладающую часть гомологов метана в фазу пара. С этой целью пробоотборник по всей длине нагревается в трубчатом плаще, размещенном на вибрационном столе (см. рис. 96). Нагрев не должен превышать температуры $60^\circ C$, при которой происходит разложение гидрокарбонатов.

Для определения воспроизводимости дегазации необходимо провести минимум три определения (из трех пробоотборников). Если же одновременно с дегазацией устанавливается количество воды, соответствующее выделившемуся газу (при выпуске

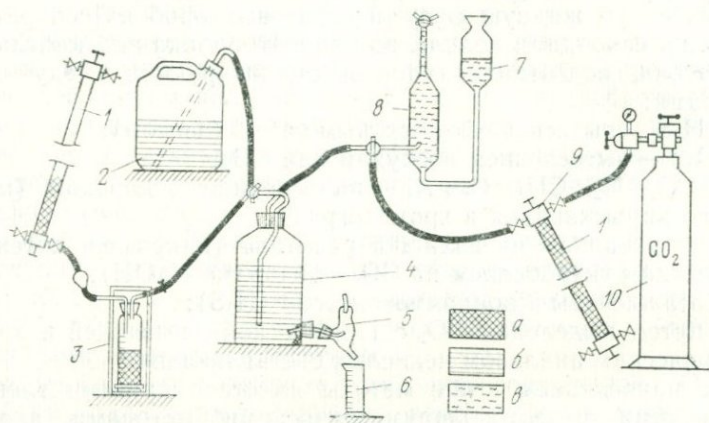


Рис. 103. Аппаратура атмосферной дегазации глубинных проб для установления газовых факторов и ориентировочного определения содержания неких кислотных компонентов в газовой фазе

a — глубинная проба воды; *b* — насыщенный раствор NaCl; *v* — 50 %-ный раствор KOH
 1 — глубинный пробоотборник; 2 — резервуар с рассолом; 3 — стеклянный калиброванный разделитель для измерения объема жидкости; 4 — бутылка Мариотта (газовая емкость); 5 — выпускная приставка; 6 — измерительный цилиндр объемом 1 и 2 л; 7 — уравнильный колба; 8 — эвдиометр; 9 — вентильная приставка пробоотборника; 10 — баллон с CO₂

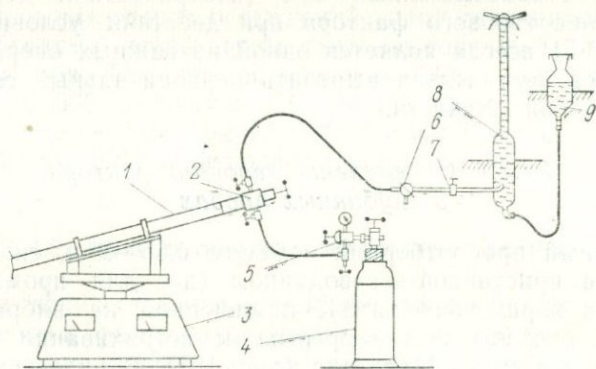


Рис. 104. Стеклянный расходный десорбер для анализа растворенных газов в воде при атмосферных условиях методом прямого впрыска

1 — глубинный пробоотборник; 2 — переводник; 3 — лабораторный механический вибратор с переменной частотой и амплитудой колебаний; 4 — баллон давления с чистым CO₂; 5 — понижающий вентиль с промежуточным понижающим микровентилем; 6 — трехходовый кран; 7 — зажим; 8 — эвдиометр; 9 — поглотительная емкость (с 50 %-ным раствором KOH)

через сепаратор, как показано на рис. 103), то обычно не удается предотвратить проникновение воздуха, даже в случае, когда идет промывка всех путей газом, например CO_2 . Поэтому для ориентировочного анализа газа более рациональна дегазация прямо в сосуд Мариотта, откуда для определения кислых и неких составяющих пробу можно вытеснить в эвидиометр, содержащий концентрированный раствор KOH [197]. Однако и этот прием не может полностью предотвратить проникновения воздуха (прежде всего через рассол).

Поэтому последующие пробоотборники дегазируют прямо в эвидиометр (рис. 104), и только тогда анализируют изолиро-

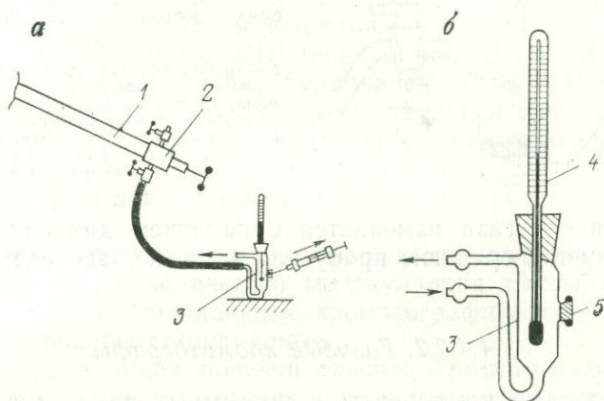


Рис. 105. Приспособления для отбора небольших проб жидкой фазы из пробоотборника с целью определения растворенных, прежде всего кислых, газов методом прямого впрыска и титрования

a — комплекс приспособлений; *б* — деталь сосуда для отбора проб;
 1 — глубинный пробоотборник; 2 — вентильная приставка; 3 — сосуд для отбора проб жидкости; 4 — термометр; 5 — горловина с пробкой от пенициллина

ванные таким образом неких составяющие. Газовый фактор и инертные газы рационально определять так, чтобы результаты для расчета первичного состава растворенных газов были сравнимы. Жидкую фазу в пробоотборнике измеряют мерным стаканом. Анализ воды выполняется после дегазации пробоотборников. Вода выпускается через сосуд (рис. 105), откуда пробы для анализа отбираются шприцем (рис. 106) или жидкая фаза без механического нарушения выпускается в «сывороточную» бутылку объемом 600 мл для определения после термической дегазации.

Глубинные пробы из кабельного испытателя анализируются в зависимости от объема последнего и содержания газа. Испытатели с объемом камеры 3 л и газом, состоящим главным образом из углеводов, анализируются на газовый фактор как

глубинные пробоотборники, показанные на рис. 103. Вместо сосуда Мариотта можно использовать сухой лабораторный газовый счетчик. Если газовая фаза состоит преимущественно из CO_2 , то количество газа может быть больше, особенно у испытателей с камерой объемом 10 л. В этом случае воду с газом можно оставить расширяться через сепаратор аппаратуры (см. рис. 79), а газ измерять газовым счетчиком. Так как состав

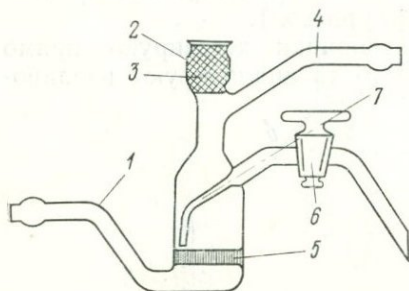


Рис. 106. Стеклянный расходомер для анализа растворенных газов в воде при атмосферных условиях методом непосредственного впрыска

1 — трубка для подвода газа-носителя; 2 — горловина; 3 — пробка из силиконовой резины; 4 — трубка для отвода газа-носителя с пробой; 5 — капиллярное сито; 6 — капиллярный кран для отвода жидкости после десорбции; 7 — ось трубки, повернутая вперед на 90°

растворенного газа изменяется с падением давления, необходимо получить среднюю пробу или же несколько раз повторить анализ.

4.4.2.2. Газовые хроматографы

Все газовые компоненты в подземных водах (за исключением H_2S), включая высшие и ненасыщенные углеводороды, можно определить методами эманационной газовой хроматографии [80, 118, 330]. В ЧССР используется ряд методов, разработанных Ю. Янаком и его сотрудниками около 20 лет тому назад. Принимая во внимание требуемую точность определения, возможности повторяемости опробования и проблему воспроизводимости определения, основные анализы газа проводятся в передвижных лабораториях с помощью хроматографов с теплопроводным детектором (TVD). Детальные анализы более сложных смесей производятся в стационарных лабораториях, чаще всего на хроматографах с пламенно-ионизационными детекторами (PID) [331, 409] или на хроматографах, комбинируемых с масс-спектрометрами.

Теплопроводные детекторы (TVD) являются неразрушающимися концентрирующими элементами, реагирующими на изменения теплопроводности стандартного газа-носителя, поступающего из колонки хроматографа и транспортирующего отдельные компоненты исследуемого газа. Тепловой замер преобразуется в сигнал напряжения порядка нескольких милливольт. Базируясь на принципе теплопроводности можно различать все вещества, теплопроводность которых в газовом состоянии отличается от теплопроводности несущего газа. Чувствительность

определений в первом приближении пропорциональна разнице теплопроводностей газа-носителя и исследуемого газа. Она увеличивается с увеличением разности температур корпуса детектора и раскаленных нитей, а также зависит от разогревающего напряжения; в определенных границах чувствительность пропорциональна третьей степени питаемого тока.

Пламенно-ионизационные детекторы (PID) являются разрушающимися элементами, реагирующими на присутствие молекул, ионизированных в кислородно-водородном пламени и помещенных в электрическое поле, пропорциональным повышением основного ионизационного тока (обычно в пикоамперах). Сила сигнала в определенном интервале прямо пропорциональна скорости поступления вещества.

Константа времени для PID меньше, чем для TVD (< 1 с). Интеграл времени по эху пропорционален общей массе хроматографированного вещества в соответствующей зоне. Интегрирование можно проводить с помощью цифровых интеграторов с самопишущим устройством фирмы «Хьюлет-Паккард» и др. Эти детекторы не дают отклика на H_2 , N_2 , O_2 , редкие газы, CO , CO_2 , H_2S и др.

Масс-спектрометры, как, например, квадрупольной системы, позволяют выявить количество молекулярной массы и структуры компонентов, покидающих хроматографическую колонку. Однако эти приборы стационарные.

В ЧССР для задач полевой газовой хроматографии было последовательно сконструировано несколько типов так называемых переносных хроматографов с TVD [258, 409, 410]. В передвижной лаборатории был использован сборный прибор, показанный на рис. 97. Прибор оборудован теплоизолированным шкафом с четырехволоконным двухкамерным полудиффузионным детектором с вольфрамовыми волокнами (30 Ом с временной константой 2—7 с), слабочувствительными к колебаниям расхода газа. Колонки расположены параллельно; газ-носитель делится на две ветви, в каждой из которых проходит через регулятор расхода, порционную камеру, хроматографическую колонку и один из путей анализируемого газа. Составной частью прибора является источник стабилизированного постоянного тока для накаливания детектора со смонтированными выравнивающими сопротивлениями. Аналогичный тип хроматографа используется для анализов газа в растворенном состоянии.

4.4.2.3. Анализ газовой фазы

В описанном выше хроматографе анализ проводится в газе-носителе — аргоне с расходом 40 мл/мин, в колонке длиной 1,2—3 м, диаметром 4 мм, заполненной активированным молекулярным ситом с зернами диаметром 0,2—0,3 мм

(изготовленными на химическом заводе им. Г. Димитрова в Братиславе) для определения He, Ne, H₂, O₂+Ar, N₂, CH₄, CO, возможно C₂H₄.

Определение аргона проводится на втором хроматографе в газе-носителе — водороде на колонке с молекулярным ситом (длиной 0,4—1,6 м) с расходом 20 мл/мин, причем на предшествующей колонке с палладиевым катализатором кислород сжигается до воды.

Границы чувствительности устанавливаются в зависимости от условий анализа. По Я. Теплому [409], можно достичь следующих границ чувствительности при анализе с впрыском 0,5 мл пробы газа:

для гелия	$\geq 0,0007$ об. %
„ водорода	$\geq 0,0005$ об. %
„ кислорода	$\geq 0,007$ об. %
„ азота	$\geq 0,03$ об. %
„ метана	$\geq 0,02$ об. %

При анализе с впрыском 1 мл пробы газа:

для аргона	$\geq 0,03$ об. %
„ CO ₂	$\geq 0,01$ об. %

Средняя относительная ошибка из трех повторных определений не превышает $\pm 10\%$. Для аргона и CO₂ с возрастанием концентрации ошибка снижается до $\pm 5\%$.

Если проведено предварительное отделение CO₂ (H₂S) при отборе пробы газа на оборудовании (см. рис. 86), а также концентрирование не кислых компонентов, то пробы можно анализировать с указанной выше чувствительностью и точностью. Из 5—10 мл не кислых компонентов можно выполнить необходимые 3—5 анализов, и путем пересчета найденных молярных долей на первоначальный объем газа для смесей He, H₂, O₂ в газе с содержанием 95—99 об. % CO₂ можно достичь чувствительности, большей 10^{-6} об. %, а для остальных компонентов 10^{-5} — 10^{-4} об. %. При этом относительная точность определения этих составляющих выше на половину—четверть порядка (около $0,5$ — $0,25 \cdot 10^{-6}$ об. % и т. п.). Эти концентрации не имеют значения при гидравлических расчетах, однако особенно важны при определении генезиса газов в подземных водах.

Сероводород в газовой фазе хроматографически не определяется. Концентрации его до 10 мл/л с достаточной точностью устанавливаются детекторной трубкой, либо определенный объем газа поглощается окисленным раствором Cd(CH₃COO)₂ в так называемой банке Шоу и определяется дополнительно в лаборатории иодометрическим методом.

Если газовая фаза содержит преимущественно углеводороды (из вод месторождений нефтяных районов, из загрязненных вод и т. п.) и CO_2 содержится в малых концентрациях, то анализ проводится на хроматографе с PID, типа Chrom-V, Packard и т. п. Разделение проводят на колонке, наполненной Porapak Q или Sinachrom ES с газом-носителем — азотом при температуре порционной камеры 100°C [409]. Углеводороды выходят из колонны в последовательности: метан, этан, пропан, изобутан, *n*-бутан и т. д.

Достижимые границы чувствительности для: CH_4 10^{-4} об.%, этана 10^{-3} об.%, пропана+бутана $5 \cdot 10^{-4}$ об.%. Методикой определения этих газовых веществ подробно занимались Я. Теплым [409, 410], А. Левит [286] и др.

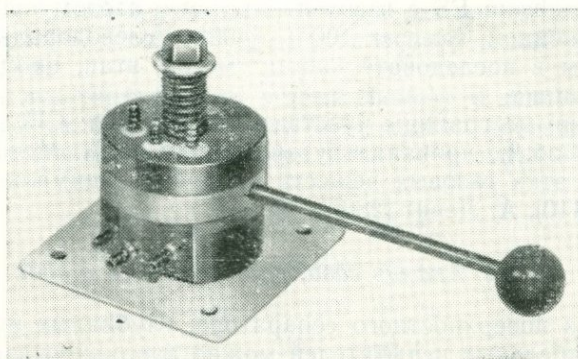
4.4.2.4. Анализ газа, растворенного в воде

Воду из поверхностного сепаратора, глубинных пробоотборников и кабельных испытателей можно анализировать как хроматографически (выделением газовых компонентов из жидкости с применением соответствующей техники), так и электрохимическими и химическими методами. Подавляющая часть этих анализов проводится как составная часть комплексного анализа, т. е. включая газовую фазу. Предпочтение отдается таким методам, точность которых сравнима с точностью анализов газовой фазы. Полевая передвижная лаборатория поэтому для этих целей должна быть оборудована двумя хроматографами с TVD. При подсоединении смесителя, показанного на рис. 106, или дозатора со смесителем (рис. 107) можно на хроматографической колонке диаметром 4 мм, длиной 0,9 м с наполнителем Porapak Q в несущем газе-водороде определять растворенный CO_2 и смесь $\text{O}_2 + \text{Ar}$, N_2 , CH_4 . Перед колонкой необходимо поставить осушительную колонку длиной 0,5 м с индикаторным силикагелем.

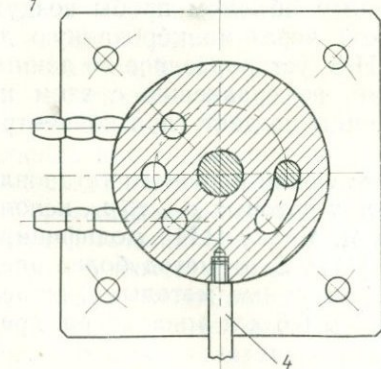
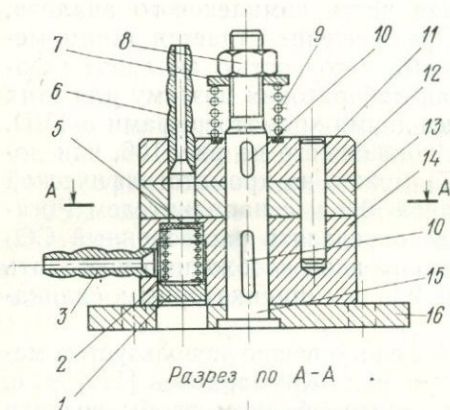
Для анализа H_2S в жидкой фазе успешно используется метод, предложенный Я. Конопачем и А. Крамарковой [172], т. е. метод смешения H_2S с определенным объемом пробы воздуха (использовался, как правило, азот) через калиброванную детекторную трубочку. Содержание H_2S , установленное по данным точных лабораторных определений, по сравнению с этим полевым методом существенной разницы не дает (при концентрациях до 1 мг H_2S на 1 л воды).

Для тонких геохимических определений и точного установления O_2 , углеводородов или для вод, у которых $p_{\text{нас}} \leq p_a$, используется термическая дегазация по Я. Янаку [114], модифицированная и упрощенная Я. Теплым [411]. Этот метод более предпочтителен, чем различные термовакуумные методы. Для него используются бутылки общим объемом 0,6 л и аппаратура, предложенная Я. Теплым (рис. 108).

Количественное определение малых концентраций радона в растворе (из поверхностных и глубинных проб воды, с возможным присутствием CO_2) можно проводить на деэманационной аппаратуре путем противоточной термовакuumной дегаза-



ции радона окисью углерода [188, 198]. Смешанные газовые компоненты, включая радон, перед поступлением в осушительную колонку направляются в адсорбер с KOH , поглощающий CO_2 . Здесь



имеется в виду более сложное подобие термической дегазации Янака с использованием CO_2 в качестве смешительного агента, причем ионизационная камера измерительного прибора служит в качестве всасывающего

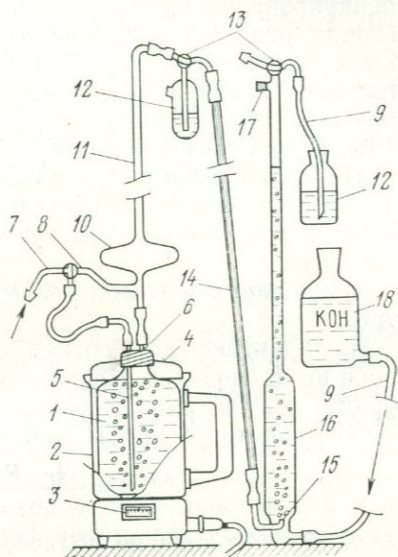
Рис. 107. Полуавтоматический дисковый дозатор жидкости, скомбинированный с десорбером прямого вырсака (фото М. Будик)

1 — крышка камеры десорбера; 2 — пружина сита; 3 — подведение газа-носителя; 4 — ручка управления; 5 — пористая прокладка; 6 — выпуск газа-носителя с пробой; 7 — опорное кольцо пружины; 8 — гайка; 9 — тугая пружина; 10 — шпильки; 11 — штифт; 12 — верхний неподвижный диск, шлифованный снизу; 13 — средний поворотный диск, шлифованный с обеих сторон; 14 — нижний неподвижный диск, шлифованный сверху; 15 — неподвижная ось; 16 — плита основания

элемента оборудования. Содержание CO_2 любой концентрации, а также других газов до общего объема 300 мл не играет роли. Разрежение в приборе выравнивается воздухом, засасываемым через смесительную колбу с водяной промывкой.

Рис. 108. Аппаратура для термической дегазации методом Янака с модификацией Я. Теплового и дополнениями автора

1 — пробоборборник (см. рис. 74); 2 — нагревательный сосуд с регулируемым подогревом (водяная баня); 3 — регулятор электрического подогрева; 4 — кожух нагревательного сосуда; 5 — длинная игла для инъекций; 6 — короткая игла для инъекций; 7 — подводка чистого CO_2 ; 8 — трехходовой кран; 9 — резиновая трубка; 10 — расширительная колба; 11 — возвратный отвод; 12 — контрольные сосуды; 13 — капиллярные краны; 14 — стеклянный капилляр; 15 — стеклянная трубка; 16 — газовая бюретка (эвдиометр); 17 — горлышко с пробкой из силиконовой резины; 18 — компенсационная бутылка с нижним тубусом, заполненная 50%-ным раствором КОН



4.4.3. Изотопные анализы

Для газов, растворенных в воде, чаще всего проводятся изотопные исследования отношений $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ в CO_2 и HCO_3^- или CO_3^{2-} . Для газонасыщенных вод, принимая во внимание значительную подвижность системы $\text{CO}_2\text{—H}_2\text{O}$ и высокую точность масс-спектрометрии, получили признание методы, основанные на отделении CO_2 от газа с помощью вымораживания [36, 39]. Для надежного определения изотопного состава необходимо $\delta^{13}\text{C}$ замерять в воднорастворенной и газообразной фазах при одновременном определении газового фактора. В водной фазе содержание HCO_3^- и свободного CO_2 определяется на месте с помощью осаждения концентрированным раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и BaCl_2 . Возникающий в результате BaCO_3 затем обычным способом переводится в CO_2 .

Газообразный CO_2 улавливается с помощью V-образных трубок, перекрытых краниками, или осаждается в специальных расходных емкостях (промытых газом) путем впрыскивания осаждающего раствора шприцем. Из V-образной трубки CO_2 можно замерить прямо на спектрографе, а BaCO_3 необходимо перевести в CO_2 [403]. Данные таких определений затем сопоставляются с изотопными отношениями в природных карбонатах.

При сравнении с содержаниями изотопов в карбонатах для разложения CO_3^{2-} используется фосфорная кислота [402]. Для препарирования проб природных углеводородов и органических веществ используется аппаратура, предложенная Гейслером и Маасе, усовершенствованная В. Прохазковой [364]. Усовершенствование заключается в расширении аппаратуры за счет дозирующей части и в переделке частей сжигания и вакуумной камеры. Изоляция проводится в три этапа:

а) удаление природного CO_2 (его концентрация и изотопный состав устанавливаются отдельно);

б) сжигание природных углеводородов до CO_2 в потоке кислорода;

в) изоляция и очистка CO_2 в вакууме при низких температурах.

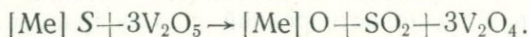
На практике абсолютное соотношение изотопов в данной пробе не проводится. Число стабильных изотопов в исследуемой порции обычно характеризуется удельным отклонением δ от состава некоторой пробы, принимаемой за стандарт,

$$\delta = \frac{R - R_s}{R_s} \cdot 10^3, \text{ ‰} \quad (4-7)$$

где R, R_s — отношение количества тяжелого изотопа к легкому в исследуемой и стандартной пробах.

Так, например, для углерода проба сравнивается со стандартной в известном соотношении $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$. Чаще всего используемым стандартом является CO_2 , полученный в результате воздействия фосфорной кислоты на порошок белемнит, в котором величина $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ равна 88,99 [38]. Сравнение затем производится по уравнению (4-7).

При изотопном анализе H_2S или смеси H_2S и H^- с SO_4^{2-} газообразный H_2S переводится в сульфид, который затем окисляется V_2O_5 при температуре 1000°C до двуокиси серы согласно уравнению



Так же, как и для CO_2 , непосредственное изотопное соотношение $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ в данной пробе не устанавливается, обычно дается значение разности частоты данного изотопа в пробе и в стандарте, которая согласно уравнению (4-7) также выражается в промиллях.

Международным стандартом для изотопа серы является сера, содержащаяся в триолите метеорита из Каньон Диабло в США, где значение $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$, равное 22,22, было принято за нулевое. В лабораториях Центрального геологического института в Праге В. Шмейкалом [402] используется стандарт SO_2 , полученный при окислении терротина из Старого Ранека. Последний эталонирован в качестве стандарта Международным атомным агентством в Вене.

Способом, подобным определению изотопов углерода в CO_2 , установлено соотношение ^{16}O и ^{18}O в CO_2 . Используемым международным стандартом для $\delta^{18}\text{O}$ является так называемый SMOW (средняя морская вода), для смеси ^{13}C и $\delta^{18}\text{O}$ — PDB-1 Standart [402].

Определение радиоактивных изотопов, особенно типа Т и углерода ^{14}C , приведено в разделе 6.4.7. Активность проб устанавливается в пропорциональном или сцинтилляционном счетчике с электронной измерительной и регистрирующей аппаратурой. Подробнее методика изотопных анализов описана в работах [74, 402].

4.4.4. Физические анализы системы «газ—вода»

Как известно, давление насыщения и связанная с ним точка эвазии являются наиболее важной величиной для системы «газ—вода», учитываемой как при разведке подземных вод, так и в процессе эксплуатации месторождений. Его определение вместе с установлением других связанных с ним показателей является составной частью всех разведочных и исследовательских работ. Физические анализы проб природных вод, взятых под давлением, в отличие от проб нефти или углеводородных газов, применяются на практике очень редко. Систему «газ—вода» лучше всего исследовать с достаточной точностью на простых двух- или трехкомпонентных смесях, искусственно подготовленных в лаборатории, и результаты обобщить для природных условий. Такие экспериментальные исследования уже были проведены в пределах реально существующих границ давлений, температур и составов газов [180, 328]. Поэтому в настоящее время внимание сосредоточено на системах при температурах и давлениях, близких к критическим значениям для воды или ее смеси с CO_2 и т. п. Особый интерес представляют работы, в которых система изучается во взаимосвязи с конкретными геологическими условиями, с учетом присутствия третьей (твердой) фазы.

Поскольку нередко требуется определение давления насыщения лабораторными методами, эти исследования должны быть выполнены в соответствии с законами моделирования процесса дифференцированной дегазации путем установления сжимаемости системы в одно- и двухфазовом состоянии, вязкости реальных смесей при повышенных давлении и температуре, коэффициентов адиабатического и изохорического расширения, диффузии газа под давлением и т. д. Точное определение давления насыщения требует экспериментального оборудования, p — V — T аппаратуры, позволяющей достижения равновесия с термодинамически определенным уровнем разделения фаз (см. раздел 2.4.3). Для этих целей можно использовать

глубинные либо рекомбинированные пробы, приготовленные в лаборатории на основе состава разделенных фаз.

В настоящее время применяются следующие автоклавы:

а) объемом 1—2 л с изменяющимся с помощью ручного пресса объемом, погруженные в термостатическую ванну (перемешивание в автоклаве обеспечивается ее покачиванием в ванне), для температур до 150 °С и давлений до 70 МПа [375, 229];

б) объемом 1—2 л с термостатической электрической оболочкой со статическим сохранением равновесия или с внутренним смесителем, для температур до 300—500 °С и более, давлений до 100 МПа [229];

в) объемом 0,3—1 л с передвижным поршнем, управляемым гидравлически или механически, с перемешиванием, обеспечиваемым циркулярным насосом или колебательными движениями, с жидкой ванной, для температур до 300 °С и давлений до 120 МПа [184, 190, 195, 229].

В ЧССР используется также оборудование, предложенное автором, для температур 275 °С и давлений до 120 МПа, которое применимо при измерениях в интервале объемов от 15 до 315 мл. Изменяющийся дифференцированный объем составляет 300 мл, шаг 0,01 мл.

Большинство аппаратуры было сконструировано для измерений нефти (объемным методом — зависимость $p-V$). Эта аппаратура для воды и неполярных газовых компонентов с малой растворимостью (особенно H_2S и CO_2) недостаточно точна.

Поэтому для изучения условий дегазации в изотермических условиях автоклавам было придано специальное оборудование, позволяющее выявлять возникновение первых пузырьков газовой фазы. Для этих целей было испытано ультразвуковое, теплопроводное и оптическое оборудование; в последнем использованы различные варианты освещения пузырьков в камере давления малого объема, размещаемой на столике микроскопа.

Автоклавам по необходимости придается другое оборудование, среди которого особенно следует выделить нагнетательный вискозиметр для установления вязкости однофазовых жидкостей (в каждом интервале определения).

Лабораторные методы измерения точки эвазин, однако, не могут полностью заменить непосредственное наблюдение в скважине, поскольку точка эвазин является функцией не только состояния и концентрации газов, но зависит также от условий движения раствора (см. разделы 2.4.4 и 3.4.2).

5. ЭКСПЛУАТАЦИЯ ГАЗОНАСЫЩЕННЫХ ВОД

5.1. ЭКСПЛУАТАЦИЯ САМОИЗЛИВОМ

Эксплуатация самоизливом является наиболее экономичным и естественным способом отбора газонасыщенных подземных вод. Самоизлив воды через устье объекта (проявления, источника, колодца, скважины) может по существу произойти под влиянием одного из трех приведенных ниже факторов, которые, как правило, не исключают друг друга, а выгодно комбинируются: а) напорного излива; б) излива, вызванного разностью температур (термолифт); в) излива, вызванного эвазией.

5.1.1. Напорный излив

Излив может возникнуть в том случае, когда пьезометрический (статический) уровень воды в скважине устанавливается над устьем объекта. Этот факт можно выразить обычным уравнением для установившегося режима фильтрации:

$$Q \leq 1,0197 q \bar{\rho} \Delta p, \quad (5-1)$$

где Q — дебит излива на устье скважины, м³/с; q — удельный дебит, м²/с; Δp — снижение давления, МПа; $\bar{\rho}$ — средняя плотность жидкости в интервале снижения, кг/дм³.

При течении однофазовой жидкости через трубопровод (скважину и т. п.) возникают потери давления (гидравлические сопротивления) Δp_z . В прямых трубах возникают потери, вызванные прежде всего трением Δp_λ . Местными сопротивлениями (изменением направления, разделением, соединением течений жидкости, обтеканием препятствий, уменьшением живого сечения) создаются потери Δp_ζ .

Потери давления можно определить с помощью обычных формул [314], действительных для ламинарного и турбулентного течений:

$$\Delta p_z = \Delta p_\lambda + \Delta p_\zeta, \text{ Па.} \quad (5-2)$$

Для вертикальных и наклонных труб действует отношение

$$p_z = \frac{L}{d} \frac{\omega^2}{2g} \gamma = \frac{0,811\lambda L Q^2 \bar{\rho}}{d^5} = \frac{0,811\lambda L M^2}{d^5 \bar{\rho}}, \text{ Па,} \quad (5-3)$$

откуда

$$h_z = \frac{\Delta p_z}{\gamma} = \lambda \frac{L}{d} \frac{\omega^2}{2g} = \frac{0,0826\lambda L Q^2}{d^5} = \frac{0,0826\lambda L M^2}{d^5 \gamma^2}, \text{ м,} \quad (5-4)$$

где Q — объемный расход, $\text{м}^3/\text{с}$; M — весовой расход, $\text{кг}/\text{с}$; λ — коэффициент гидравлического трения в трубах круглого сечения; h_z — гидравлические потери, м ; γ , ρ — плотность и средняя плотность жидкости, $\text{кг}/\text{м}^3$.

При обычных скоростях течения нет необходимости рассматривать влияние абсолютных высотных отметок. При изменении диаметра труб может проявиться влияние динамического давления $p_d = \frac{w^2}{2g} \gamma$ как местное сопротивление с коэффициентом $\zeta = 1$.

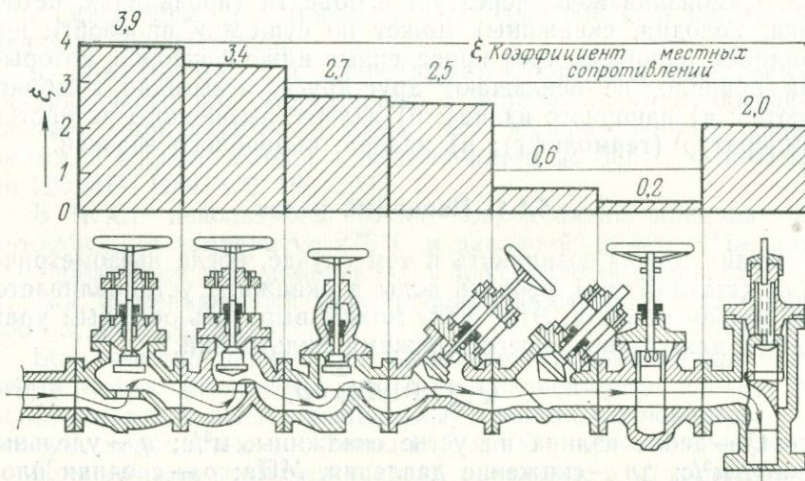


Рис. 109. Коэффициенты местных сопротивлений для арматуры разного типа

Общая длина трубопровода L является суммой длин прямых труб $\sum l$ и длин местных сопротивлений $\sum l_\zeta$, т. е. длин прямых труб с такими потерями, как при местном сопротивлении:

$$L = \sum l + \sum l_\zeta = \sum l + \sum \zeta \frac{d}{\lambda}. \quad (5-5)$$

Длина местного сопротивления выводится из уравнения

$$\Delta p_\zeta = \zeta \frac{w^2}{2g} \gamma = \lambda \frac{l_\zeta w^2}{d 2g}; \quad (5-6)$$

$$l_\zeta = \zeta \frac{d}{\lambda}.$$

Значения коэффициента местного сопротивления ζ для разного типа арматуры одинакового сечения (конкретно $J_s 0,05$ м) показаны на рис. 109 [117]. Коэффициент ζ возрастает с увеличением сечения. Значения ζ для различных типов местных сопротивлений в зависимости от J_s приведены в работе [314].

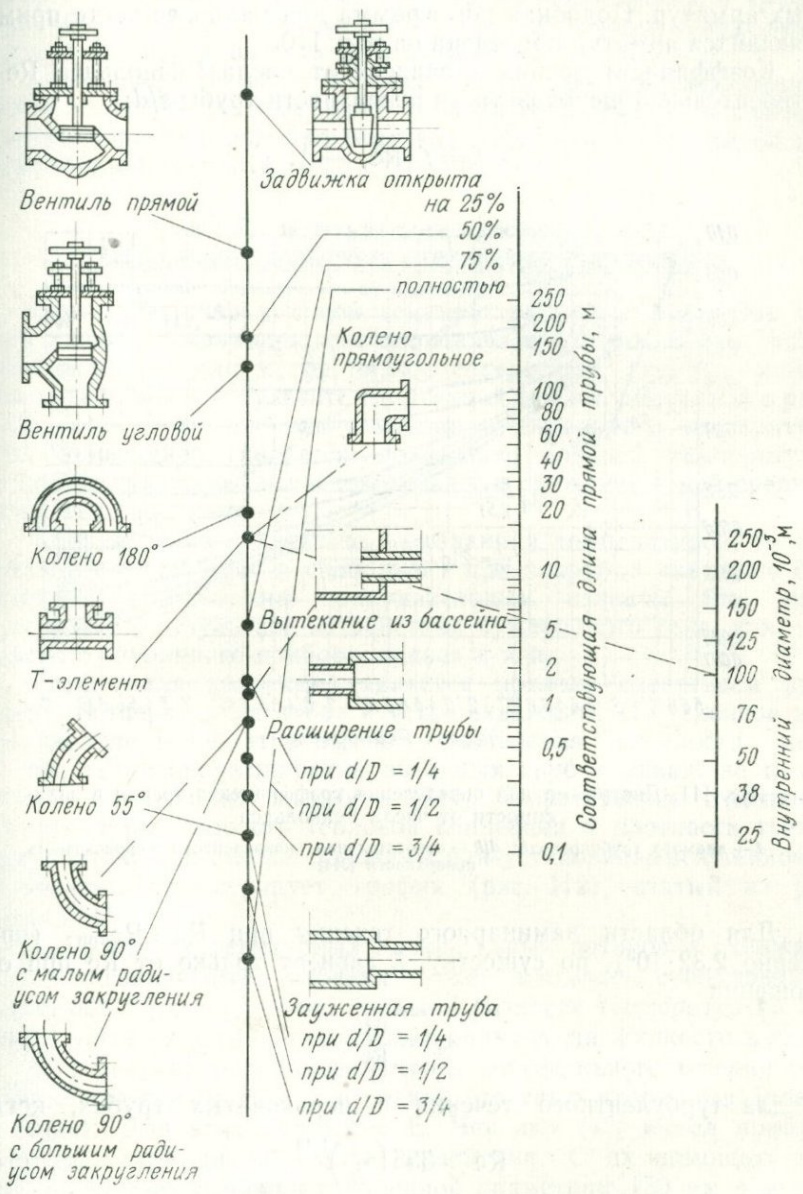


Рис. 110. Номограмма для определения равноценных длин для разного типа арматур

Для практического использования была подготовлена номограмма определения длин l_{ξ} для разных типов запорных и трубных арматур. Подобная номограмма для наиболее часто применяющихся арматур приведена на рис. 110.

Коэффициент трения λ зависит от числа Рейнольдса Re и относительной шероховатости поверхности трубы ϵ/d :

$$\lambda = f\left(Re, \frac{\epsilon}{d}\right).$$

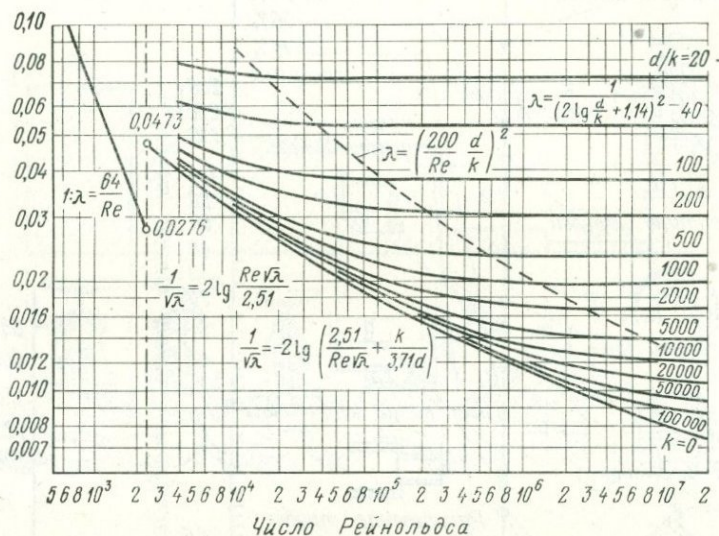


Рис. 111. Диаграмма для определения коэффициента трения в зависимости от числа Рейнольдса

d — диаметр трубопровода; d/k — относительная эквивалентная шероховатость поверхности [314]

Для области ламинарного течения при $Re \leq Re_{\text{крит}}$ (примерно $2,32 \cdot 10^3$), по существу, λ зависит только от Re при отношении

$$\lambda_L = \frac{64}{Re}, \quad (5-7)$$

а для турбулентного течения в шероховатых трубах, когда

$$Re > 555 \left(\frac{d}{k}\right)^{1,13}, \quad (5-8)$$

только от относительной шероховатости

$$\lambda_{TT} = f\left(\frac{d}{k}\right),$$

как это видно и на диаграмме (рис. 111). По этой диаграмме можно определить зависимость коэффициента трения в трубах круглого сечения от числа Рейнольдса и относительную эквивалентную шероховатость труб (d/k) [314].

При отборе воды из объекта (например, при опробовании воды во время откачки через трубопровод) можно подсчитать потери давления, подобно тому как при работе в разводной водопроводной сети [314].

5.1.2. Эксплуатация самоизливом, вызванным разностью температур (термолифт)

При достаточно высокой температуре может произойти излив воды из скважины, где первоначально уровень был ниже поверхности земли и где низкое содержание газа не может вызвать излив в результате спонтанной эвазии, описанной в разделе 5.1.3. Условием для самоизлива, вызванного температурной конвекцией, является повышение средней температуры в столбе скважины, а следовательно, и снижение в ней средней плотности жидкости.

Конвекция в скважине, вызванная температурой, может быть спонтанной (т. е. свободной) при закрытой скважине без излива или вызвана принудительным изливом (см. раздел 5.1.1) в результате воздействия чужеродного тела, как, например, глубинного прибора, насоса и т. п.

Спонтанная конвекция является прямым следствием разности температур на забое и устье скважины. Постепенное выравнивание температур вызывает изменения плотности жидкости, тепловое расширение обсадных труб в скважине и местную циркуляцию жидкости [244]. Теоретические изменения температуры, скорость тепловой конвекции и плотности теплового потока q в стволе скважины при установившейся тепловой конвекции иллюстрирует график (рис. 112), взятый из работы [337].

Скорость температурных конвективных потоков в скважине при благоприятных условиях может достигать существенных значений. При достаточно большой разности температур на забое и устье скважины происходит циркуляция жидкости в скважине в результате установившегося конвективного течения тепловых потоков жидкости с разной степенью нагретости (вверх и вниз). Для этих процессов Е. Чекалюк [42] вывел приближенные термодинамические уравнения. С их помощью для обычного типа скважин с колонной диаметром 150 мм и водой стандартных свойств он рассчитал значение расхода в поднимающемся потоке, которое равно $8,15 \cdot 10^{-5}$ м³/с, и местную разность температур ΔT поднимающегося потока, равную 0,02 К. При этих условиях была определена средняя скорость

поднимающегося потока, равная примерно $1,04 \cdot 10^{-2}$ м/с, т. е. приблизительно 900 м/сут.

На эффективность термолифта и эксплуатацию самоизливом вообще влияют потери тепла в скважине. Вопросами изменений температур в эксплуатирующейся скважине занимались многие исследователи [43, 144, 244].

При анализе потерь тепла в скважине необходимо установить скорость выравнивания температур вдоль ствола скважины и среднюю скорость течения в ней жидкостей. С помощью обычных выражений для температурного баланса в скважине (для значений тепла, переносимого протекающей жидкостью) можно установить разность тепловой мощности воды

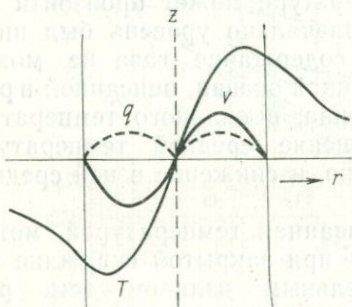


Рис. 112. Изменение температуры T в скважине в зависимости от скорости v конвективного течения, плотности теплового потока q и радиуса скважины r [337]

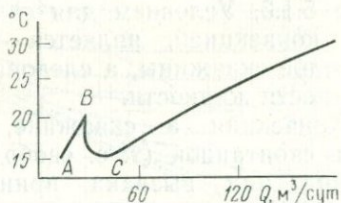


Рис. 113. Изменение температур на устье эксплуатационной (нефтяной) скважины в зависимости от дебита Q [324]

в прифилтровой части и на устье скважины. Это тепло расходуется на нагревание окружающей породы, а частично на собственное течение жидкости.

Если пренебречь разностью вязкости, теплопроводности и плотности, то потери тепла на устье можно проанализировать графически на основе работ некоторых авторов для нефтяных скважин [43, 324]. Расход нефти в большинстве случаев регулируется на скважинах с помощью специальных вставленных штуцеров диаметром 0,04—0,07 м, а в первую фазу добычи — с помощью интенсивного поступления природного газа, прежде всего метана. Газ выделяется либо прямо из фильтровой части скважины, либо (на более поздней стадии вскрытия и разработки) — из пород разреза. Для нефти так же, как и для воды, действительны отношения (3-3), (3-4) и (3-5), описанные в разделе 3.1.2, при условии существования газовой шапки на месторождении нефти. При движении по стволу скважины смесь «газ—нефть» подвергается температурным изменениям, подобно рассмотренным выше.

На рис. 113 показаны изменения температур в эксплуати-

рующей нефтяной скважине и на ее устье при разном объеме расходе нефти, замеренном на поверхности. Из наблюдений А. Намиота [324] и анализа температурных условий на некоторых месторождениях следует, что лиминарное течение сопровождается постоянной, относительно малой величиной теплоотдачи. С увеличением расхода Q температура флюида t растет (см. рис. 113, отрезок AB). Однако при дальнейшем увеличении расхода и переходе к турбулентному течению коэффициент теплоотдачи резко возрастает, а потери тепла увеличиваются, в результате чего значительно падает температура жидкости (см. рис. 113, отрезок BC).

После этого падения дальнейший рост Q сопровождается уже непрерывным увеличением температуры.

При добыче газонасыщенных гипертермальных вод целесообразно улучшать температурные технические параметры скважины путем более совершенной изоляции затрубного пространства с помощью цементов, имеющих высокие термоизоляционные свойства, а также путем использования эксплуатационных колонн, затрубное пространство которых выполнено термоизолирующим заполнителем (масла, газы). Этим специальным вопросам посвящена работа [244].

Для практики большое значение имеет процесс возрастания самоизлива со временем. Он определяется точным дифференцированным анализом распределения температур в столбе жидкости в скважине (рис. 114). Приближенное математическое описание этого процесса сделал Е. Чекалюк [42]. Его расчеты свидетельствуют о том, что для скважин с высокими дебитами (обычно $> 10^{-2}$ м³/с) средняя температура воды в столбе устанавливается за короткое время (порядка 10^2 с). В скважинах с низкими дебитами (менее 10^{-3} м³/с) процесс выравнивания температуры при откачке может продолжаться долго (месяцы и годы).

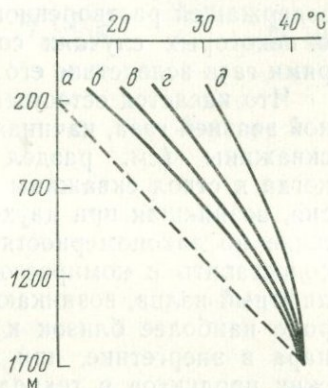


Рис. 114. Зависимость температуры в скважине от глубины и дебита [324]

a — остановленная (неэксплуатирующаяся) скважина; скважина с дебитом (м³/сут): b — 12; v — 60; $г$ — 96; $д$ — 192

5.1.3. Эксплуатация самоизливом, вызванным эвазией газов (газлифт)

Воды с повышенным содержанием спонтанной газовой составляющей, отвечающие условиям неравенств (3-3), (3-4), (3-5) в разделе 3.1.2, можно при определенных условиях отбирать самоизливом, вызванным естественной эвазией газов.

5.1.3.1. Механизм добычи природного газа с помощью эвазии

Отбор подземной воды с помощью природного газа, т. е. его эвазии из столба жидкости в скважине, часто сравнивался с эрлифтом. Однако между этими процессами есть существенная разница. При компрессорной добыче (см. раздел 5.2.2) в скважину нагнетается постоянное количество воздуха при определенном давлении, который только расширяется и в результате снижения плотности смеси возникает излив через устье скважины. При достаточно высоком давлении и воде, почти не содержащей растворенного газа ($p_{\text{нас}} < p_a$), этот процесс может в некоторых случаях сопровождаться незначительными потерями газа вследствие его растворения в жидкости.

Что касается естественного газлифта, то он вызван постоянной эвазией газа, начиная от критической точки эвазии в стволе скважины (см. раздел 2.4.4) до ее устья. Лишь в случаях, когда в ствол скважины поступает богатая газовойодяная эмульсия, возникшая при двухфазовом притоке, этот процесс в скважине по закономерностям движения флюида можно частично сопоставить с компрессорной добычей [16]. Естественный газлифтный излив, возникающий в стволе скважины, по своей природе наиболее близок к процессам формирования перегретого пара в энергетике, при дистилляции и ректификации химических продуктов в технологических колоннах и т. п. Пузырьки пара в таких процессах возникают при изменении состояния исходной однофазовой жидкости (при изменении температуры, давления), подобно тому как возникает газовая фаза при эвазии из подземной воды [254, 275].

На скважинах и колодцах с водой в состоянии однофазового раствора, характеризующихся установившимся уровнем ниже устья скважины и со стационарным тепловым полем, без выраженного восходящего движения (например, конвекции) естественный самоизлив возникает очень редко. Диффузия газов через воду без содействия геотермальной конвекции (см. раздел 5.1.2) и утечки одиночных пузырьков, образующихся на стенках обсадных труб в скважине, как правило, недостаточна для образования двухфазового состояния такого значения, которое при расширении столба жидкости (смеси) создает излив.

Однако самоизлив может начаться при разовом спуске небольшого измерительного прибора, бурового инструмента и т. п. При этом, с одной стороны, происходит отрыв пузырьков, прилипших к стенкам скважины, а с другой — нарушение метастабильного состояния пересыщения в результате местной турбуленции (см. раздел 2.4.4), начиная от устья объекта и кончая уровнем точки эвазии. Исходное давление на забое скважины выражается уравнением

$$p_{\text{ст}} = \rho_l g H_{\text{ст}} + p_a, \quad (5-9)$$

где ρ_t — плотность воды в скважине при средней температуре $t^\circ\text{C}$; p_a — атмосферное давление; $H_{\text{ст}}$ — пьезометрический (статический) уровень в скважине, отсчитываемый от фильтра.

При разовом механическом воздействии и вызванной этим спонтанной дегазацией происходит резкое снижение плотности в части столба жидкости в результате образования двухфазовой смеси. Если при этом смесь воды и газа поднимается к устью скважины H_y , то соответствующее этому давлению в слое в месте притока можно характеризовать следующим приближенным уравнением

$$p'_{\text{ст}} = \rho_t g H_э + \bar{\rho}_{\text{см}} g (H_y - H_э) + p_a, \quad (5-10)$$

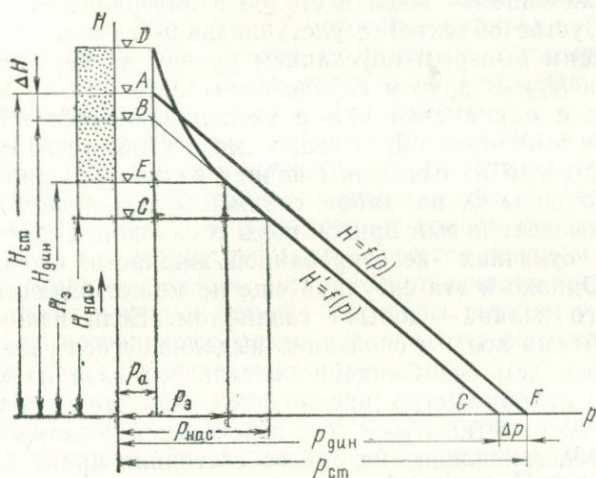


Рис. 115. График функции $H=f(p)$ в статических и динамических условиях для газонасыщенной воды

где $H_э$ — мгновенный уровень точки эвазии над местом притока; $\rho_{\text{см}}$ — средняя плотность двухфазовой жидкости (смеси) над точкой эвазии*. Отсюда $p_{\text{ст}} \approx p_{\text{ст}}$ в равновесном состоянии, если смесь воды и газа поднимается максимально до устья скважины, или $p_{\text{ст}} < p_{\text{ст}}$, если вода изливается через устье в количестве Q .

Поскольку и при разовой эвазии, т. е. при «статических условиях», существует влияние давления на размер и количество пузырьков в столбе воды, то кривая распределения давления в скважине над точкой эвазии будет выражена гиперболой (рис. 115). После разового выделения и удаления из воды газа уровень в скважине снова упадет до исходного положения $H_{\text{ст}}$.

* Для упрощения в уравнениях (5-9) и (5-10) не введен коэффициент пересчета абсолютной отметки и давления.

Во всех рассматриваемых случаях, по существу, допускается постоянная температура (на неглубоких объектах) или линейное изменение температуры в скважине. При этом на графике функции $H_{ст} = f(p)_T$ будет соответствовать прямая AF (см. рис. 115). Динамический уровень негазированной жидкости при откачке насосом с понижением ΔH тогда отвечал бы точке B (с заменой $H_{ст} = H$ на H'), а на графике ему соответствовала бы прямая BG , сдвинутая по оси давлений на разность Δp (депрессию), отвечающую приблизительно понижению ΔH .

При разовой спонтанной дегазации (эвазии), вызванной механическим вмешательством, могут наблюдаться следующие явления. Вызванная спонтанная эвазия может либо ограничиться «кипением» воды в столбе в интервале от $H_{ст}$ до H_y (включая устье объекта) с улетучиванием газа в атмосферу и последующим быстрым опусканием уровня до первоначального положения $H_{ст}$. В другом случае спонтанная эвазия будет продолжаться с одинаковой или с увеличивающейся интенсивностью и при этом произойдет излив смеси через устье скважины. В момент, когда из скважины начнет изливаться определенное количество воды Q , на забое скважины возникнет депрессия $\Delta p'$. Она вызовет новый приток воды в скважину, подобно тому как при откачках негазированной жидкости. Очевидно, что $\Delta p' < \Delta p$. Однако и эта ситуация еще не может означать начала постоянного излива — добычи газлифтом. Если излив определенного объема воды и спонтанно выделившегося газа произойдет быстрее, чем освобождение остального газа из пластовой воды, то излив быстро прекратится. При этом уровень воды опустится до отметки $H_{дин} < H_{ст}$, отвечающей созданной депрессии $\Delta p'$. Восстановление исходного состояния произойдет в результате притока воды из пласта и стабилизации $H_{ст}$. Поскольку в скважине останется частично дегазированная вода, то в результате этого фактический уровень будет $H'_э < H_э$.

Помимо сказанного, описанный процесс зависит от суммарного содержания газа в воде и исходного положения $H_{ст}$, а также от способа вызванной эвазии (прежде всего от количества газовых пузырьков и характера их истечения). Опытным путем было установлено, что для возникновения постоянного излива требуется рассеянный характер истечения пузырьков (размером от долей до единиц миллиметров) на большей части пути движения газовой эмульсии. При повышении диаметра отдельных пузырьков до 1—2 мм возрастает их относительная скорость по отношению к жидкости на 0,3—0,4 м/с при условии, что пузырьки сохраняют шаровидную форму. При дальнейшем росте диаметра пузырьков (до 5—6 мм) их скорость снижается, поскольку пузырьки деформируются до эллипсоидов вращения с короткой осью, направленной вдоль потока. Одновременно с этим жидкость начинает оказывать большее сопро-

тивление, и пузырек испытывает комбинированное перемещение, при котором стремится повернуться длинной осью вдоль направления движения и вернуться к шаровидной форме. В этой фазе происходит столкновение отдельных пузырьков, соединение их поверхностных мембран и объединение в пузырьки больших размеров. Слившиеся пузырьки приобретают большую скорость и образуют ротационные полукруглые формы, до шаровидных куполов. Образуются втянутые формы, так называемые пузыри Тейлора [87]. При последующем росте скорости течения газа спонтанный газ занимает все сечения трубы, и в этом случае возникает поршневое течение. Оно характеризуется пузырьками в форме стрелы, которые окружены тонкими цилиндрами жидкости, перемежаемыми поршнями жидкости, в которых равномерно рассеяны пузырьки (рис. 116). При непрерывно возрастающей скорости газа пузырьки вытягиваются, сокращается длина поршня из жидкости, пузырьки взаимно влияют друг на друга и соединяются.

Вследствие нарушения поршневого течения в результате возрастания скорости газа возникает турбулентное пенное течение. Дальнейшее возрастание скорости может привести к отделению волнистого слоя жидкости от стенок скважины и течению потока по центру трубы, что является началом так называемого туманного течения, когда большая часть жидкой фазы уносится газом в форме капель. Эти типы течения у газонасыщенных вод встречаются редко, однако они обычны при эксплуатации газоконденсатных месторождений.

С точки зрения эксплуатации вод самоизливом, вызванным эвазией газов, поршневое течение неприемлемо. Оно сигнализирует о состоянии максимального опережения (проскальзывания) газовой фазы на всем участке скважины. Поэтому при отборе газонасыщенных вод стремятся максимально удержать дисперсионное пузырьковое течение, например с помощью ограничения откачиваемого количества (сокращением депрессии) или сужения эксплуатационного трубопровода (см. ниже).

Вопросами гидравлики течения газированных вод впервые занимался Р. Кампе [133, 135]. Он также впервые убедительно показал разницу между эрлифтом и газлифтом и попытался дать физико-математическое объяснение образования спонтанной фазы [133]. Пренебрегая относительной опережающей скоростью газа и его проскальзыванием, а также изменением температуры с глубиной, он определил среднюю плотность смеси однокомпонентного газа (CO_2) и воды $\rho_{\text{см}}$ в отношении

$$\rho_{\text{см}} = \frac{1 + M_g}{1 + \frac{M_g}{\rho_g T P} - \alpha}, \quad (5-11)$$

где M_g — плотность газа, приходящаяся на единицу плотности

воды; $\rho_{гТ}$ — плотность газа при данной температуре и единице давления; p — давление на объекте на рассматриваемой глубине h ; α — коэффициент растворимости по Освальду, определяемый из отношения

$$\alpha = \frac{V_{mi}}{V_1}, \quad (5-12)$$

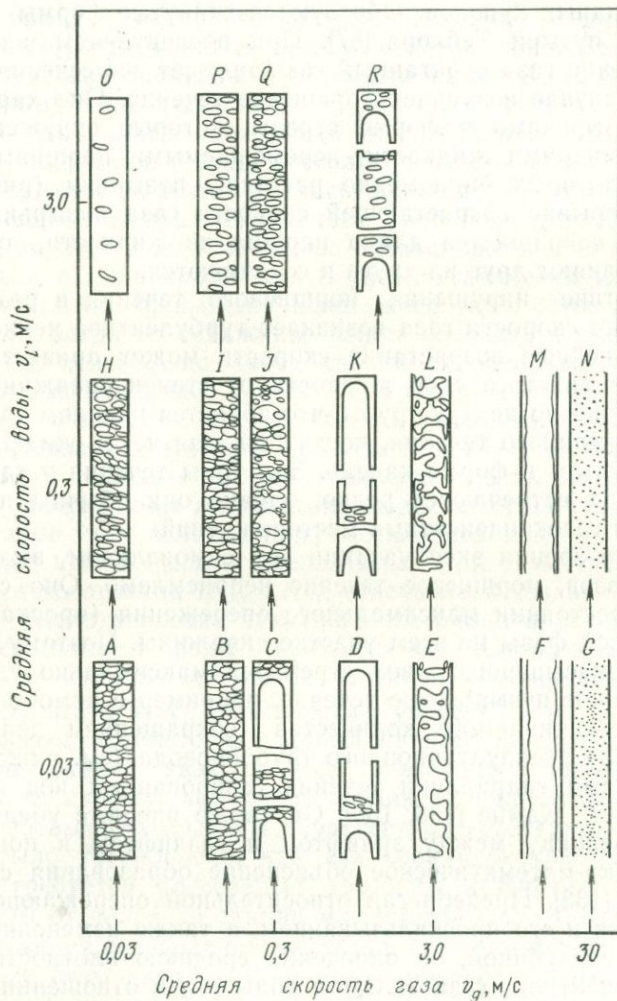


Рис. 116. Режимы двухфазового течения смеси «газ—жидкость» (прежде всего смеси «воздух—вода») в зависимости от средних скоростей течения фаз [87]

Течения: А, В, Н, I, Р, Q — эмульсионно-дисперсное пузырьковое; Q — кавернозное пузырьковое; J — пузырьки Тейлора; С, D, K, R — поршневое; E, L — пенистое; F, M — параллельное цилиндрическое; G, N — тумановидное

т. е. α -доля молярного объема газа и объема жидкости, в которой растворен 1 моль газа.

Принимая во внимание малую величину значения плотности газа M_g , ею можно пренебречь, и вместо M_g/ρ_{gT} подставить общий объем газа, сопровождающего единицу массы воды при данной температуре и давлении. Если пренебречь также тепловым расширением и минерализацией жидкости, то можно использовать прямо значения G , т. е. газового фактора при атмосферном давлении и температуре газа, измеренной на устье скважины. При этом

$$\rho_{см} = \frac{1}{1 + \frac{G}{p} - \alpha}. \quad (5-13)$$

Принимая во внимание, что отношение (5-11) можно записать в форме

$$p = f(h)_T, \quad (5-14)$$

где h — определенная глубина в текущей жидкости ниже устья скважины (при постоянном сечении от h_0 до h), приближенно выразим связь между давлением и глубиной дифференциальным уравнением

$$dp = \rho dh. \quad (5-15)$$

Решив уравнение (5-15) по dh и подставив значения $\rho_{см}$ в (5-13), получим

$$dh = \frac{dp}{\rho_{см}} = dp - \alpha dp + G \frac{dp}{p}. \quad (5-16)$$

Интегрируя (5-15) в интервале от p до p_a , имеем

$$\int_p^{p_a} dh = \int_p^{p_a} dp - \alpha \int_p^{p_a} dp + G \int_p^{p_a} \frac{dp}{p} + \text{const}, \quad (5-17)$$

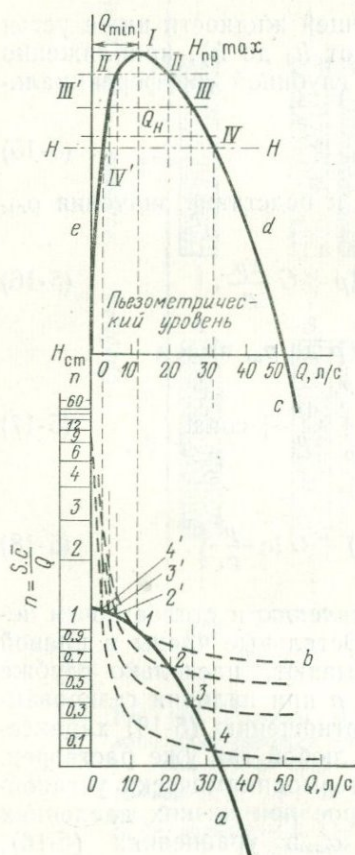
откуда следует

$$h = (p - p_a) - \left[\alpha (p - p_a) + G \ln \frac{p}{p_a} \right]. \quad (5-18)$$

Уравнение $h = (p - p_a)$ отвечает давлению в столбе почти несжимаемой однофазовой жидкости. Остальные члены в правой части уравнения при этом указывают, насколько глубже в стволе будет достигаться давление p при наличии газированной жидкости. Величина h согласно отношению (5-18) характеризует глубину, где при давлении p любой газ уже растворен. Между этим значением давления и термодинамически установленным давлением насыщения, которое при низких давлениях соответствовало бы коэффициенту α в уравнениях (5-16),

(5-18), существует разница, обусловленная пренебрежением эффектом насыщения согласно уравнению (2-94).

Р. Кампе принадлежит также попытка выразить потери давления, возникающие при повышении скорости течения в верхней части ствола скважины при возрастании объема газа. Эту функцию нельзя рассматривать без относительных скоростей фаз в скважине для разных G на ее устье или на других, более низких уровнях в стволе. Эти закономерности с трудом описываются для случая, когда имеются гладкие поверхности стенок в скважине постоянного кругового сечения [87]. Еще более затруднителен учет таких зависимостей для рассматриваемого Р. Кампе движения в геометрически неправильных каналах трещинной системы [134]. Однако очень ценны его попытки рассчитать влияние опережающей скорости газа на отбираемые количества жидкости или влияние характера течения газа на потери давления в трубопроводе. Эти решения впервые позволили достаточно точно определить соотношения между режимом течения газа и сечением скважины



(табл. 22). Р. Кампе вывел также уравнение давления в скважине, учитывающее относительную (опережающую) скорость газа при постоянном сечении ствола [133]. При графическом решении упрощенного уравнения можно приблизительно определить теоретическую точку эвазии ниже устья скважины для разных значений опережающей скорости газа, сечений водяного столба и G на устье скважины.

Практическое использование решений Р. Кампе заключается в определении минимального дебита источника, при котором еще

Рис. 117. Зависимость высоты подъема и дебита самозлива от технической характеристики и гидрогеологических параметров скважины [133]

a — кривая дебита; b — кривая характеристики скважины; c — кривая зависимости дебита от высоты излива для скважины, работающей через забой; d — область стабильного течения; e — область нестабильного течения, $n = S \cdot \bar{c} / Q$ (где S — площадь сечения скважины; \bar{c} — средняя (опережающая) скорость газа, для данного примера равная 0,3 м/с); Q_{\min} — минимальный дебит для сохранения максимального уровня излива H_{np} ; Q_H — дебит, отвечающий установленному уровню излива H

можно удерживать газлифтный самоизлив, т. е. в установлении зависимости высоты подъема от Q_{\min} (рис. 117).

Высота подъема газированной жидкости по сравнению с пьезометрическим уровнем однофазовой воды зависит от потери напора (давления) при течении в стволе скважины двухфазовой жидкости. Такие потери являются функцией характера истечения газовой фазы на участке двухфазового течения и скорости газовой фазы. Ряд эмпирически и аналитически полученных зависимостей для разных жидкостей (смеси двух- и трехфазовых жидкостей, как например, «вода—нефть—газ») и различные типы движения газоводяных эмульсий описали Г. Говье и К. Азиз [87]. Вероятно, наилучшая эмпирическая зависимость для потери давлений при вертикальном течении двухфазовой смеси «газ—вода» (жидкость) предложена Х. Дюнсом и Н. Росом [53]. Использование этой зависимости требует помимо всего знания характера движения смеси и конкретных протяженностей в трубопроводе, где развит данный режим течения. Определять эти показатели в скважинах трудно. Поэтому И. М. Муравьев и Н. Н. Репин [322] при анализе связей между эмпирически найденным значением давления насыщения и точкой эвазии (для системы «нефть—газ») требуют определения фактической доли спонтанной газовой фазы в конкретном сечении скважины и ее скорости, что также технически очень сложно [254].

5.1.3.2. Интермиттенция скважин

В зависимости от интенсивности притока газонасыщенной воды в скважину, количества растворенного газа и конструкции скважины изменяется и характер излива. Следует различать скважины: а) с непрерывным изливом и постоянным (установившимся) дебитом; б) имеющие периодический дебит, который закономерно или незаконмерно изменяется, так называемые «интермиттирующие» скважины.

До тех пор, пока объемный расход воды в смеси воды и газа в скважине, работающей в режиме газлифта не превышает значения притока воды из пласта, скважина может эксплуатироваться самоизливом непрерывно очень длительное время. Интермиттирующие скважины характеризуются ритмически прерывающимся изливом, иногда с краткими выбросами воды. Это вызвано недостаточным притоком в скважину высокогазонасыщенной воды, что сопровождается сменами газового фактора на устье скважины вследствие изменений характера течения и иногда и высоким уровнем излива $H_{\text{пр}}$ (см. рис. 117).

Режим самоизлива, согласно Р. Кампе [133] и Л. Арманд [12], может быть выражен двумя характерными кривыми:

а) кривой зависимости (5-1), упрощенно выраженной функцией $Q = f(\Delta p)$;

б) кривой зависимости $Q=f(H)$, определяющей, с одной стороны, закономерное вытеснение смеси воды и газа при поступлении воды через фильтровую часть в скважину, а с другой — объемные расходы газа и воды. Эти кривые можно назвать характеристикой скважины [139].

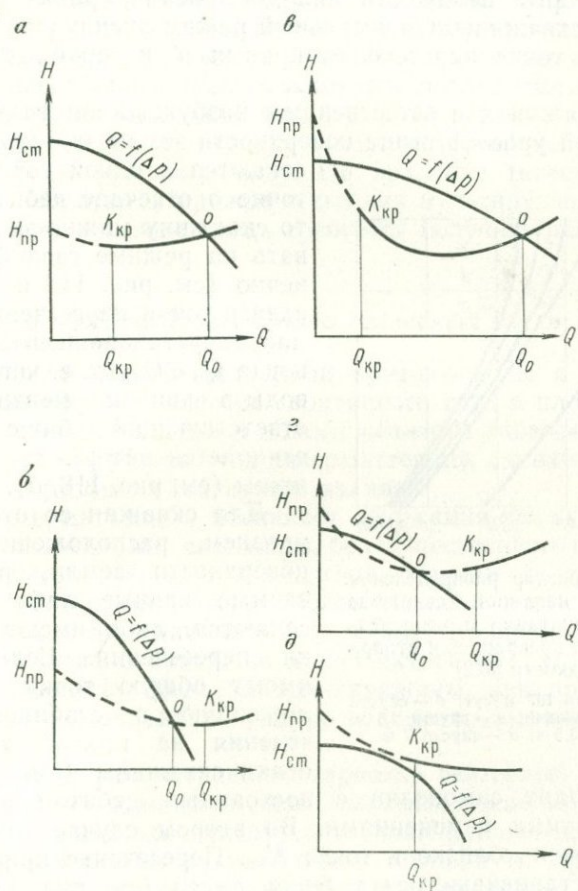


Рис. 118. Отображение разных режимов добычи газонасыщенных вод естественным изливом при эвазии газов [139]

Физико-математическим анализом такой зависимости впервые занимался Р. Кампе. А. П. Карасева [139] исследовала ряд скважин с изливом и без него на нескольких месторождениях углекислых вод в Забайкалье; в результате ею выделено пять характерных ситуаций, показанных на рис. 118.

Точка $K_{кр}$ на кривой характеристики скважины отвечает критическому дебиту $Q_{кр}$, т. е. минимальному дебиту воды,

ниже которого нарушается рассеянный поток пузырьков, вследствие чего происходит проскальзывание газовой фазы и может возникнуть нарушение сплошности столба смеси и обрыв потока. Часть кривой, обозначенная штрихом, соответствует этой нестабильной области течения. Точка $H_{пр}$ отвечает напору смеси, который необходим для достижения уровня излива через устье скважины. Оптимальный режим эксплуатации определяется по точке пересечения кривых o , которой отвечает дебит Q_0 .

На скважинах с естественным возбуждением газлифта, где статический уровень выше поверхности земли, обе кривые пересекаются в одной точке o . Если

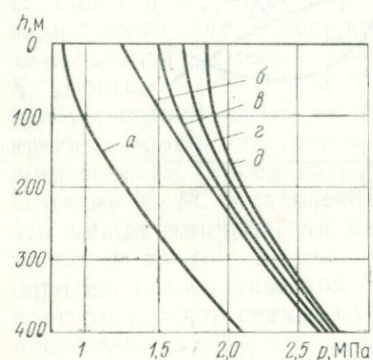


Рис. 119. Характер распределения давления в нефтяной скважине при ее эксплуатации и непосредственно после прекращения отбора жидкости [322]

a — отбор нефти 107 м³/сут; b — спуска 1 ч после остановки; $в$ — спуска 2,5 ч; $г$ — спуска 3,5 ч; $д$ — спуска 7 ч

то происходит самоизлив с постоянным дебитом или с его периодическими изменениями. Во втором случае точка o лежит уже очень близко к точке $K_{кр}$. Пересечение кривых в области неустановившегося течения смеси (см. рис. 118, $в$) или непересечение кривых (см. рис. 118, $г$), когда точка o отсутствует, свидетельствуют о том, что в скважине нельзя достичь самоизлива за счет естественной эвазии газа. В этом случае необходимо перейти на другой способ откачки (см. раздел 5.2).

Анализ кривых, приведенных на рис. 118, так же как и более точные ранние работы Р. Кампе [135] показывает, что путем изменения технической характеристики скважины (диаметра труб) можно достичь наиболее благоприятного режима эксплуатации. Необходимый диаметр скважин можно установить с помощью соответствующих расчетов [135, 322].

При уменьшении диаметра труб точка o на кривой характеристики скважины (см. рис. 118) смещается влево. Поскольку при движении газонасыщенных вод в стволе скважины действующими параметрами являются дебит воды, пьезометрический уровень и газовый фактор (причем объемный расход газа изменяется от нуля ниже точки эвазии до максимума при изливе), то оптимальный диаметр труб при режиме газлифта будет различным для разных глубин. В соответствии с этим для определенных уровней поднимающегося потока смеси устанавливается свой оптимальный диаметр. Поэтому иногда колонны для эксплуатационных скважин имеют телескопическую конструкцию с расширением к низу. На практике телескопические колонны используются прежде всего для пульсирующих (интермиттирующих) скважин, когда требуется получить равномерный и мощный излив.

5.1.3.3. Выбросы воды и гейзерный излив

Соотношение между величиной притока воды в скважину, количеством образовавшегося спонтанного газа и площадью сечения скважины, а иногда и общим объемом скважины, может достигнуть такого значения, что интермиттенция сменяется выбросами воды и режимом гейзерного излива.

При интермиттенции возникает пульсация расхода только в верхней части столба скважины, без существенного влияния на режим движения воды в коллекторе. При этом в этом случае давление насыщения обычно более низкое, чем статическое ($p_{нас} < p_{ст}$) или динамическое ($p_{нас} < p_{дин}$) давление на уровне фильтра. Условия в скважине и коллекторе при этом соответствуют неравенству (3-3). Объем скважины, как правило, достаточен для выравнивания ударов давления, вызванных интермиттенцией.

В отличие от рассмотренного варианта гейзерный режим излива связан с возникновением неустановившегося течения в коллекторе и изменениями относительной фазовой проницаемости. Гейзерный режим излива может возникнуть при относительно глубоком опускании уровня воды в скважине, что может произойти, например при механическом вмешательстве (насосная откачка и др.). Если в столбе воды освобождается сразу достаточное количество пузырьков газа, то может начаться излив и соответствующее ему снижение давления на забое, которое вызывает увеличение притока газонасыщенной жидкости. Количество спонтанного газа на устье и дебит воды быстро увеличиваются, давление на забое продолжает падать и точка эвазии опускается ближе к месту притока. При этом увеличивается скорость течения газа и воды. На значительном отрезке ствола скважины поток становится турбулентным, что в свою очередь способствует более интенсивной дегазации воды (см.

раздел 2.4.4). Увеличение интенсивности излива приводит даже к дегазации пород, снижается насыщение породы водой и сокращается фазовая проницаемость породы по отношению к воде. После достижения определенного критического значения насыщения возрастает фазовая проницаемость породы относительно газа и возрастает доля газовой фазы в притоке в скважину (см. раздел 3.5.8). В отверстиях фильтра, на стенке, на краевых частях поровых каналов необсаженной части ствола скважины возникает интенсивная турбулентность, а тем самым и частичное рассеяние газа в воде. Вместе с тем, большая часть избыточного газа при возникновении поршневого потока проскальзывает через столб жидкости. При определенном соотношении поршневого и пузырькового течения в стволе скважины газ под действием эффекта поршня оказывается в состоянии выбросить значительную часть содержимого скважины. Скорость газа при этом достигает максимального значения (см. рис. 116). Однако одновременно с этим приток воды в скважину ограничен значением, отвечающим данному насыщению и относительной фазовой проницаемости, т. е., согласно рис. 45, он намного ниже моментального объемного расхода воды на устье при выбросе. Как только динамическое давление в месте притока достигнет минимума, при котором под влиянием сниженной проницаемости (насыщения) вода перестает поступать в скважину, порода относительно быстро освобождается от избыточного газа и выброс (гейзер) прекращается. Пример такого выброса периодически наблюдался в одной из разведочных скважин в Константиновых Лазнях [201]. Выбрасываемая вода не содержала никаких механических примесей, как, например, материал коллектора и т. п. Интервалы между выбросами и покоем отвечали предполагаемому течению процесса снижения и нарастания давления, включая промывку породы свежей пластовой жидкостью.

Уровень воды в скважине опускается намного ниже ее устья. Эта вода при выбросе лишена преобладающей части первоначально содержащегося количества газа. Восстановление уровня до статического происходит под влиянием притока из породы, примыкающей к скважине, где вода частично дегазирована в результате эвазии в коллекторе (в процессе изменений насыщения и относительной проницаемости). Так как насыщение воды газом до первоначального значения $p_{\text{нас}}$ происходит только в случае притока жидкости из отдаленных участков пласта, то интервалы между отдельными выбросами относительно продолжительны [103, 201].

Выбросы и гейзерный режим излива могут быть вызваны также поступлением спонтанного газа по разломам и нарушениям в водоносный горизонт в непосредственной близости от скважины. Указанные типы гейзерного излива отвечают условиям, выраженным неравенствами (3-4) и (3-5).

К таким гейзерам относятся также те, которые питаются из крупных карстовых каверн, в случаях когда вода и газ практически не задерживаются в этих емкостях при эрупции. Такие каверны могут возникать естественным путем, а в некоторых случаях — в процессе буровых работ. При вскрытии рыхлого коллектора (щебня, песка и т. п.) в результате выброса может происходить интенсивный вынос породы и последующее за этим обрушение кровли под непроницаемой устойчивой породой [157]. Каверна может возникнуть и в затрубном пространстве над уровнем фильтра или под башмаком обсадных незацементированных труб. Эти типы каверн особенно опасны при буровых работах.

Наиболее известным и старым гейзером упомянутого кавернозного типа в ЧССР является источник термальной воды в Герланах [103]. С 1875 г., когда скважина достигла глубины 405 м, постоянно в периоды выброса здесь происходит непрерывный вынос частиц породы основного водоносного горизонта, залегающего на глубине 264—275 м. Такой вынос увеличивает емкостное пространство каверны, привлекая минеральные воды, пересыщенные CO_2 , со стороны ближайших водовыводящих каналов. Со временем увеличиваются интервалы выбросов и продолжительность действия гейзера. Герланский гейзер характерен также изменениями температуры. В состоянии покоя вода имеет температуру около $12\text{--}13^\circ\text{C}$ (из-за охлаждающего влияния четвертичного водоносного горизонта), а к концу выброса ее температура достигает 24°C .

5.1.4. Временная остановка самоизлива

При остановке самоизлива (для ремонта, чистки скважины и т. п.) в приустьевой части происходит падение температуры воды.

В процессе роста уровней вод с низкими содержаниями газов давление на устье возрастает по закону параболы. Это обстоятельство иногда используется при разведке для измерения восстановления давления на устье скважины с помощью точных манометров (см. раздел 3.5.2). После достижения некоторого максимума давление начинает падать и далее стабилизируется. Время, необходимое для такой стабилизации, является функцией разности пластовой температуры и средней температуры на устье скважины в данный период времени. На неглубоких скважинах, добывающих холодные воды (с температурой 10°C и ниже), иногда можно наблюдать, что давление на устье по достижении кажущегося максимума некоторое время все еще колеблется под влиянием более высокой температуры приствольных участков.

У вод, содержащих повышенные количества газов, давления на устье скважины вначале быстро увеличиваются

в результате выделения газа, что по существу объясняется процессами, описанными в разделе 3.4.2. При перекрытии скважины прекращается излив жидкой фазы. Газовая фаза практически сохраняет первоначальную скорость движения и в момент прекращения отбора воды начинает накапливаться под устьем скважины [254]. Подробный разбор этого процесса для нефтяных скважин проведен И. М. Муравьевым и Н. Н. Репиным [322] при интерпретации исследований скважин методом кривых восстановления [34, 136].

В изотермических условиях, когда температура воды в месте эвазии и на устье практически одинакова, средние значения объема и давления газовой фазы в рассматриваемом интервале, а также объем газовой шапки и давление на устье можно выразить с помощью закона Бойля—Мариотта (2-10),

$$(\bar{p}_g \bar{V}_g)_{T, \tau_0} \approx (p_y V_y)_{T, \tau_n}, \quad (5-19)$$

где \bar{p}_g , \bar{V}_g — средние значения давления и объема газовой фазы, выделившейся из воды в интервале от точки эвазии до устья скважины, в момент остановки излива τ_0 ; p_y , V_y — давление и объем газа под устьем скважины, который накопился за время τ_n с момента перекрытия скважины.

Время τ_n зависит от количества и скорости течения газа, его состава, температуры воды и положения точки эвазии. Оно может колебаться от нескольких десятков секунд до нескольких десятков часов. Суммарным результатом такого процесса являются значительно более высокие давления на устье, нежели могли быть зафиксированы в данной скважине без влияния газовой подушки. Указанный процесс изменения давления на устье является результатом разделения фаз, описанного в разделах 2.6.2 и 3.4.2.

Вследствие упругости системы и конвекции на границе «газ—вода» накапливается некоторое количество жидкости, из которой в результате эвазии выделена газовая фаза. При этом может начаться медленное, обратное растворение газа в воде, стремящееся к установлению равновесия при данном давлении на устье скважины. Для гипертермальных вод с большой разницей между первоначальной температурой газа и воды и температурой окружающих пород характерен процесс объемного сжатия газовой подушки и увеличения растворимости газа в воде.

Одновременно давление газовой подушки способствует прекращению притока или даже задавливанию воды в коллектор до тех пор, пока давление в скважине не выравняется с давлением в пласте.

В этом процессе следует различать изменение давления, вызванное негерметичностью арматуры на устье, «сбрасывающей» газ. Например, при несовершенной герметизации устья

скважины в течение нескольких месяцев может произойти конвективная дегазация всего столба жидкости в скважине, и для получения исходной газонасыщенности воды необходимо откачать 7—8-кратный объем скважины [254].

Аналогичные процессы изменения давлений в скважине, эксплуатирующей газонасыщенную нефть (после прекращения отбора жидкости) иллюстрирует график на рис. 119.

Выпуск газовой подушки при открытии скважины не всегда может вызвать возобновление газлифтного излива. Термолифт также невозможен вследствие падения средней температуры воды в скважине (см. раздел 5.1.2). Следовательно, при открытии скважины уровень воды может падать до отметки, отвечающей естественному пьезометрическому уровню.

Газлифтный излив, а также термолифт можно искусственно прекращать путем заливки в скважину обычной холодной воды. Этот способ сохранения уровня в скважине ниже ее устья часто используется на курортах в зимнее, нерабочее время [133]. При воздействии холодной негазированной воды повышается плотность столба жидкости, снижается температура в скважине и, наконец, повышенная растворимость газа в неминерализованной холодной воде прекращает его эвазию.

5.1.5. Возобновление газлифтной эксплуатации

На скважинах со статическим уровнем однофазовой жидкости, расположенном выше поверхности земли, излив возобновляется сразу после открытия скважины. На скважинах с уровнем воды ниже поверхности земли, но с высоким содержанием растворенных газов и, возможно, с повышенной температурой водоносного горизонта может произойти самопроизвольный излив одним из следующих способов:

а) возобновлением действия газлифта в результате мощного одноразового снижения уровня (с помощью желонки, сваба и т. п.), см. раздел 5.1.3.1;

б) возобновлением действия газлифта при длительных откачках, в процессе которых в скважину поступает пластовая газонасыщенная вода (с помощью желонки, сваба, погружного насоса), см. раздел 5.1.3.1;

в) возобновлением действия термолифта при длительных откачках с целью замены содержимого скважины и прогрева ствола скважины или для привлечения пластовых газонасыщенных вод, как указано в пункте «б»;

г) комбинацией операций, указанных в пунктах «а» и «б» с применением наиболее подходящей эксплуатационной колонны (меньшего диаметра, телескопической, оборудованной пакером и т. п.);

д) комбинацией операции, указанной в пункте «в», с тщательной термоизоляцией насосного трубопровода, который снабжается пакером и термоизолирующей оболочкой;

е) произвольной спонтанной эвазией газа из воды, дополняемой спонтанным газом, поступающим из систем нарушений (разломов), см. раздел 5.1.3.1;

ж) произвольной спонтанной тепловой конвекцией, обусловленной тенденцией к выравниванию температур между забоем и устьем скважины, между столбом воды в скважине и окружающими породами, см. раздел 5.1.2.

5.2. ОТБОР ВОДЫ С ПОМОЩЬЮ ОТКАЧЕК

Отбор газонасыщенных вод откачками по сравнению с негазированными водами имеет некоторые ограничения. В этих случаях нельзя использовать насосы, у которых рабочая часть размещена выше уровня воды, например на поверхности. Эти насосы можно тем не менее использовать для откачек газонасыщенных вод при их расположении ниже динамического уровня, как, например, в шахтах, при перекачках из емкостей, сепараторов и т. п., или вод, насыщенных при давлении, меньшем атмосферного, и содержащих слаборастворимые газы (например, N_2).

5.2.1. Откачка механическими насосами

Для откачки газонасыщенных вод до недавнего времени использовались прежде всего штанговые насосы, подобные насосам для добычи нефти (рис. 120, а). Преимущество таких насосов заключается в возможности применения их в глубоких скважинах с малыми диаметрами. Недостатки — относительно малая производительность и преимущественно пульсирующий характер откачки с периодической подачей воды, лишь немного выравниваемой содержащимся газом. Для относительно мелких скважин и скважин большого диаметра применялись также насосы с мотором на поверхности (см. рис. 120, б), преимущество которых заключается в большей долговечности рабочих деталей, а также в удобстве монтажа и обслуживания электромотора. Вместе с тем монтаж собственно насоса и герметизация устья скважины более сложны. Обычно не удается произвести надежную изоляцию приводного вала без снижения рабочей производительности насоса.

В настоящее время широкое распространение получили центробежные и веретенные насосы с погружным электромотором (см. рис. 120, в). Их конструкция, производительность и размеры отвечают всем практическим требованиям для откачек вод от холодных до гипертермальных с малых и больших турбин при больших и малых диаметрах скважин. Преимущества

этих насосов заключаются прежде всего в возможности непрерывного регулирования производительности в широких пределах, значительном избыточном давлении в нагнетательной линии, обеспечивающем удержание в растворенном состоянии некоторой части газа, и непрерывном истечении жидкости, благоприятном для поверхностной сепарации и транспортировки смеси по трубопроводу. Кроме того, для электропогружных

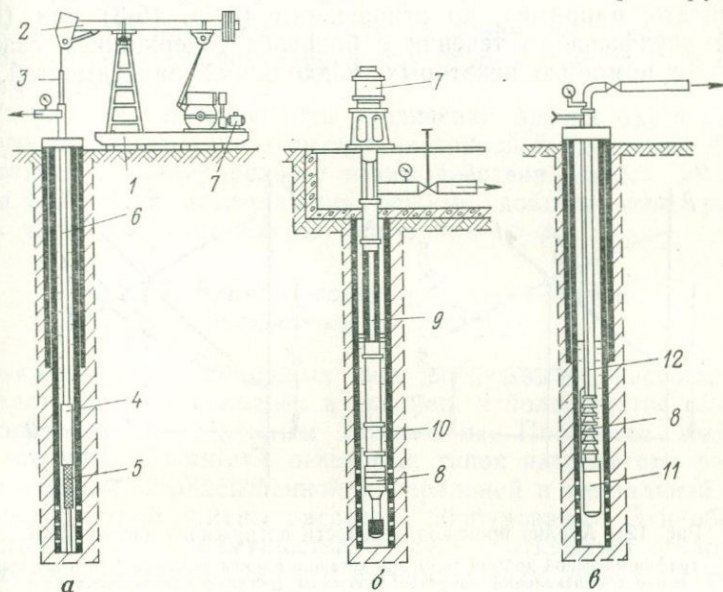


Рис. 120. Типы насосов для откачки газонасыщенных вод

a — ранее использовавшийся штанговый насос; *б* — погружной насос с мотором на поверхности для откачек с малых глубин; *в* — погружной насос с электромотором
 1 — рама качалки; 2 — плечо с балансиром; 3 — тяга; 4 — камера поршня; 5 — фильтр; 6 — нагнетательная магистраль; 7 — электромотор; 8 — насос; 9 — приводной вал; 10 — нагнетательная линия; 11 — погружной электромотор; 12 — электрический кабель к насосу

насосов характерны несложные операции при спуске их в скважину и герметизации устья (даже при высоком давлении в межтрубном пространстве).

5.2.1.1. Выбор погружного насоса

Критерием для выбора погружного насоса является, помимо его габаритов, прежде всего требуемая производительность (рис. 121). Так как характеристика мощности насоса была установлена для идеальных условий (лабораторная температура и чистая вода в однофазовом состоянии), то следует принимать во внимание фактическое давление, создаваемое насосом в нагнетательной линии при конкретных условиях.

Давление насоса [105] можно вычислить из равенства:

$$p_n = [\bar{\rho}g(H_{ст} + H_n + \Delta H_{дин}) + p_{сеп} + \Delta p_z], \quad (5-20)$$

где H_n — разность между отметкой устья скважины и уровнем воды в сепараторе, м; $p_{сеп}$ — давление в сепараторе.

При одинаковом диаметре труб от насоса до сепаратора (накопительного бассейна и т. п.) потери давления Δp_z можно рассчитать, например, по отношениям (5-2), (5-3) или (5-4), а для двухфазового течения с большим содержанием газовой фазы — с помощью некоторых подходящих зависимостей [87, 254].

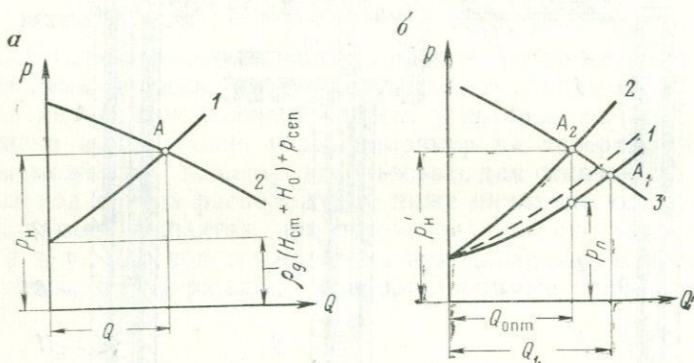


Рис. 121. Анализ производительности погружного насоса [105]

a — график насосной добычи воды при установившемся режиме; *б* — то же при смене сопротивлений на устье скважины (регулировка задвижки)

Добыча погружным насосом, как правило, происходит при установившемся режиме фильтрации, описываемом уравнением (5-1). Подстановкой его в уравнение (5-20) можно вычислить отношение

$$p_n = \left[\bar{\rho}g(H_{ст} + H_n) + \frac{Q}{q} + p_{сеп} + \Delta p_z \right], \quad (5-21)$$

характеризующее условия в скважине при откачке погружным насосом [105]. В графическом выражении (см. рис. 121, *a*) оно представляет собой параболу 1, изогнутую вниз. Точка пересечения *A* с кривой характеристики погружного насоса 2 отвечает равновесию вещества и энергии системы «насос—скважина». Абсцисса точки *A* отвечает откачиваемому количеству Q , а ее координата — давлению, развиваемому насосом.

На практике откачка производится при регулировании производительности на устье с помощью задвижки. На рис. 121 показана система «насос—скважина» при регулировании производительности. При данных условиях, т. е. характеристике насоса 3 и гидрогеологических параметрах водоносного пла-

ста 1, рабочему режиму А отвечает производительность Q_1 . Если в процессе предшествующих откачек было установлено, что оптимальная производительность для непрерывной эксплуатации (при сохранении постоянного химического состава воды, температуры и т. п.) меньше Q_1 , то (с помощью задвижки на устье) следует создать новые условия

$$p'_n = p_n + \Delta p_3, \quad (5-22)$$

где Δp_3 — дополнительные потери давления, вызванные увеличением местного сопротивления при ограничении излива с помощью задвижки.

Из рис. 121, б видно, что увеличение Δp_2 на Δp_3 сдвигает кривую характеристики 1 до уровня кривой 2, где точка A_2 будет отвечать новому режиму взаимодействия насоса и скважины [105]. При оптимальном режиме добычи используется лишь часть давления насоса, обозначаемая p_n .

5.2.1.2. Влияние положения точки эвазии в скважине на откачку

Откачка газонасыщенных вод погружными насосами из эксплуатационных колодцев и скважин в большинстве случаев производится с «открытым оголовком». Последнее вызвано тем, что частые поломки некоторых типов насосов при работе в агрессивной газонасыщенной минеральной и термальной воде требуют быстрой замены насосного оборудования. Эти обстоятельства отдают преимущества откачке с открытым оголовком перед эксплуатацией скважин с герметичным устьем. В то же время герметизация устья скважины сильно препятствует:

- а) микробному и другому загрязнению воды при контакте с атмосферой;
- б) коррозии верхних частей оборудования скважины атмосферным кислородом;
- в) повреждению оборудования насоса при падении инородных предметов.

Влияние герметизации на режим работы погружного насоса иллюстрирует рис. 122. Вариант I характеризует погружной насос, укрепленный на клеммах, другой арматуры в скважине нет. Вариант II характеризует устье, оборудованное герметичным оголовком, через который пропущены: нагнетательный трубопровод, измерительная колонна трубок, электрический кабель. Оголовок оборудован точным вакуумманометром. Скважина обсажена тонкостенными трубами. Гидрогеологические параметры водоносного горизонта и состав жидкости в обоих вариантах идентичны, насосы опущены на одинаковую глубину. Вначале на уровне воды в скважине и в замерной колонне трубок действует атмосферное давление p_a . Начальное положение уровня H_0 . Над уровнем воды в перекрытой скважине

(II, a) давление, измеряемое вакуумманометром, размещенном на оголовке, равно примерно 0,1 МПа. Предполагается, что уровень H_0 установился непосредственно перед рассматриваемым моментом, а потому критическую точку эвазии при действии условий (3-3) можно ожидать на определенном уровне выше положения насоса, т. е. $H_3 > H_H$.

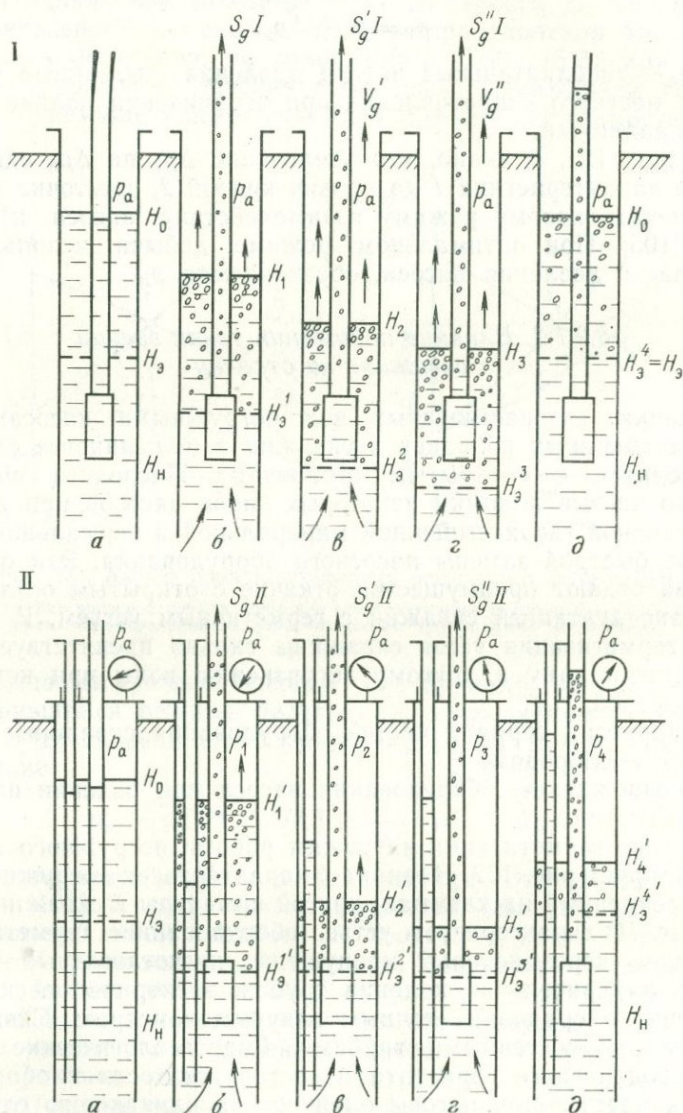


Рис. 122. Режим откачки погружными насосами при негерметизированном (I) и герметизированном (II) оголовках скважины

a—д — фазы понижения уровня

Если погружной насос опущен ниже своего начального положения, то в обоих вариантах уровень в скважине будет снижаться пропорционально мгновенному объемному расходу, поскольку производительность насоса будет выравниваться сформировавшейся депрессией. При откачке в вариантах I, б; I, в; I, г снизится уровень с положения H_0 до положений H_1 , H_2 и H_3 , а так как давление столба жидкости уменьшится, то критическая точка эвазии понизится постепенно до значений H_3^1 , H_3^2 и H_3^3 . При снижении уровня точки эвазии начнется дегазация воды от уровня H_{II} ниже насоса, а на устье появится спонтанный газ, не захваченный насосом. Чем больше площадь межтрубного пространства «насос—скважина» и глубже положение точки эвазии, тем больше доля спонтанного газа, улетучивающегося в межтрубное пространство. Большая часть газа засасывается насосом в растворенной форме, а в форме спонтанной фазы, при ее дисперсии — максимум 0,3 объема воды [243]. Суммарное количество газа в воде S_{gI} , откачиваемого через нагнетательную линию, и газа, улетучивающегося через межтрубное пространство V_{gI} , в каждый момент времени примерно отвечает общей газонасыщенности воды в водоносном горизонте. При этом S_{gI} — это весь газ, направляемый с водой в сепараторы, т. е. сепарированная газовая фаза, и остаточный газ, растворенный в воде при атмосферном давлении (см. раздел 4.4)

$$S_{gI} + V_{gI} = S'_{gI} + V'_{gI} = S''_{gI} + V''_{gI} = \Sigma_g.$$

Если известно исходное давление насыщения газа в водоносном горизонте, то, принимая во внимание средние значения плотности смеси газа и воды, можно определить H_3 . Из уравнения, применяемого для дисперсного пузырькового течения, можно определить среднюю плотность смеси

$$\rho_{см} = \rho_l - \frac{V_{gI}}{F C_g} (\rho_l - \rho_g),$$

где F — площадь межтрубного зазора «насос—скважина», m^2 ; C_g — скорость истечения газовых пузырьков, которая при пузырьковом течении в состоянии покоя жидкости колеблется в пределах 0,1—0,2 м/с для CO_2 , 0,3—0,4 м/с для CH_4 и N_2 и в два—три раза превышает скорость течения жидкости в интервале $C_v = 0,05—0,3$ м/с [256].

Значение V_{gI} можно вывести, зная давление насыщения газа в пластовых условиях, т. е. из общего количества газа Σ_g

$$V_{gI} = \Sigma_g - S_{gII}.$$

Все данные об объеме газов в этих уравнениях принимаются для одних и тех же промежутков времени (единой размерности).

Критическую (динамическую) точку эвазии можно, например, рассчитать (пренебрегая эффектом пересыщения) из отношения для H_3^3

$$H_3^3 = \left[\frac{10,197 p_{\text{нас}}}{\rho_{\text{см}}} + (H_3 - 10,197 \text{Pa}) \right]. \quad (5-23)$$

Если откачка прекращена после установления уровня на отметке H_3 , то приток жидкости будет происходить до восстановления исходного состояния H_0 . При этом улетучится весь газ, выделившийся при эвазии в межтрубном зазоре, от уровня H_3 до H_3 или H_0 в количестве V_{gI}'' . Уровень в нагнетательном трубопроводе также освободится от газа, но в зависимости от герметичности вентиля насоса он установится высоко над уровнем $H_{\text{ст}}$. При новом пуске откачки насос должен преодолеть эту разность давлений.

Для варианта II процесс стабилизации уровня несколько иной. Вначале уровень в скважине падает, причем разрежение, возникающее под герметичным оголовком, вызывает интенсивную эвазию в верхней части водного столба (II, б). Вакуумметр показывает иногда спонтанное снижение давления (до 0,04 МПа) [241]. Уровень во вспомогательной измерительной колонне реагирует на это разрежение резким падением. При дальнейшем снижении уровня, после стабилизации дебита откачки, давление за счет освободившегося газа из межтрубного пространства начинает выравниваться. Если точка эвазии достигнет положения, при котором часть газа может свободно выделяться в межтрубное пространство, то в нем создается давление больше атмосферного (II, г). Это давление будет расти до тех пор, пока не установится на равновесном значении p_3 , соответствующем уровню H_3' с точкой эвазии H_3^3 . При этом точка эвазии будет находиться на более высоком уровне, чем при варианте I, г. Если дальнейшее выделение газа прекратится, то весь газ с водой из скважины вытесняется при значении S_{gII}'' причем действительно равенство $S_{gII}'' = \Sigma_g$. Давление p_3 способствует выравниванию давления вплоть до уровня H_3 , что обеспечивает более выгодное положение критической точки эвазии.

Точку эвазии можно приближенно вычислить по уравнению

$$H_3^{3'} = \left[\frac{10,197 p_{\text{нас}}}{\rho_{\text{см}}} + H_3 - (p_3 + p_a) 10,197 \right],$$

где $\rho_{\text{см}}$ — не тождественна со значением, используемым в уравнении (5-23), так как жидкость в случае II, г газирована минимально, а ее плотность близка к плотности жидкости ρ_1 . Это обстоятельство определяет меньшую величину снижения значе-

ния H_3' по сравнению с H_3 . По существу, в данном случае разностью плотностей можно пренебречь.

Любой газ, поступающий вместе с водой, в рассматриваемом случае (вариант II) вытесняется в сепаратор. Если давление насыщения велико и точка эвазии H_3' значительно ниже уровня погружного насоса, то давление p_3 увеличивается, а отбор воды будет вызывать падение динамического уровня H_3 до уровня приемной части насоса. При этом может возникнуть автоматическое регулирование уровня в скважине в результате «подсоса» газа из межтрубного пространства.

Этот способ «удержания постоянного уровня» иногда применяется в гидрогеологии при использовании шпиндельных насосов. У центробежных насосов чередование фаз приводит к последствиям, подобным кавитации [154], т. е. к разрушению рабочих частей насоса. Для предупреждения этого глубинные насосы, в частности при добыче нефти, снабжаются специальными газоотделителями [244, 105].

Экспериментально установлено, что насосы при герметичном оголовке подсасывают воздух из окружающей среды, что приводит к нарушению химического состава газонасыщенных вод. Содержание воздуха в сепарированном газе также не может не приниматься во внимание, так как это делает анализы непригодными для генетических исследований и гидравлических расчетов [235].

На основе приближенных определений содержания и состава газов в воде целесообразно предварительно рассчитать точку эвазии в динамических условиях и по этим расчетам определить снижение уровня в скважине. Из приведенного разбора ситуаций, указанных на рис. 122, видно, что для длительных откачек газонасыщенных вод погружными насосами недостаточно определения максимально допустимого понижения при однофазовом режиме фильтрации (см. раздел 3.5.5). Необходимо также определить оптимальное понижение с учетом производительности насоса (см. раздел 5.2.1.1); его типа или герметизации оголовка скважины (см. раздел 5.3.2).

Преимущества герметизации оголовка скважины при откачках погружными насосами заключаются в:

а) возможности пневматической компенсации колебаний уровня в скважине, вызванных работой насоса;

б) улучшении режима откачки при сохранении минимального объема газа в воде или возможности отбора части газа из воды на оголовке при избыточном давлении;

в) простоте контроля режима откачки на основе регистрации изменений давления объема газовой подушки или давления во вспомогательной измерительной колонне;

г) возможности легкого спуска насоса при остановке эксплуатации (см. рис. 122, II).

5.2.2. Эрлифтная откачка

Эрлифтная откачка, заключающаяся в нагнетании в скважину сжатого воздуха, является очень эффективным и излюбленным на протяжении почти целого столетия способом отбора подземных вод. Она успешно применяется прежде всего при региональных гидрогеологических исследованиях в малодоступных районах, где более просты операции с компрессорами, чем с передвижными электростанциями и электропогружными насосами. Указанный метод довольно широко используется во многих областях СССР [346]. В ЧССР эрлифтная откачка приме-

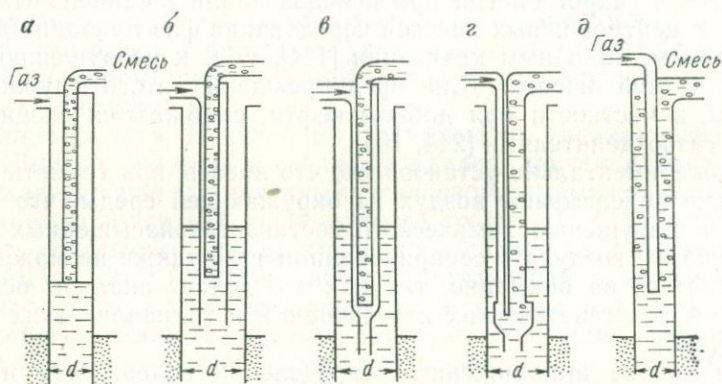


Рис. 123. Схемы откачки из скважины методом эрлифт

а — однорядная система Саундерс; *б* — двухрядная система Саундерс; *в* — двухрядная система Саундерс с редукцией нагнетательных труб; *г* — двухрядная система Пола; *д* — центральный эрлифт (*d* — диаметр скважины)

няется для очистки разведочных скважин, для возбуждения излива газонасыщенных гипертермальных вод или для активизации их излива при случайном падении уровня воды. В некоторых случаях эрлифт применяется для добычи минеральных вод, в которых при контакте с воздухом состав не нарушается [55]. Комбинация добычи с помощью воздуха и природного сжатого газа используется, например, на курорте Крыницы в Польше [52].

Эрлифтная откачка очень выгодна при осушении месторождений твердых полезных ископаемых (угля и т. п.). Ее можно осуществлять несколькими способами. [54]:

однорядным эрлифтом системы Саундерс (рис. 123, *а*),
двухрядным эрлифтом системы Саундерс (см. рис. 123, *б*),
двухрядным эрлифтом системы Саундерс с редукцией нагнетательных трубок (см. рис. 123, *в*),
двухрядным эрлифтом системы Пола (см. рис. 123, *г*),
центральный эрлифтом (см. рис. 123, *д*).

Использование отдельных типов зависит от свойств воды, используемой среды (воздух, CO_2 и т. п.) и эксплуатационного оборудования.

Эрлифтная откачка наиболее проста и используется в гидрогеологических скважинах с небольшим диаметром. Технике и технологии добычи с помощью воздуха посвящена обширная литература [16, 52, 54, 87, 272, 300]. Практическим применением и расчетами оптимальных технологических схем для добычи иодо-бромных рассолов в Даркове (ЧССР) занимался Я. Дворский [55]. В случаях, когда вода высокогазонасыщена, возможно использование природных газов для повышения эффективности добычи [52]. Для добычи газонасыщенных вод с целью использования их газовой фазы или при комплексном использовании этой воды добыча с помощью воздуха неприемлема. Воздух вытесняет из воды большие доли растворенного газа. При этом в углекислых водах нарушается первоначальный химический состав вод (например, карбонатное равновесие), вызывается окисление некоторых компонентов воды и эксплуатационного оборудования (особенно при повышенных температурах). В частности, регистрировались случаи, когда эрлифтная откачка соленых термальных вод (около 100°C) на месторождении при опытной откачке из глубоких скважин в течение нескольких дней вызывала такую коррозию оборудования, что пробоотборником на забое скважины отбирался густой гель гидроокислов железа.

Иногда по указанным причинам вместо воздуха используется газ того же состава, что и преобладающий компонент растворенного газа. Вместе с тем отметим, что указанный способ эксплуатации очень дорог. Он применим, например, в установках по добыче технических газов из подземных вод (см. раздел 6.2.1), где в распоряжении имеется сжатый газ, получаемый из воды на месте.

При эрлифтной (газлифтной) откачке желательно добиться наибольшей дисперсии газа в воде. Для этой цели сконструировано много диспергаторов, которые показаны на рис. 124 [322].

Для сохранения первичного химического состава газов и воды целесообразно использовать рециркуляцию природного газа. В частности, этот метод можно использовать для углекислых вод с газовым фактором $G > 3$. В этих случаях удается перекрыть производственные потери газа, возникающие в результате негерметичности арматуры. Автором [214] была предложена рециркуляция для добычи минеральных вод с помощью сжатого CO_2 (рис. 125). Отметим вместе с тем, что добыча с помощью природного газа ограничена. Например, при использовании CO_2 так называемое «пусковое давление» $p_{\text{п}}$, зависит от свойств среды

$$p_{\text{п}} = \frac{H_{\text{ст}} - H_{\text{тр}}}{101,97} \rho_l,$$

где $H_{тр}$ — положение устья нагнетательных трубок в скважине, м; $\bar{\rho}_l$ — средняя плотность столба воды в начале откачки. Оно не может быть выше критического давления растворенного газа при данной температуре. Это значит, что, например, при 20°C пусковое давление не должно превышать значения

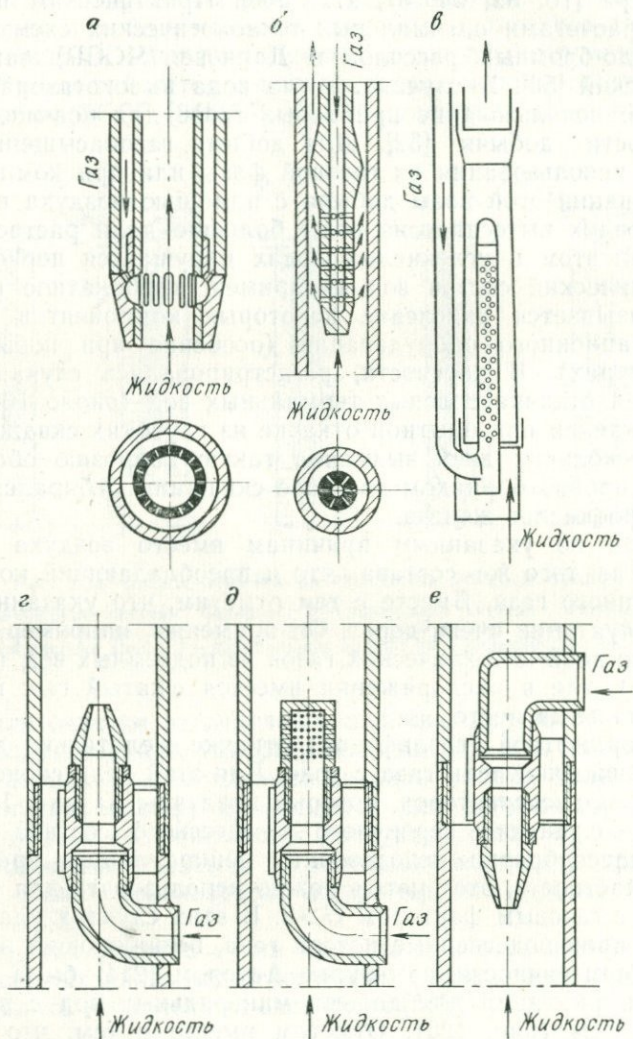


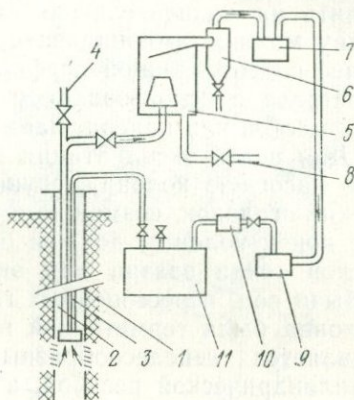
Рис. 124. Типы диспергаторов для откачек эрлифтом и самоизливом, вызванным эвазией газов в эксплуатационных скважинах [117], [322]

a — система Саундерс; *б* — диспергатор для центрального эрлифта с откачивающей трубой; *в-е* — система Пола (см. рис. 123)

~5,7 МПа, поскольку выше этого значения газ переходит в раствор [372]. Следовательно, рабочее давление зависит от давления в системе на устье насосной магистрали (у сепаратора) и

Рис. 125. Схема оборудования для откачки минеральной воды с помощью рециркуляции сепарированного природного газа

1 — скважина; 2 — приемная колонна газлифта; 3 — газовые трубы; 4 — приставка для измерения; 5 — сепаратор; 6 — циклонный разделитель; 7 — газовый счетчик; 8 — отводная магистраль; 9 — компрессор; 10 — осушительное оборудование; 11 — аккумулятор давления с автоматическим регулировочным вентилем



среднего значения плотности смеси газа и воды в нагнетательной магистрали.

5.3. ЭКСПЛУАТАЦИОННОЕ СНАРЯЖЕНИЕ И ОБОРУДОВАНИЕ

Ограничение потерь давления и температуры при откачке газонасыщенных вод требует соблюдения как минимум следующих принципов:

а) движение жидкости в вертикальном и горизонтальном направлениях должно осуществляться с такой скоростью, чтобы сохранялось ламинарное течение и дисперсный пузырьковый характер флюида;

б) использования арматуры и частей трубопровода с минимальной шероховатостью внутренней поверхности и минимальными сопротивлениями;

в) поступления газовой эмульсии на поверхность только при таком соотношении фаз, которое обеспечивает сохранение химических, физических или физиологических свойств откачиваемой воды.

5.3.1. Оборудование скважин

Для откачки газонасыщенных вод скважины целесообразно оборудовать обсадными колоннами такого диаметра, который бы обеспечивал течение диспергированной газовой эмульсии. При затруднениях в предварительном определении дебита и содержания газов (газового фактора) в начале разведочных

работ целесообразно исходить из больших диаметров скважин в соответствии с диаметрами испытательного снаряжения. После получения необходимых данных для выбора способа эксплуатации (самоизливом или откачкой) обсадку можно заменить на окончательную, меньшего диаметра. Обсадную колонну можно тампонировать подпятником или оборудовать заранее подготовленной перфорацией или путем дополнительного прострела с использованием в обсадной колонне цементирующих мостов или пакера, манжет и т. п.

Для целей эксплуатации можно использовать самостоятельную насосную колонну, спущенную в скважину через герметический оголовок, возможно с пакером (см. рис. 53). В этом случае конец колонны должен быть опущен ниже уровня динамической точки эвазии при эксплуатационном понижении. Для добычи вод, пересыщенных газом, желательно, чтобы обсадная колонна была герметичной выше точки эвазии. Поэтому представляется нецелесообразным использование обсадных труб с цилиндрической резьбой, а следует применять трубы с конической резьбой или бесшовные трубы, сваренные в единую колонну. Соединять сваркой целесообразно тонкостенные трубы из нержавеющей стали.

В случаях высокоагрессивных сред обсадные колонны могут быть снабжены оболочками из пластических масс, выбор которых зависит от свойств газов. Использование таких покрытий ограничено глубиной скважин и экономическими соображениями. Для мелких источников и скважин используют керамическое армирование сборных колодцев или керамические фланцевые трубы, например из плавленого базальта. Их установка обычно бывает продолжительной и трудоемкой.

Рациональные диаметры для транспорта однофазовой и двухфазовой жидкостей приведены в табл. 22. Как видно из рис. 126, от подбора соответствующих труб и арматуры зависят потери давления и тем самым экономика добычи.

Для добычи газонасыщенных вод особое значение имеет оборудование интервала притока с помощью перфорированных обсадных труб, фильтров и т. п. В отличие от обычных вод необходимо учитывать высокие парциальные давления газов, обуславливающие низкие $pH(CO_2, H_2S)$, коррозию (см. раздел 5.5.1), процессы инкрустации и т. п. Поэтому наиболее целесообразно применять фильтры из нержавеющей стали (стали, пластмасс и т. п.). При добыче газонасыщенных вод в бальнеологии хорошо зарекомендовали себя керамические и прогрессивные сегментные фильтры Свободы [395].

В тех случаях, когда при добыче воды происходит смещение точки эвазии до уровня водоносного горизонта, желательно, чтобы проницаемость фильтра была большей, чем у окружающих пород. Наиболее существенна эта рекомендация для трещинных и карстовых коллекторов.

Сравнение гидродинамических характеристик фильтров с точки зрения проницаемости и потерь давления однозначно показывает преимущество сегментных фильтров из полипропилена [395] или кольцевых металлических фильтров (фирмы «Джонсон» и др.).

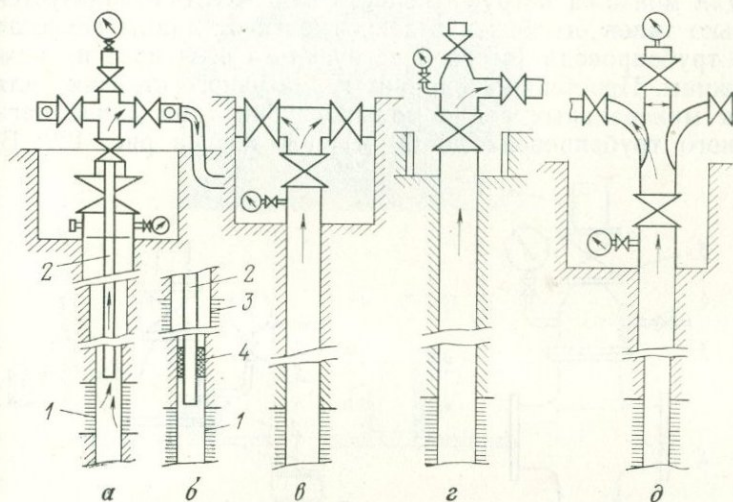


Рис. 126. Схемы оголовков и оборудования скважины для эксплуатации самозливом

а — противовыбросовая крестовина с подвесными распорками для добычи из одного коллектора; *б* — то же, с подвешенным на распорках пакером, разделяющим два коллектора, с возможностью одновременной добычи через межтрубное пространство; *в* — осевой оголовок из чугуна литья Т-образной формы; *г* — осевой оголовок, обеспечивающий возможность спуска испытательных приборов, из неправильного чугуна литья Т-образной формы (с изменением диаметра по оси скважины); *д* — оголовок для добычи гипертермальных вод (венгерского типа)
 1 — перфорация обсадных труб, фильтр; 2 — эксплуатационная магистраль; 3 — верхний интервал притока; 4 — подвесной пакер; 5 — цементация; 6 — водоносный горизонт

5.3.2. Оголовок скважины

Для добычи газонасыщенных вод следует применять снаряжение с минимальным гидравлическим сопротивлением. Этот принцип действителен прежде всего для устьевой части скважины, особенно при эксплуатации с герметичным оголовком. В соответствии с целями разведки или глубины скважины, а также с ожидаемым давлением на устье конструкция оголовков может сильно отличаться. Для глубоких разведочных скважин, используемых как эксплуатационные, часто применяются противовыбросовые крестовины (см. рис. 126, *а*), известные при добыче нефти, у которых ступенчатая колонна 2 иногда бывает установлена на скважине с помощью подвешенного пакера 4 (см. рис. 126, *б*). Иногда встречается применение чугунных фасонных деталей типа Т (см. рис. 126, *в, г*) или крестообразных (рис. 127), на которых временно можно разместить арматуру

для спуска глубинных приборов (см. рис. 126, з, 127, 128). В Венгрии для добычи газонасыщенных гипертермальных вод используется оголовок с дугообразными отводами (см. рис. 126, д), которые способствуют минимальным потерям при изливе.

Для монтажа погружных насосов в ЧССР используется несколько типов оголовков в зависимости от длины нагнетательного трубопровода (весовой нагрузки на оголовок) и диаметра скважины. Простейший вариант герметичного оголовка для откачек минеральных вод с малых глубин (при длине нагнетательного трубопровода до 60 м) показан на рис. 129. Более

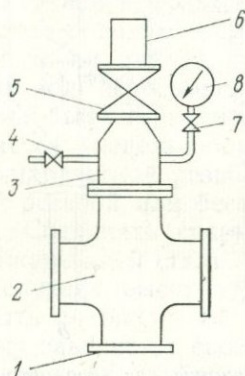


Рис. 127. Оголовок скважины для эксплуатации самоизливом

1 — фланец на обсадной трубе; 2 — корпус; 3 — адаптер для глубинных опробований; 4 — вентиль для опробования; 5 — задвижка, доступная для пропуска глубинных приборов; 6 — гайка для резьбы лубрикаторной приставки; 7 — вентиль для манометра; 8 — манометр

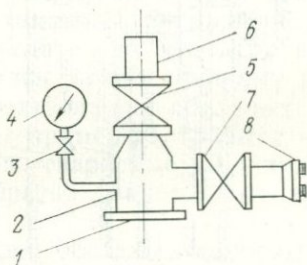


Рис. 128. Адаптер для эксплуатации самоизливом и для измерений в гидрогеологических скважинах

1 — нижний фланец на обсадной трубе; 2 — корпус из нержавеющей стали; 3 — вентиль манометра; 4 — манометр; 5 — задвижка, доступная для спуска измерительных приборов; 6 — гайка для лубрикаторной приставки; 7 — регулирующая задвижка эксплуатационной магистрали; 8 — соединение для транспортного трубопровода или пневматического шланга

массивные насосы при значительной длине нагнетательной колонны требуют, как правило, более прочного материала фланцев, уплотнения двух кабелей и т. п. (см. рис. 55). Для перевода вертикального потока смеси в горизонтальный используются, в частности, дугообразные трубы и фасонные детали с большими радиусами закругления, без изменения диаметра. В качестве перекрывающей и регулирующей арматуры используются заслонки того же диаметра что и трубы, имеющие фланцевые соединения.

5.3.3. Сепараторы

Для разделения газовой и жидкой фаз используется оборудование различного типа. Его конструкция зависит от цели и имеющегося измерительного оборудования. Согласно целевому назначению сепараторов можно разделить на:

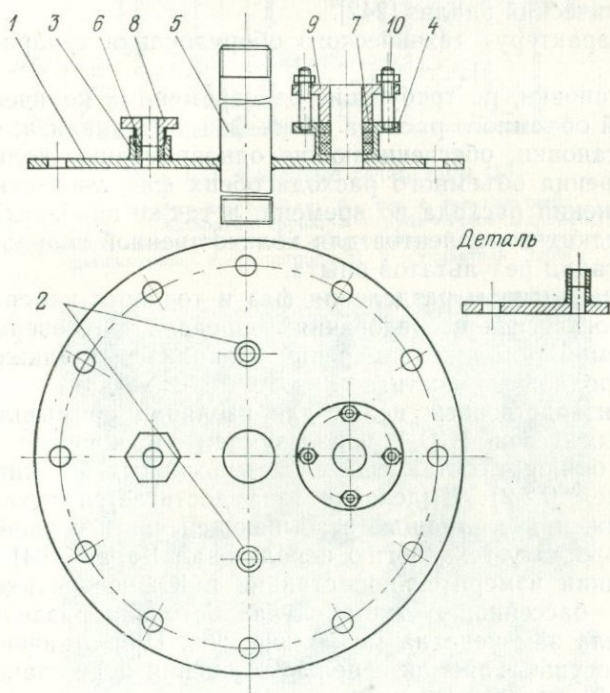
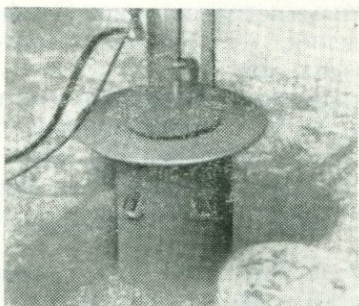


Рис. 129. Унифицированный оголовок «легкого типа» для погружного насоса с нагнетательным трубопроводом диаметра 25 мм. На фотографии приведен унифицированный оголовок, примененный на скважине BV-25 в Лухачовицах [235]. Закрепление на обсадной трубе без хомута фланца

1 — фланец; 2 — патрубки для вентилей опробования и манометра; 3 — патрубок для уплотнения кабеля; 4 — патрубок для уплотнения измерительного прибора; 5 — неподвижная муфта откачивающей магистрали; 6, 7 — уплотнения; 8 — уплотнительный винт; 9 — уплотнительное фланцевое кольцо; 10 — шпильки

1) эксплуатационные, предназначенные для промышленного использования, которые действуют:

а) с максимальным использованием газовой составляющей после ее освобождения, сжатия отделенного и высушенного газа, сжигания горючих газов и т. п.,

б) с максимальным использованием так называемого остаточного насыщения, т. е. с минимальным действием сепарационного оборудования, сохранением как можно большего количества газа в растворенном состоянии (например, для бальнеологических целей, в установках для розлива столовых минеральных вод и др.);

2) опытные, предназначенные для гидрогеологических исследований в процессе разведки, с таким разделением газовой и жидкой фаз, чтобы были обеспечены воспроизводимые и надежные результаты измерений объемного расхода обеих фаз и их периодический анализ [242].

По характеру технического оборудования сепараторы делятся на:

а) установки, не требующие одновременных количественных измерений объемного расхода обеих фаз и их анализа;

б) установки, обеспечивающие одновременные количественные измерения объемного расхода обеих фаз, учет относительных изменений расхода во времени, а также надежный анализ газовой-жидких компонентов для количественной гидравлической интерпретации результатов опыта.

Степень полноты разделения фаз и точности измерения при гидрогеологических исследованиях определяется совершенством используемой методики измерений и анализов, а также свойствами природной жидкости.

В производственных целях для изоляции промышленно используемых газов (CO_2) используются упрощенные разделительные башни, составленные из массивных бетонных колец (см. раздел 6.2.2). Выделение газа достигается путем создания разрежения с помощью всасывающей части первой ступени компрессора. Эту технологию использовал Карас [104] при конструировании измерительной станции в Южно-Славяцком буровом бассейне; в этом случае бетонная разделительная башня была заменена на металлическую. При откачке подземных вод, осуществляемой с целью осушения и дегазации шахтных полей, часто используются простые сепараторы со свободным уровнем (см. рис. 71), которые особенно удобны для неполярных газов (CH_4 , N_2 и др.). Иногда используются разделители лежащего типа (трапы), известные в нефтяной практике, или простые разделители с перегородками (рис. 130) [14], непригодные для тонких измерений и регулярных анализов. Поэтому в ЧССР были внедрены так называемые динамические сепараторы, сконструированные по принципу разделяющего конуса в цилиндрическом сосуде (см. рис. 67; рис. 131). Эти се-

параторы изготовляются в двух вариантах (переносные и передвижные), позволяющих измерять очень сложно разделяемую систему CO_2 —вода. При сепарации происходит неравновесное

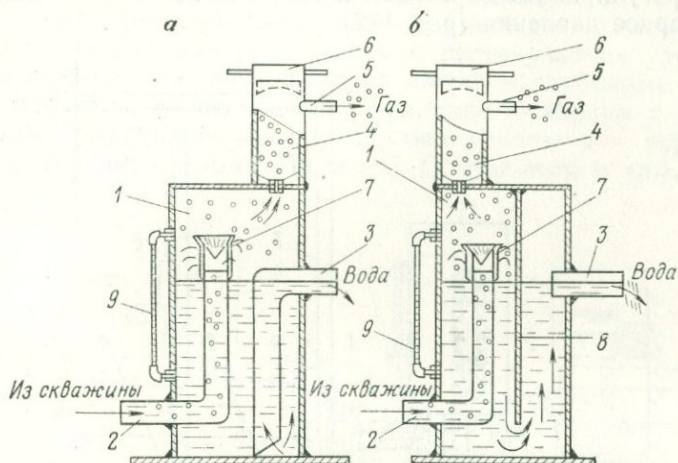


Рис. 130. Камерные сепараторы [14]

а — тип без перегородок; *б* — тип с перегородкой;
 1 — камера; 2 — подводная труба; 3 — труба сброса жидкости; 4 —
 отделитель капель; 5 — труба сброса газа; 6 — крышка; 7 — раз-
 брызгиватель; 8 — перегородка; 9 — указатель уровня



Рис. 131. Переносной сепаратор, показанный на рис. 67 (опытная модель) при пробной откачке минеральной воды из скважины NB-2 (Млекосрбы) с оборудованием для отбора проб газа (см. рис. 87)

выделение менее растворенных компонентов в газовую фазу, анализ которой по сравнению с жидкой фазой более прост [241] (см. раздел 4.4).

Сепаратор (см. рис. 131), можно использовать на курортах и при розливе минеральных вод для отделения и использования избыточного газа, причем содержание избыточного газа в воде можно регулировать до насыщения на 0,05 МПа превышающего атмосферное давление (рис. 132).

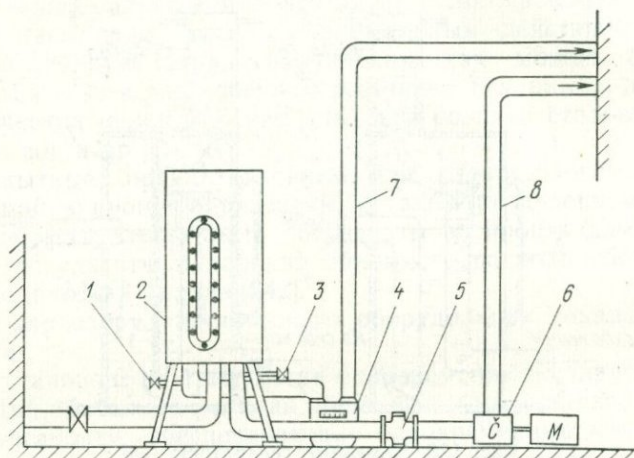


Рис. 132. Применение переносного сепаратора для отбора минеральной воды с использованием газовой фазы

1 — вентиль опробования газа; 2 — сепаратор; 3 — вентиль опробования воды; 4 — газовый счетчик; 5 — водомер; 6 — насос для минеральной воды; 7 — газовая магистраль; 8 — водяная магистраль

5.4. КОНТРОЛЬНОЕ, ИЗМЕРИТЕЛЬНОЕ И РЕГУЛИРОВОЧНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

5.4.1. Контроль, измерение и регулирование уровня и давления

При откачке газонасыщенных вод, как правило, нельзя применять уровнемер непосредственно в эксплуатационной скважине. Пульсация, вызываемая выделяющимся в межтрубном пространстве газом, требует либо монтажа вспомогательной колонны (см. рис. 5) с вмонтированным в нее уровнемером, либо спуска глубинного дистанционного манометра ниже уровня насоса (рис. 133). Фирма «Плюгер Гамбург» поставляет к погружным насосам индикатор уровня, работающий под давлением на принципе сопротивления, который обеспечивает индикацию и дистанционную регистрацию уровня в скважине. Фирма «Лейтерт, Ербсторф» близ г. Люнебурга поставляет для эксплуатационных и наблюдательных скважин регистрационные глубинные манометры с пьезоэлектрическим элементом. В г. Брно был сконструирован манометр с центробежной компенсацией вращающегося поршня, с возможностью дистанционной (цифро-

вой) регистрации и регулирования давления в скважине. Кроме того, был предложен прибор, имеющий механические подвижные детали и основанный на принципе электромагнита, колеблющегося тонкостенного резонансного цилиндра. В СССР было сконструировано несколько типов уровнемеров и манометров, предназначенных для регистрации и регулирования уровня газонасыщенных вод. Используются также и глубинные индикаторы давления, работающие на принципе мембраны с электромагнитно возбуждаемой струной; они удобны для периодических измерений (фирма Maitek Q. G. Hamburg и др.).

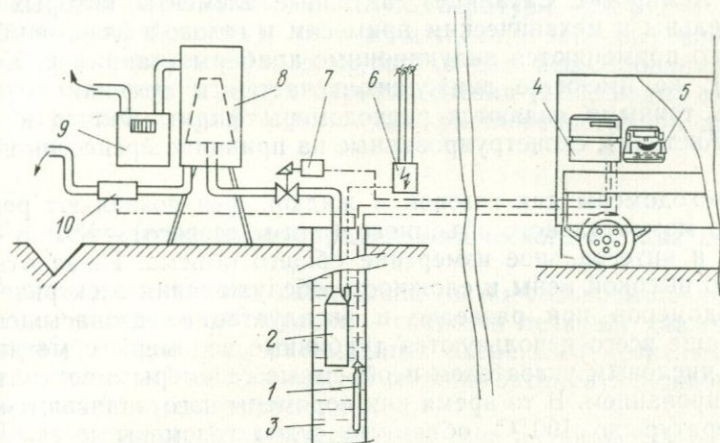


Рис. 133. Оборудование для откачек (выпусков) с автоматическим регулированием дебита воды с помощью измерения давления глубинным манометром в откачиваемой скважине

1 — скважина; 2 — насос; 3 — глубинный электрический манометр; 4 — станция наблюдения; 5 — электрическая пишущая машинка (или перфоратор лент); 6 — привод питания для насоса; 7 — сервопривод задвижки регулятора; 8 — сепаратор; 9 — газовый счетчик с суммирующим регистратором; 10 — расходомер с дистанционной регистрацией и регулированием

Если содержание газа низкое, а монтажные размеры скважин и колодцев достаточны, то можно использовать и обычные поплавковые контактные и емкостные уровнемеры. Так, например, для регулирования эксплуатационного режима на курорте Лухачовице использованы элементы измерительной станции (см. рис. 63) [307]. При этом типе вод для регистрации и регулирования давления в процессе откачек с помощью погружных насосов можно использовать обычные элементы электрических, гидравлических и пневматических систем регулирования. При установленных параметрах насоса и постоянном сечении труб (или регулирующего элемента) существует обратная связь между положением уровня в межтрубном зазоре и давлением на устье нагнетательной магистрали (для установившегося режима откачки).

5.4.2. Контроль, регистрация и регулирование расхода

Приборы, используемые при опытных откачках в разведке (водосливные и манометрические расходомеры), как правило, не пригодны для продолжительной эксплуатации, так как они быстро корродируют. Если откачиваемая смесь на устье скважины практически однофазовая, то для измерения газа и жидкости можно применить обычные измерители, известные в химико-технологической практике для корродирующих сред [363]. Кроме самых обычных турбинных расходомеров (например, типа Хемпроект Саталице), активные элементы которых чувствительны к механическим примесям и газовой фазе, наиболее широко применяются индукционные приборы (например, Хепос, Брно), не имеющие движущихся частей и сужения сечения. Очень точными являются расходомеры фирмы Фишер и Портер (Австрия), сконструированные на принципе прецессии вихря [240].

Расходомеры для газовой и жидкой фаз позволяют регистрацию моментального объемного (или массового) расхода жидкости и интегральное измерение общего объема. Из-за относительно высокой цены и сложности обслуживания электрических расходомеров при разведке и эксплуатации газонасыщенных вод чаще всего используются турбинные водомеры с механическим числовым указателем и объемные газомеры с вентильным регулированием. В то время как водомеры изготавливаются для температур до 100°C, объемные сухие газомеры и газомеры с жидким наполнителем имеют температурное ограничение (до 30°C). Разовое кратковременное измерение допускается и при температурах до 70°C.

Электрические расходомеры имеют по сравнению с механическими то преимущество, что их можно при соответствующем подключении (переходнике) в комбинации с сигналом уровнемера или манометра использовать для регулирования расхода и уровня, подсоединив к сервоприводу регулировочную заслонку на напорной магистрали [363]. Пример такого регулирования, основанного на регистрации объемного расхода сепарированной жидкости, показан на рис. 133.

5.4.3. Контроль и регистрация температуры

Для контроля температуры газонасыщенных вод всех типов используются прежде всего точные стеклянные термометры. Они опускаются непосредственно в воду на изливе или устанавливаются в трубопровод в специальных герметичных гнездах как можно ближе к оголовку скважины. Как правило, измерения производятся с точностью 0,1—0,5°C. Кроме этого, используются термометры с терморезисторным сопротивлением. Термометры с нитью сопротивления (например, платиновый)

более стабильны, а термисторные — более чувствительны. Эти приборы требуют частого эталонирования [166, 422].

Для регистрации температуры наиболее удобны термометры с платиновым сопротивлением в керамической оболочке в трехпроводниковом подключении, поскольку соединительная проводка от места измерения до узла регистрации подвержена большим колебаниям температур [35, 119]. Регулировка температуры менее обычна, так как температура воды зависит от температуры в пласте и интенсивности добычи (см. раздел 5.1.3). Температуру можно регулировать либо изменением расхода (согласно зависимости температура—расход в очень ограниченных пределах), либо охлаждением или нагревом. Нагрев иногда применяется на курортах для использования природных холодных вод при бальнеолечении [117]; воды, однако, при нагревании теряют часть газа, растворенного при данном давлении.

5.4.4. Контроль и регистрация химического состава вод

В некоторых случаях химический состав газонасыщенных вод зависит от режима откачки — скорости течения, давления и температуры. Для вод, насыщенных инертными неокислыми газами, химический состав при изменении эксплуатационного режима меняется незначительно.

Первые изменения химического состава проявляются в форме выделения газов в точке эвазии, и как следствие этого начинается интенсивное выпадение некоторых растворенных веществ (карбонатов и т. п.). Изменение парциального давления CO_2 и H_2S в растворе проявляется вначале в виде изменения (повышения) рН, выпадения осадка. Такие преобразования сказываются на электропроводности. Поэтому именно электропроводность чаще всего наблюдается и регистрируется. На источниках, используемых для бальнеологических целей, ведутся наблюдения за газонасыщенностью, а иногда и за окислительно-восстановительным потенциалом.

При откачке минеральных вод среди растворенных газов стремятся наблюдать главные компоненты, прежде всего CO_2 и H_2S . Для их определения применяются лабораторные методы индикации и регистрации (см. раздел 4.4), хотя некоторые из газов могут исследоваться путем автоматической регистрации. Препятствием для производственного использования непрерывно и периодически действующих анализаторов помимо высокой цены является необходимость частого их эталонирования, что требует высококвалифицированного обслуживающего персонала. В этом смысле более выгодно для анализов использовать простые переносные приборы (см. раздел 4.4).

подавляющее большинство газоанализаторов, используемых для непрерывных или периодических анализов, сконструировано для исследования состава дымов или рудничных газов и струй [416]. Газы в подземных водах от этих смесей существенно отличаются высоким содержанием некоторых компонентов (например, CO_2 , CH_4 или N_2). Причем при отборе газонасыщенных вод и их сепарации на оборудовании, показанном на рис. 131, преобладающая часть изменений отражается на составе газовой фазы. Жидкая фаза сохраняет практически постоянный состав.

Состав жидкой фазы можно автоматически анализировать (по присутствию в ней CO_2 или H_2S) с помощью дозаторов, которые часть протекающей жидкости переводят в автоматические титровальные устройства, в десорбционное оборудование и т. п. Один из удобных дозаторов показан на рис. 107.

5.5. КОРРОЗИЯ И ИНКРУСТАЦИЯ

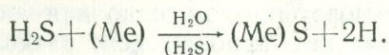
При эксплуатации газонасыщенных вод, а также при некоторых опытных откачках, выполняемых в процессе разведки, отрицательно проявляются коррозионные и инкрустирующие свойства воды. Эти свойства оказывают решающее влияние на выбор технологии и техники откачек, оборудования скважин, эксплуатационного оборудования и трубных коммуникаций. Под действием коррозии и инкрустации изменяется химический состав исходной жидкости; в воде и газовой фазе появляются новые вещества, которые могут отрицательно влиять на дальнейшее использование воды и газа.

5.5.1. Коррозия

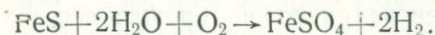
Коррозионное воздействие на снаряжение скважин и арматуру имеют прежде всего кислые газы (H_2S , CO_2), а также кислород и водород. Некоторые компоненты смеси газов (как, например, углеводороды при высокой концентрации), наоборот, подавляют коррозионное влияние CO_2 в водном растворе на металлы. Этот факт связан с изменением химической активности газов в чистом виде и в смесях (см. раздел 2.4.1). Углеводороды, однако, могут быть источником органического вещества, которое вместе с O_2 создает условия для деятельности десульфуризирующих бактерий, восстанавливающих сульфаты до сульфидов и сероводорода.

Из природных газов в активизации процессов коррозии не принимают участия только азот и радиоактивные газы (Ar, He, Rn).

Наибольшее коррозионное воздействие оказывает H_2S [85], которое для ряда металлов можно выразить уравнением:



Особенно подвергается коррозии стальное оборудование скважины. На ее поверхности образуется черная пленка сульфида FeS, образующего в водной среде с чистым металлом электролитическую пару. Коррозионное действие H₂S активизируется присутствием CO₂ или O₂. При участии O₂ FeS окисляется до растворимого FeSO₄.

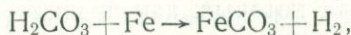
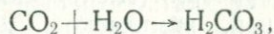


При совместном воздействии микроорганизмов и углеводов окисляется и часть H₂S, причем образуется H₂SO₄. Кислота снижает pH среды, что ускоряет коррозионное воздействие CO₂ даже при его малых концентрациях.

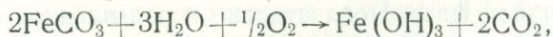
В процессе движения воды в скважине продукты коррозии переносятся при разрушении материала на поверхность, которая подвергается также действию коррозии. В состоянии покоя поверхность скважины покрывается пленкой продуктов коррозии, которая предохраняет металл от дальнейшего разрушения.

При образовании FeS в атмосфере H₂S возникает газообразный водород, проникающий в атомной форме в решетку металлов, приводя тем самым к ярковыраженной межкристаллической коррозии. В местах деформаций и пустот возникает его рекомбинация до молекулярной формы, приводящая к росту давления от 10⁵ до 10⁷ МПа. При поверхностном воздействии водорода происходит вздутие материала. Глубинные процессы в металле под давлением создают трещины, увеличивающиеся при механическом напряжении конструкции. Так как сопротивляемость десульфурующих бактерий к повышенной температуре увеличивается при росте давления (при нормальном давлении оптимальная температура около 40 °C), то коррозионные явления могут возникать и на значительных глубинах.

В подземных водах чаще всего проявляется коррозионное воздействие CO₂. Оно влияет на металлические, а также некоторые иные материалы, такие как цемент, даже в нейтральной среде (см. раздел 6.4.2). Из металлических материалов коррозии подвержены прежде всего железо и низколегированные стали по следующей схеме:



что приводит к образованию водорода, который в молекулярной форме небезопасен. Активизирующее влияние кислорода при коррозии с участием CO₂ можно схематически выразить уравнением:



причем регенерируется CO₂. Этот тип коррозии наиболее опасен, так как он возрастает пропорционально парциальному

давлению CO_2 . При парциальном давлении $>0,05$ МПа коррозия возможна, а при $>0,2$ МПа — неизбежна. Примерно до $0,5$ МПа при 25°C коррозионность CO_2 растет в прямой зависимости от парциального давления, но при дальнейшем его росте она уменьшается, достигая максимума при 3 МПа [401]. На коррозионное воздействие CO_2 активизирующее воздействие оказывает концентрация солей, прежде всего хлоридов. С одной стороны, повышается парциальное давление в результате эффекта высаливания (см. раздел 2.4.5), а с другой — разрушается защитный слой продуктов коррозии при замещении окислов и карбонатов растворимыми хлоридами. При высоких концентрациях хлоридов защитный слой совершенно не образуется.

Коррозия цементации скважин затруднена ограниченной проницаемостью затрубного пространства и цементного камня. Быстро наступает насыщение поверхности цемента продуктами коррозии — CaCO_3 , который создает защитный слой, препятствующий проникновению дальнейших порций CO_2 [401]. На поверхностном оборудовании (бетонированных основаниях зданий, бассейнов и т. п.) коррозионная поверхность нарушается атмосферным влиянием и циркулирующей воды. Воздействует и атмосферный CO_2 , поэтому поверхностные конструкции наиболее подвержены коррозии. Ориентировочным показателем агрессивности воды, содержащей CO_2 , является проба на ее отношение к CaCO_3 . Эту агрессивность можно рассчитать обычными способами [388].

Кислород в подземных водах присутствует в малых концентрациях, которые сами по себе не могут вызывать коррозию. Однако он является активизирующим агентом коррозионного действия H_2S и CO_2 .

Интенсивность коррозии обычно возрастает с расходом воды. Развиваются процессы эрозии и абразии поверхности под влиянием и минеральных составляющих, а отчасти и интенсивного обновления концентрации корродирующей среды. Поэтому корродирующее воздействие газонасыщенных вод является проявлением всех типов коррозии (электрохимической, гальванической, электролитической, химической, микробиологической и механической), среди которых, как правило, преобладает влияние химической коррозии.

Оценка интенсивности коррозии. Об опасности коррозии сигнализирует прежде всего присутствие корродирующих составляющих в газовой фазе подземных вод (H_2S , CO_2 , O_2) помимо концентрации соли, низкого рН и наличия органических кислот в жидкой фазе. Показательно и повышенное содержание продуктов коррозии, особенно после кратковременной остановки скважины и возобновления эксплуатации с более высоким расходом воды.

Для измерения степени коррозии газонасыщенных вод наиболее выгодно использовать прямые методы, как, например, подвешивание прямо в скважине эталонных образцов из рассматриваемого материала. Фирма «Шлюмберже» [381] использует индукционные методы определения толщины материала обсадных труб с помощью прибора, опущенного в скважину на кабеле. Быстрое определение основано на измерении сопротивления двух ветвей металлического проводника из исследуемого материала, одна из которых подвержена коррозионному воздействию воды, а другая изолирована от среды [47]. Значительную степень разрушения труб можно установить с помощью глубинного индикатора, имеющего большое число элементов касания, измеряющих глубину нарушения поверхности по окружности [78]. На малых глубинах целесообразно использовать погружной перископ или наблюдать стенки с помощью погружной телевизионной камеры с цветным изображением.

Лабораторные методы определения коррозии регламентированы государственными стандартами СSNO38101 и O38102. При использовании эталона из наблюдаемого материала можно установить зависимость коррозии от времени при статических и динамических условиях по определению потери массы с помощью измерения и микроскопически, по шлифам. Лабораторные испытания зависят от изменения условий, особенно при утечке газов из воды, а испытания в автоклавах технически очень сложны.

Защита от воздействия коррозии. Эффективной защитой от коррозионного влияния газов подземных вод может быть только использование соответствующих антикоррозийных материалов или защита поверхности обычных материалов. Так называемая катодная защита применима прежде всего для поверхностного оборудования, а также при борьбе с внешними и внутренними последствиями электрохимических процессов.

Против коррозионного воздействия CO_2 рекомендуется применять отборные легированные стали, а для смесей CO_2 и H_2S — хром-молибденовые стали. Материал для трубопроводов в среде H_2S не должен иметь мартенситовую структуру. Этим условиям отвечают низколегированные стали или высоколегированные стали и чугуны. Для эксплуатации минеральных вод, содержащих газовые компоненты, рекомендуется применение некоторых пластических масс с достаточной механической прокаткой. Их покрытия на металлической основе только лишь повышают долговременность службы, но не являются окончательным решением, ввиду способности газов диффундировать через эти оболочки [176]. Чаще всего металлические трубопроводы защищают от коррозии внутренней резиновой облицовкой или нанесением керамических материалов (стекла, базальта). Для неглубоких скважин непосредственно используются базальтовые фланцевые трубы или материалы из химической керамики.

Замедлители (ингибиторы), введенные в нефтяной и газовой промышленности, представляют собой химические вещества, которые при реакции, адсорбции или хемосорбции создают катодную или анодную охранную пленку на поверхности материала. Это могут быть как неорганические (фосфаты, бораты, хроматы, нитраты, сульфаты), так и органические материалы (альдегиды, амины, диамины, тиоцианиды и др.) [401]. Их применение при отборе газонасыщенных вод зависит от цели использования и экономических показателей. Нельзя применять ингибиторы, хорошо растворимые в воде или изменяющие химические и физические свойства среды, применяемой в процессе эксплуатации минеральных вод для бальнеологических целей. Необходимо следить за тем, чтобы концентрация веществ, выпускаемых с водой в общественные стоки, не превышала допустимых границ водно-хозяйственных норм. Некоторые типы замедлителей, как, например, конденсированные фосфаты, одновременно предотвращают коррозию и ограничивают инкрустацию.

5.5.2. Инкрустация

Возникновение инкрустации — выпадение из раствора твердых отложений и осаждение их на стенках водозаборного и эксплуатационного оборудования — непосредственно связано с химическим составом вод и режимом их откачки.

В коллекторе подземная вода обогащается определенными неорганическими и органическими компонентами [356]. При откачках вода подвергается изменению давления, температуры, меняются ее физические свойства и химический состав. В близком и отдаленном окружении скважины, в пласте изменяются условия формирования химического состава (например, интенсивность выщелачивания, растворение газов и т. п.). Эти явления в скважине наиболее остро проявляются с того момента, когда начинается выделение газовой фазы.

Условия для выпадения из раствора твердых осадков могут быть физическими и химическими. Физическим процессом является снижение растворимости при падении температуры, под химическим понимается нарушение ионного равновесия между веществами при освобождении части растворенного газа. Указанные процессы чаще всего проявляются совместно на всех этапах выпадения осадка, а иногда совместно с микробиологическими процессами.

Первым этапом является образование скопления молекул, которые переходят в зародыши кристаллов (кристаллические ядра). Кристаллы разрастаются, если достигнуто пересыщение раствора. На практике было доказано, что интенсивность роста кристаллов минеральных новообразований обусловлена эвазией всех газов, а не только CO_2 . Эти сведения действительны и для вод, у которых при эвазии не нарушено карбонатное равнове-

сие. Объяснение этого следует искать в процессе эвазии, при котором микроскопические пузырьки создают местные скопления молекул растворенных веществ и способствуют ускоренной кристаллизации. Поэтому многие отложения бывают часто пористыми и содержат свободный газ.

В зависимости от термодинамических и гидравлических условий в движущейся воде и смеси воды и газа возникают либо мягкие пористые осадки, либо весьма твердые или чередующиеся компактные отложения — инкрустация (см. раздел 3.4.7).

Этот процесс зависит также от физических свойств поверхности и полярности кристаллов. Гидрофильные и шероховатые поверхности, подвергшиеся коррозии, в первую очередь способствуют образованию корки инкрустации. Быстрое течение смеси замедляет процесс инкрустации, однако при этом возникает очень твердые отложения. При медленном течении возникают хлопьевидные мягкие отложения, имеющие значительную толщину. Корка инкрустации бывает часто пронизана материалом коллектора и продуктами коррозии. Эти частицы обычно являются кристаллизационными центрами выпадения осадка. В поперечном разрезе отложений в трубах по цвету и степени гомогенности инкрустации можно судить о режиме ее образования.

Наиболее частым компонентом корки инкрустации бывают карбонаты, прежде всего кальциевый и железистый. Интенсивность выделения CaCO_3 обусловлена отношением составляющих раствора $\text{CO}_2\text{—H}_2\text{CO}_3\text{—Ca(HCO}_3)_2\text{—CaCO}_3$. Эти процессы связаны с агрессивностью CO_2 , т. е. с растворением CaCO_3 (см. раздел 4.6.2).

Образование корки инкрустации других типов (кремнистых, сульфидных) связано с выделением газов лишь косвенно.

Измерение толщины корки инкрустации. Изменение дебита скважины или давления на устье является первым сигналом нарастания корки инкрустации на ее стенках. Поскольку при этом меняются термоизоляционные свойства стенок скважины, увеличивается скорость течения, то изменяется и температура воды (у гипертермальных источников, как правило, она увеличивается). Снижение дебита чаще всего проявляется при зарастании фильтра. Этот процесс не всегда заметен на поверхности (в перекрывающей арматуре, изгибах труб); инкрустация заметно проявляется в верхних участках скважины. Сниженную пропускную способность фильтра можно установить с помощью глубинных реометров [211, 232, 234].

Поскольку начало инкрустации зависит от эвазии газов, то можно заранее установить ее положение при определении давления насыщения и точки эвазии (см. раздел 3.5.8) или путем непосредственного измерения. Образование инкрустации на обсадных трубах можно определить по уменьшению диаметра

скважины при кавернометрии. С помощью спущенных в скважину металлических эталонов вытянутой формы, изготовленных из материалов, сходных с материалом обсадных труб, можно определить интенсивность и местообразования инкрустации. Однако при этих исследованиях в месте возникновения инкрустации и на эталоне условия течения отличаются. Поэтому целесообразнее проводить непосредственные наблюдения в скважине [173, 259].

Расчеты возможного образования инкрустации на основе состава вод базируются на анализах глубинных проб с одновременным измерением основных данных *in situ* (рН, температура, удельная электропроводность) [59, 273].

Защита от инкрустации. Инкрустацию можно предупредить только частично путем изменения условий эксплуатации, например изменением скорости течения воды. Однако выделение газов в скважине предупредить нельзя. Эффективной защитой является использование ингибиторов [400, 401].

Наиболее часто используемые ингибиторы против карбонатов — легко растворимые в воде неорганические полифосфаты. Однако они недостаточно стабильны при высоких температурах и в присутствии микроорганизмов. В последнее время чаще применяются органические полифосфаты и их смеси [7, 369].

Защита от коррозии часто бывает одновременно и эффективной защитой против образования отложений (инкрустации). На гладкой, не нарушенной коррозией стенке труб при достаточной скорости течения не могут осаждаться вторичные продукты минералообразования. Некоторые ингибиторы против коррозии (например, конденсированные фосфаты и алколамины) действуют также как ингибиторы против инкрустации. Они представляют гранулы с ограниченной растворимостью, которые насыпаются в необходимом количестве в скважину и осаждаются на забое [217, 344].

Иногда для этих целей в проточной части скважины помещается особая перфорированная емкость, наполненная гранулами. При постепенном растворении активное вещество переходит в водный раствор и препятствует образованию кристаллов вокруг кристаллизационных центров (частиц цемента пород, скопления ионов, пузырьков газа и т. п.). Выделяющиеся карбонаты и силикаты при этом образуют аморфные суспензии, которые уплываюи с водой.

Регрессивной защитой или ликвидацией инкрустаций является их периодическое растворение кислотой [95] или снятие корки с помощью гидравлических ударов в забойной части скважины (см. раздел 3.4.7). Для некоторых месторождений гипертермальных вод единственной эффективной защитой от интенсивной инкрустации является периодическое перебуривание скважины.

5.6. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИИ

При откачках газонасыщенных вод, особенно при длительной эксплуатации, а иногда и в период разведки и опытных откачек, могут возникнуть ситуации, угрожающие безопасности людей и оборудования, иногда приносящие вред здоровью и вызывающие народнохозяйственный ущерб. Согласно времени возникновения или последствиям можно выделить следующие виды опасностей:

1) при разведочных работах (на этапе буровой разведки, испытаний притока и режимных наблюдениях источников газонасыщенных вод);

а) для живых организмов (людей, животных, растений) вследствие прежде всего токсических воздействий (см. раздел 2.3.7), а также при поражении во время аварий оборудования или при взрыве (см. раздел 2.3.6);

б) для оборудования и зданий вследствие выброса воды или взрыва газов и разрушения оборудования;

2) при эксплуатации газонасыщенных вод.

В период разведки и эксплуатации в окрестностях скважины, вскрывшей газонасыщенную воду, в местах утечки газа из-за негерметичности арматуры и т. п. могут образовываться взрывоопасные газовоздушные смеси или концентрироваться ядовитые газы (прежде всего H_2S). Наиболее опасны в этом отношении подвалы и ямы около устья объектов (колодцев, скважин), имеющие затрудненный обмен воздуха. При большом количестве растворенных газов может возникнуть скопление их в закрытых помещениях, где расположены сепараторы, накопительные бассейны, насосы и т. п.

Из-за различной растворимости CO_2 и CH_4 взрывчатые смеси могут образовываться и над уровнем углекислой минеральной воды (согласно стандарту ČSN868000, см. раздел 6.1.2). Смесь метана и водяных паров при определенных обстоятельствах тяжелее воздуха. При недостаточном разбавлении этой смеси углекислым газом может произойти ее взрыв на контакте с воздухом (см. раздел 2.3.6).

Соблюдая основные требования правил безопасности при разведке газонасыщенных подземных вод [413], можно избежать опасных взрывов, пожаров, аварий или отравления обслуживающего персонала. Особенно необходимо следить за тем, чтобы обслуживающий персонал буровых и насосных установок при работе с водой, насыщенной H_2S , пользовался противогазами. В процессе разведки углекислых вод со спонтанными выделениями CO_2 или других газов желательно проветривать рабочие места. Значительные опасности возникают при возможных авариях бурового инструмента под влиянием коррозии при его нагрузке [295]. Эти опасности возрастают с глубиной скважины при увеличении нагрузок и температуры.

При откачке газонасыщенных вод иногда недооцениваются опасности, возникающие из-за плохого уплотнения арматуры и эксплуатационного оборудования. Большинство эксплуатирующихся источников газонасыщенных вод (минеральных, термальных) расположено в нижних этажах курортных зданий или специальных зданий, при положении устья ниже дневной поверхности. Эти здания, подвалы, приямки и т. п., удобны для монтажа арматуры, теплоизоляции или с точки зрения урбанистической. Недостатком их является очень затруднительное или невозможное проветривание. Так, старые объекты на курортах и предприятиях розлива известных минеральных вод в ряде случаев потребовали реконструкции именно с учетом возможностей соблюдения требований техники безопасности. Для регулярного наблюдения за режимом подземных вод необходимо использовать простые анализаторы, предназначенные для контроля качества атмосферы в окрестностях устья скважины (переносные шахтные интерферометры, детекторные трубки и т. п.).

Основные требования к разведке и эксплуатации газонасыщенных вод с точки зрения техники безопасности работ можно свести к следующему.

1. При гидрогеологической разведке необходимо как можно раньше определить качественный и количественный состав и объемы газов в воде воспроизводимыми и надежными методами (как правило, с помощью отбора глубинных проб вод или поверхностной дегазации, при анализах, проводимых на месте).

2. Для источников, колодцев и скважин, предназначенных для долгосрочной эксплуатации, провести такой комплекс гидрогеологических исследовательских и разведочных работ, чтобы был надежно установлен режим давления газов в водоносном горизонте и его предполагаемое развитие во времени (включая химический состав газов и воды).

3. Испытания притока должны быть проведены таким образом, чтобы оценить возможный способ эксплуатации, транспорта или дегазации воды при соблюдении всех условий техники безопасности.

Несоблюдение этих принципов приводило в прошлом к ряду опасных аварий, отравлений и т. п. со смертельными случаями и к разрушению дорогостоящих зданий и оборудования.

Так, например, в Венгрии недавно произошла серьезная авария бассейна в Бекешабе [138]. Здесь из подземной воды, отбираемой для консервного комбината, в бассейне водоема долгое время выделялось малое количество метана, который в смеси с воздухом вызвал взрыв. Разрыв бетонного бассейна водоема (рис. 134, 135) вызвал смертельные травмы работающих и остановку производства. Этот опыт заставил ряд водохозяйственных организаций в Венгрии приступить к ускорен-

ному решению проблем изучения газов в подземных водах [138], с использованием результатов исследований и приборов Научно-исследовательского института геологической инженерии в г. Брно [217, 265].

Во многих случаях обнаруживается обогащение подземных вод углеводородами вследствие негерметичности разведочных

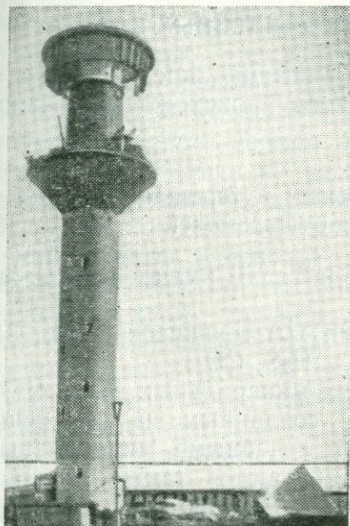


Рис. 134. Авария на водонапорной башне в Бекешабе (Венгрия). Общий вид (фото С. Каразони)

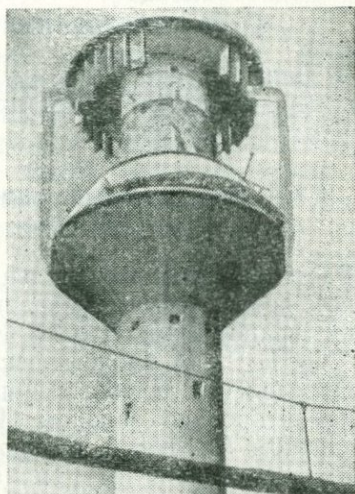


Рис. 135. Авария на водонапорной башне в Бекешабе (Венгрия). Деталь бегонного бассейна после взрыва метана, выделившегося из воды (фото С. Каразони)

выработку (структурных и эксплуатационных скважин на битумы). Это обогащение, как правило, не удастся выявить раньше, чем водоносный горизонт не будет насыщен газом или не произойдет ряд небольших возгораний и взрывов в приусадебных колодцах. Устранение таких утечек газа и насыщения им вод технически сложно, а часто и неосуществимо. Обычной причиной таких явлений бывает несоблюдение правил и технических проектов на разведочные буровые работы, коррозия снаряжения, а иногда и некачественная ликвидация скважин.

6. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГАЗОНАСЫЩЕННЫХ ВОД И ИХ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

6.1. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГАЗОНАСЫЩЕННЫХ ВОД

В данной главе будет уделено внимание прежде всего водам, пересыщенным газом природного происхождения, — минеральным и термальным.

6.1.1. Использование минеральных и термальных вод для лечебных и курортных целей

Растворенные в минеральных водах газы имеют важное значение с нескольких точек зрения:

а) терапевтической (CO_2 , H_2S , Rn); б) технической (N_2 , CH_4 , O_2 , CO_2 , H_2) и в) биологической (O_2 , H_2S , CO_2).

Определение лечебных природных минеральных вод в СССР регламентировано законом [428] и созданным на его основе стандартом CSN86800 . Природными лечебными минеральными водами согласно этим принципам считаются также газонасыщенные воды, которые отличаются от других вод концентрацией газов:

$$\begin{aligned}\text{CO}_2 &\geq 1 \text{ кг/м}^3 \text{ воды;} \\ \text{H}_2\text{S} &\geq 10^{-3} \text{ кг/м}^3 \text{ воды;} \\ \text{Rn} &\geq 3,7 \cdot 10^{-4} \text{ лКи/м}^3 \text{ воды}^*.\end{aligned}$$

Содержания и состав других газов этим постановлением не регламентированы. Однако прочие газонасыщенные воды могут считаться природными лечебными, если их температура выше 25°C и они содержат минимум 1 кг/м^3 воды органических (минеральных) твердых соединений или других веществ, почти не встречаемых в обычных водах (например, иод $\geq 5 \text{ мг/л}$, As $\geq 0,7 \text{ мг/л}$, Fe $\geq 10 \text{ мг/л}$ воды), или иных компонентов, имеющих фармакологическое воздействие.

Кроме этого, они должны иметь доказанные лечебные свойства, благоприятные для здоровья людей, а также обладать свойствами, позволяющими применять их для лечения в естественном состоянии или после подготовки, которая не будет нарушать их лечебные свойства и должна отвечать гигиеническим требованиям. Последний критерий бывает чаще всего препятствием для использования газонасыщенных вод, добываемых в районах угольных месторождений, а также месторождений битумов. Например, воды в районе отработанных нефтя-

* $1 \text{ Ки} = 3,7 \cdot 10^{10} / \text{с}$.

ных месторождений (так называемые нефтяные воды) часто имеют высокие содержания иода и брома, но при этом в них имеются следы жидких веществ (нефти), имеющих неблагоприятные органолептические воздействия.

В СССР воды с содержанием неорганических веществ более 1 кг/м^3 называют минерализованными; от 1 до 5 кг/м^3 — слабоминерализованными; от 5 до 15 кг/м^3 — среднеминерализованными, и выше 15 кг/м^3 — сильноминерализованными.

Чехословацкий государственный стандарт $\check{C}SN 86 8000$ в определении понятий конкретизирует природные лечебные воды как «воды, которые в отношении химического состава и физических свойств научно исследованы и имеют такое благоприятное воздействие на здоровье людей, что в интересах общества необходимо их использовать в лечебных целях». Закон [428] устанавливает принципы обязательной регистрации проявлений, охраны и использования вод этого типа. Этой мерой преобладающая часть газонасыщенных вод поставлена под контроль и охрану государства в интересах всего общества.

Особое положение среди лечебных вод занимают воды, содержащие радон (Rn). В таких водах содержания других природных газов обычно бывают незначительны, а содержания радона обычными объемными методами не поддаются измерению. Минеральные воды, содержащие радон, подразделяются по концентрации радона и его материнских радиоактивных элементов [339].

Лечебное использование газонасыщенных вод. При лечении минеральными и термальными водами прежде всего используется CO_2 , являющийся составной частью всех лечебных вод. Свободный CO_2 или освобожденный при разложении гидрокарбонатов в желудке, действует как стабилизатор секреции и мобильности органов пищеварения [23]. Его влияние на расширение сосудов ускоряет процессы ресорбции для остальных ионов, содержащихся в воде. Избыток CO_2 сохраняет карбонатное равновесие и растворимость составляющих гидрокарбонатных вод. При употреблении гидрокарбонатных вод организм подщелачивается, что обычно приводит к ряду положительных явлений (повышение выделения печенью животного крахмала, более полное использование сахара в тканях, усиление действия инсулина для регулирования глицидового метаболизма, что проявляется в снижении гликемии и др.).

Углекислый газ влияет также на реакцию мочи, особенно в нейтральной области pH. Некоторые типы вод можно также использовать и для диагностических целей. Как пример этого можно привести использование недавно открытого источника щелочной минеральной воды в Лоунах [158, 230]. Сильноминерализованные гидрокарбонатные натриевые воды из источника «На справедливости» в Лоунах (геологической структурной скважины $L_n=1$) используются, например, для функционального

исследования кислотноосновной способности регулирования почек [436]. При так называемом щелочном тесте [434] выпивается натощак 500 мл воды и периодически с часовым интервалом наблюдается рН в моче. У полностью здоровых индивидуов рН в моче поднимается выше 8,0 уже в течение 1 ч. Чем более нарушена функциональная способность почек, тем медленнее происходит подъем рН.

Лоунская щелочная вода, более концентрированная, чем всемирно известная минеральная вода Виши (Франция), продолжительное время исследовалась и в настоящее время применяется при лечении в Районном институте народного здоровья в Лоунах. Хорошие результаты были получены также при лечении сильных нефритов, хронических болезней почек (состояния после хронических гепатитов, последствий после острого гепатита, цирроза в ранних стадиях), с соблюдением большой осторожности в дозировке [436]. При лечении заболеваний дыхательных путей использовалась ингаляция аэрозолями лоунской минеральной воды, подготовленными с помощью ультразвукового аэрозолятора [435].

Описанный пример уже прославленного источника минеральной термальной воды подтверждает возможности открытия и использования в ЧССР новых источников газонасыщенных минеральных вод (основные сведения о лоунской минеральной воде приведены в табл. 23, 24).

Сероводород также имеет важные физиологические качества, используемые в бальнеологии [5]. Поэтому почти все классификационные системы лечебных минеральных вод отводят сероводороду и соединениям серы низкой степени окисления, как правило, отдельную группу или подгруппу [167, 428].

Сероводородные воды в ЧССР успешно используются особенно при наружном лечении болезней двигательных органов. Минеральные воды с повышенной температурой успешно применяются при лечении ишиаса, послеоперационных состояний, при суставном ревматизме и т. п. Классическим примером являются всемирно известный курорт Пештяны. Сероводородные воды здесь имеют значительную долю участия при формировании пелоидов, которые являются одним из главных лечебных средств пештянских лечебных процедур.

Радоновые воды в ЧССР известны практически с момента открытия радия при его экстракции из урановой смолки Яхимова, который после отработки уранового месторождения стал самым популярным курортом. Концентрация радона в здешних природных водах является наиболее высокой в мире (примерно $15 \cdot 10^3/\text{с}$). Радон используется как газ с водными парами, освобожденный из природных вод (см. раздел 6.2.2).

Природная газированная минеральная или термальная вода используется на курортах в бальнеологических целях, питьевого

Химический состав лоунских углекислых вод [230] (газовая фаза в воде)* [230]

Измерено при снижении давления, МПа	I (0,452)			II (0,622)		
	Дата измерения и опробования при сепарации	9/7 1971 г.	10/7 1971 г.	11/7 1971 г.	11/7 1971 г.	12/7 1971 г.
Средний объемный расход жидкости Q_1 , л/с	0,37	0,36	0,42	0,37	0,36	0,37
Среднее значение газового фактора	3,37	3,73	4,22	3,69	3,60	3,74
Общий объем газа в жидкости в пласте, $\text{дм}^3/\text{кг}$	4,253	4,611	5,098	Среднее 4,510		
Содержание CO_2 в газовой фазе после сепарации (на 1 м^3 воды), м^3 кг	3,236	3,581	4,048	Среднее 3,538		
	6,398	7,080	8,003	Среднее 6,995		
Содержание CO_2 в жидкой фазе после сепарации (в 1 м^3 воды), м^3 кг	Среднее 0,881			0,854	0,874	0,777
	Среднее 1,742			1,688	1,728	1,536
Всего было добыто CO_2 с минеральной водой (на 1 м^3 воды), м^3 кг	4,117	4,462	4,929	4,392	4,412	4,315
	8,140	8,822	9,745	8,683	8,723	8,531

Измерено при снижении давления, МПа	I (0,452)			II (0,622)
Общий состав газовой фазы в условиях водоносного горизонта, об. %				
CO ₂	96,83	96,36	96,69	Среднее 96,97
H ₂ S	—	—	—	—
N ₂	1,75	1,79	1,83	1,68
O ₂	—	—	—	—
Ar·10 ⁻²	2,7	2,7	2,8	2,5
He·10 ⁻²	5,6	6,1	6,25	5,27
CH ₄	1,27	1,29	1,32	1,17
H ₂ ·10 ⁻²	6,8	6,9	7,1	7,2
Давление насыщения, МПа для:				
температуры 40 °С в горизонте (1100 м)	1,89	2,07	2,316	Среднее 2,034
температуры 23 °С на уровне точки эвазии	1,406	1,543	1,705	Среднее 1,452
из них парциальное давление, МПа				
для CO ₂	0,580	0,629	0,684	Среднее 0,616
для некислых компонентов	0,826	0,914	1,011	Среднее 0,836

* В этой и следующей таблице измерения, опробование и анализы проводились при поверхностной дегазации.

Химический состав лоунских углекислых вод (жидкая фаза—вода)*

Компонент	Содержание			Компонент	Содержание		
	мг/л	мг·эquiv/л	мг·эquiv. %		мг/л	мг·эquiv/л	мг·эquiv. %
Li ⁺	74,00	10,664	2,50	Cl ⁻	710,50	20,423	4,78
Na ⁺	4140,00	180,00	42,15	Br ⁻	6,30	0,079	0,02
K ⁺	450,00	11,508	2,69	I ⁻	0,64	0,005	0,00
NH ₄ ⁺	0,00	0,00	0,00	F ⁻	3,30	0,174	0,04
Mg ²⁺	99,35	8,170	1,91	NO ₂ ⁻	0,00	0,00	0,00
Ca ²⁺	53,71	2,680	0,63	NO ₃ ⁻	0,00	0,00	0,00
Sr ²⁺	1,6	0,036	0,01	SO ₄ ²⁻	0,82	0,017	0,00
Mn ²⁺	0,0	0,00	0,00	HCO ₃ ⁻	11773,0	193,0	45,15
Fe ²⁺	7,69	0,413	0,10	CO ₃ ²⁻	0,0	0,00	0,00
Al ³⁺	0,13	0,14	0,01	OH ⁻	—	—	—
Ti	20,10 ⁻⁶	—	—	HPO ₄ ²⁻	2,68	0,056	0,01
Cu	20,10 ⁻⁶	—	—	HBO ₂ ²⁻	—	—	—
Zn	59,10 ⁻⁶	—	—	орто-SiO ₂	50,7	—	—
Pb	2,10 ⁻⁶	—	—				
Σ	4826,48	213,485	50,00	Σ	12497,24	213,75	50,00

* Анализ проб из II депрессии, отбор 12/7 1971 г.

лечения, ингаляций. Для этих целей в зависимости от химического состава вод и газов или их концентрации используются одни и те же источники или, как правило, различные источники с отличающимися свойствами. Из источников, воды которых предназначены для лечебных процедур, полезное ископаемое, как правило, отводится или откачивается в общую емкость, где оно содержится при парциальном давлении газов (прежде всего CO₂). Это оборудование расположено чаще всего под крышей зданий, откуда вода далее поступает самотеком, а избыток газа выпускается в атмосферу; используется для лечения лишь меньшая его часть. Емкости могут быть в широком смысле оборудованы как сепараторы газа и газонасыщенной воды, а согласно потребности могут быть включены в урбанистические рамки курорта, как их украшающая доминанта (как это сделано, например, на курорте Дудинце — рис. 136). Использование газовой фазы лечебных вод для технических целей в ЧССР встречается лишь в единичных случаях. Так, в Карловых Варах отделяемый CO₂ (см. табл. 18) использован цехом предприятия «Техноплин».

Использование газонасыщенных вод на курортах. Мощные источники газонасыщенных минеральных и термальных вод многочисленных государственных курортов позволяют использовать эти воды для плавательных бассейнов и бальнеолечения в санаториях, а также для промышленного розлива минеральных вод.

Для санаторного использования газонасыщенная вода поступает в бассейны (ванны) либо непосредственно из источника (скважины), либо после предварительного ее прохождения через специальные теплообменники. Второй способ чаще всего используется при эксплуатации источников гипертермальных вод (скважин), которые после использования для отопления зданий и сельскохозяйственных объектов (а также охлаждения) применяются для лечебных целей [98, 244].

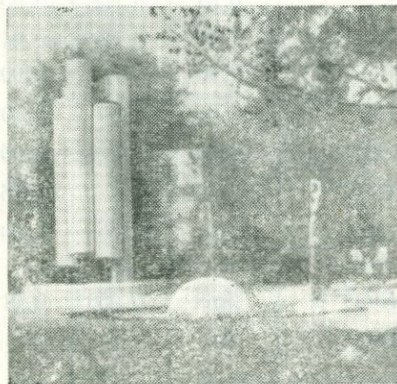


Рис. 136. Переливные разделители и накопители минеральной воды на скважине S-3 курорта Дудинце (фото И. Хованец)

Во многих городах ЧССР были построены бассейны для купания, в которых используются термальные воды естественных или искусственных источников (Бойнице, Липтовский Ян, Сантовка-Малиновец и др.). Большинство этих вод содержит высокие концентрации CO_2 , а иногда и следы H_2S .

6.1.2. Использование минеральных или термальных вод в качестве столовых

В минеральных водах, разлитых в бутылки, CO_2 придает освежающий характер напитку, а вместе с H_2S и вкусовые качества.

В минеральных водах с преобладающими ионами щелочных земель или с их высоким содержанием (гидрокарбонатные кальциевые углекислые воды) повышенное содержание CO_2 является условием, предотвращающим выпадение осадков CaCO_3 . При этом именно этот тип столовых минеральных вод должен применяться наиболее широко для компенсации недостающих живым организмам ионов щелочных земель. Существует определенная зависимость между распространенностью сердечно-сосудистых и других заболеваний и степенью минерализации и составом используемой воды [442, 443, 444]. Результаты исследований свидетельствуют об определенном преиму-

шестве применения вод повышенной минерализации. По-видимому, регулирующий механизм организмов лучше выравнивает избыток минеральных солей, чем их недостаток. В этом смысле растворенные в подземных водах кислые газы, прежде всего CO_2 , играют существенную роль стабилизаторов, удерживающих в растворе ряд минеральных компонентов.

Помимо утечки CO_2 главной причиной образования осадков в водах являются процессы окисления. Растворенный кислород, проникший в бутылки из воздуха во время розлива вод, переводит двухвалентное железо Fe^{2+} в нерастворимое Fe^{3+} . Одновременно с выделением разных гидратированных железистых соединений идет попутное выпадение в осадки присутствующих редких элементов, что в свою очередь ведет к обеднению минеральной воды биологически активными компонентами.

Согласно определениям Я. Конопача [171, 170], окисление совместно с нарушением карбонатного равновесия является причиной образования мути и в гипертермальной минеральной воде источника в Карловых Варах. Концентрация CO_2 при этом влияет на чувствительность к окислению и динамику выпадения осадка.

С технической точки зрения имеет значение и содержание так называемых нектислых газов в водах. Воды, содержащие помимо CO_2 значительное количество метана или азота, при розливе в бутылки с добавкой сиропа пенятся и их вкус невыразителен (как, например, мостеницкая вода «Ганацка киселка»).

Технология розлива минеральных вод в бутылки относительно стереотипна. Отдельные производственные предприятия отличаются друг от друга только в деталях размещения технологического оборудования [20] и производственных помещений, зависящего от местных условий, мощности источника минеральной воды и требуемой продукции. Пустая тара от потребителей, чаще всего типовые стеклянные бутылки емкостью 0,7 л, пропускается через мойку (иногда с дополнительной мойкой в кислотной ванне) и после оптического контроля направляется в разливочную машину (рис. 137).

Минеральная вода из источника (скважины) перекачивается, как правило, в накопительную емкость, где содержится под атмосферой CO_2 (как выделяющегося спонтанно, так и специально добавляемого). Так, например, в устройстве для розлива минеральной воды «Ондашовка» источника Моравский Бороун используется CO_2 , получаемый из генетически близкой воды, откачиваемой для получения CO_2 на предприятии «Техноплин» в г. Домашов. Газовая подушка CO_2 используется здесь не только для перекачки минеральной воды в разливочную машину, но и для поддержания избыточного давления в емкостях для сиропа. Этим способом осуществляется транспорт жидкостей, а также обеспечивается изоляция от воздуха,

микроорганизмов. Углекислый газ при розливе выполняет несколько функций:

- а) сохраняет химический состав воды;
- б) предотвращает изменения при длительном хранении природной воды на складах;

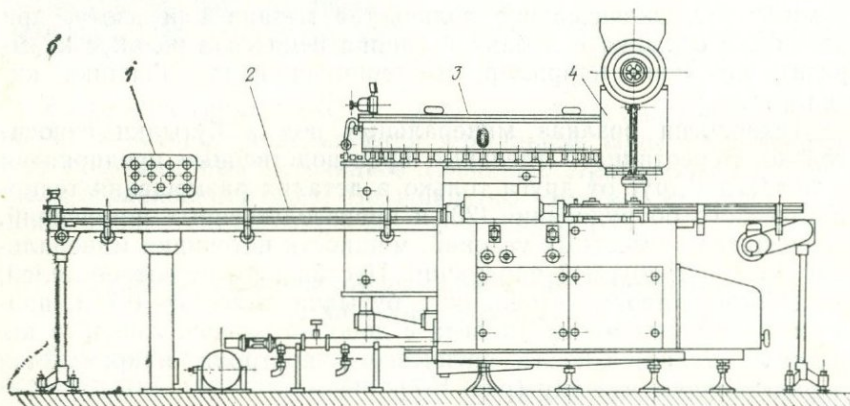
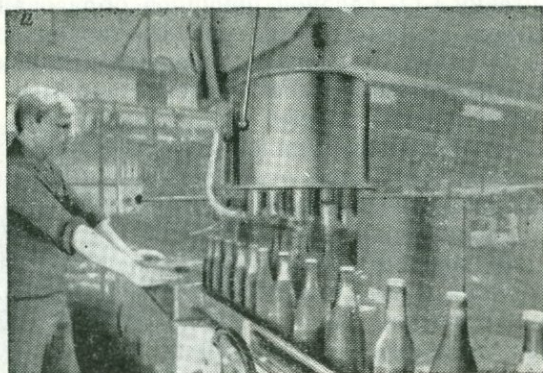


Рис. 137. Разливочная машина конструкции Хотеборжских машиностроительных заводов (фото ЧТК)

а — общий вид; б — схема конструкции агрегата
1 — клавишный пульт управления; 2 — пластинчатый конвейер; 3 — разливочная машина;
4 — укупорочная машина

в) обеспечивает эффективный пневматический транспорт жидкостей для линии розлива, что способствует экономии энергии;

г) повышает гигиену, непрерывность и безопасность производства.

6.1.3. Использование газонасыщенных вод для добычи битумов

При добыче нефти около 75—85 % ее остается в порах коллектора недобытой. Для отбора оставшейся нефти обычно применяют разнообразные вторичные методы добычи. Наиболее широко применяемым методом является нагнетание воды, обработанной различными поверхностно-активными веществами, назначение которых — способствовать повышению смачиваемости породы водой и отделению нефтяной фазы. Этим методом можно повысить нефтеотдачу еще на 6—10 %.

Нагнетание растворителей в месторождение очень дорого. Поэтому с этой целью иногда используются технические и природные газы, особенно CO_2 . Газ в нефти растворяется, снижает ее вязкость, и кроме того при давлении и расширении после прогрева до температуры месторождения фронтально вытесняет нефть из коллектора.

Процесс нагнетания природных и технических газов на нефтяных или газовых месторождениях иногда сопровождается рядом технических сложностей, связанных с растворением этих газов в пластовых водах.

В Венгрии был опробован комбинированный метод вытеснения нефти естественными смесями газа и воды (газонасыщенной водой). В почти полностью отработанное месторождение была закачана природная вода, насыщенная CO_2 при низких температурах [162]. При нагревании воды в коллекторе произошло расширение газа и его растворение в нефти при одновременном снижении ее вязкости.

Определением потерь газа, нагнетаемого в водоносный горизонт (газообразного CO_2) при вторичных методах добычи битумов занимался С. Симон [382]. С использованием точных математических решений [40] на базе электронно-вычислительной техники он исследовал изменение концентрации газа в пространстве и во времени при различных граничных условиях (для горизонтальной, цилиндрической и шаровидной переходной плоскости). Для всех трех случаев им установлено, что потери CO_2 на течение процессов молекулярной диффузии незначительны.

Так, например, при сохранении постоянного расхода нагнетаемого газа вдоль оси цилиндрической плоскости он проникает на расстояние, максимально равное 30-кратному значению диаметра скважины в течение двух лет от начала нагнетания. В этих расчетах не рассматривалось движение воды по пласту. Результаты приведенных исследований имеют хорошую сходимость с результатами французских специалистов (см. раздел 6.4.6).

6.2. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГАЗОВ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

6.2.1. Добыча газов для промышленных целей

Подземные воды могут содержать повышенные концентрации газов, имеющие промышленное значение. Вместе с тем, их получение для промышленных целей в большинстве случаев мало экономично или по своему количеству малозначимо, по следующим причинам:

а) количество добываемой газовой фазы есть функция ее концентрации в воде или ее растворимости и откачиваемого количества воды;

б) капиталовложения в технологическое оборудование зависят от извлекаемых запасов газонасыщенной подземной воды;

в) количество добываемых газов должно соответствовать затратам на добычу и ликвидацию воды (особенно высокоминерализованной) и не превышать затрат при получении газов иными способами;

г) некоторые газы загрязнены другими компонентами (например, CO_2 , азотом, метаном и т. п.), и удаление этих примесей часто неэкономично (например, чистый CO_2 дешевле при получении его из продуктов брожения или при химическом производстве, при обжиге известняка и т. п., азот — при получении из воздуха, водород — из водяного газа, гелий — из месторождений сухих гелийсодержащих газов и т. д.).

Если природная смесь газов и подземной воды является единственным источником соответствующего газа (например, гелия), производство может стать рентабельным лишь при определенных концентрациях данного газа.

Приведенные выше соображения объясняют тот факт, что в ЧССР получение газов из подземных вод до настоящего времени ограничивается лишь извлечением CO_2 . Использование горючих (углеводородных) компонентов некоторых природных вод, а также таких газов, как гелий, еще не освоено.

Добыча CO_2 из подземных вод. Мощные источники подземных вод с углекислотой высокой чистоты (>99 об. % CO_2), выделяющейся в виде сухого газа или совместно с водой, встречаются в ЧССР во многих местах. Особенно высокие концентрации CO_2 содержатся в водах некоторых угольных бассейнов, например в бурогольном бассейне Южнословацкой области [187], в глубоко залегающих водах слоев кровли Сланско-Раковницкого бассейна [194] и в других местах. Эти факты подтверждены анализами, приведенными в табл. 25.

Промышленно используются газы только в трех цехах предприятия «Техноплин»: в Карловых Варах, в Велке Штягли и в Домашове.

Подземная вода из скважины, как правило, поступает самоизливом (поддерживаемым добавкой из производства сжатого

Примеры аномальных концентраций газов в подземных водах некоторых угольных бассейнов ЧССР [186, 194, 205]

Угольный бассейн	Соколовский (центральная часть)	Сланско-Раков- ницкий	Модрсаменский (южнославяцкий)
Участок	Егличка	Непрбылице	Дольне Стгаре
Номер скважины	SJ = 59	Nb = 4	PS = 105
Интервал притока	от 224 м	850,5—971,5	126,0—152,5
Установившийся (ста- тический) уровень ниже поверхности, м	90	130	66,95
Дата измерения	4—8/11 1968 г.	15—16/9 1966 г.	20—21/7 1966 г.
Способ измерения	Глубинное опробование		
Газовый фактор	∅ 75	∅ 15	∅ 4,54
Общий объем раство- ренного (установленно- го) газа в воде слоя, дм ³ /кг	∅ 2,39	∅ 16,5	∅ 5,553
Расчетное давление насыщения при опреде- ленной температуре, МПа/°С	0,65/35	4,3/30	0,68/—
Динамическое давле- ние на уровне притока, МПа	Около 1,33	В месте отбора проб 6,5	0,55
Тип притока	Однофазовый	Однофазовый	Двухфазовый
Общий состав газа в условиях водоносного горизонта, об. %			
CO ₂	98,73	99,72	99,86—99,91
N ₂	0,99	0,11	5,6 · 10 ⁻² — 9,7 · 10 ⁻²
O ₂	1,5 · 10 ⁻³	—	1,4 · 10 ⁻³ — 1,75 · 10 ⁻³
Ar	2,57 · 10 ⁻²	1,4 · 10 ⁻³	8,6 · 10 ⁻⁴ — 1,96 · 10 ⁻³
He	3,93 · 10 ⁻³	8,0 · 10 ⁻⁴	2,3 · 10 ⁻⁵ — 3,9 · 10 ⁻⁵
H ₂	0,106	9,85 · 10 ⁻²	3,8 · 10 ⁻⁴ — 7,85 · 10 ⁻⁴
CH ₄	0,143	6,8 · 10 ⁻²	2,6 · 10 ⁻² — 3,0 · 10 ⁻²
Co	Следы	—	Не установлено
H ₂ S	—	—	—

газа). Исключение составляет источник в Карловых Варах, где отбирается газ, освобождающийся из перегретых терм, выбрасываемых на поверхность самотеком, под влиянием повышенной температуры и давления.

В сепараторах, которые могут иметь различное устройство, из воды отделяется так называемая «спонтанная составляющая». Так, в Велке Штягли и в Домашове использован простой разделитель из армированных бетонных колец (рис. 138), в которых отделение газа усиливается десорбционным снижением

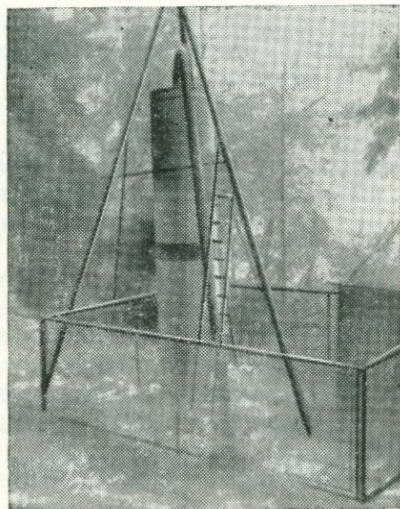


Рис. 138. Вакуумная разделительная колонна из армированных бетонных колец на предприятии «Техноплин» по производству CO_2 в г. Домашове

давления (отсасыванием газа). Этот процесс обеспечивается выходной частью первой ступени компрессорной станции. Давление в разделителе с помощью монтажной высоты (6—8 м) подобрано таким образом, чтобы при снижении давления на треть вода из разделителя поступала самотеком. Газ проходит через батарею осушителей, заполненных силикагелем, и поступает в компрессор. Оттуда жидкий CO_2 с помощью несложного оборудования направляется в баллоны, степень заполнения которых определяется взвешиванием. Продуктивность устройства зависит от дебита источников, мощности компрессоров и емкости оборудования.

Добыча горючих газов из воды. Непосредственное использование содержащегося в подземных водах горючего газа (углеводорода) после его сепарации, сушки и сжатия для транспортировки встречается очень редко. Причиной этого является малая растворимость метана и его гомологов в воде, что требовало бы больших динамических или статических запасов газонасыщенных вод. В глубоко расположенных структурах с высокими давлениями, как правило, не существует благоприятных условий для аккумуляции и восполнения динамических запасов подземных вод и газов. Другим препятствием являются проблемы с ликвидацией больших количеств подземных вод, обычно значительно минерализованных, остающихся после сепарации газов. Их минеральной составляющей в преобладающих случаях является NaCl . Сброс таких высокоминерализованных вод в общественные водостоки запрещен (в ЧССР — закон о водах) [429], по-

сколько рассолы значительно увеличивают минерализацию поверхностных вод и связанных с ними подземных вод [165]. По указанным причинам даже имеющие промышленное значение запасы горючих газов, заключенных в глубоких подземных водах, не добываются. Кроме того, закачка отработанных вод до проницаемых горизонтов требует больших энергетических и материальных затрат, которые, как правило, превышают стоимость добытого газа.

Благоприятные условия могут существовать при добыче газов из структур, расположенных в приморских областях. При этом сброс воды производится в море. Такой способ получения метана известен в Японии.

Добыча редких газов (гелия) из подземных вод. Промышленная добыча гелия из газов подземных вод неоднократно дискутировалась специалистами [292]. Гелий является одним из редких газов и в настоящее время его промышленное использование наиболее интересно в связи с возобновлением полетов аэростатов и проектированием управляемых дирижаблей для массовых перевозок. Известно, что гипертермальные воды палеозойских отложений содержат значительные количества гелия, до нескольких десятков литров на 1 м^3 воды. Однако добыча гелия из гелиеносных вод с больших глубин крайне неэкономична. Кроме того, содержание других растворенных газов, как правило, тем выше, чем больше содержание гелия.

Экономически выгодную добычу гелия можно вести только при комплексном использовании вод глубоких структур, т. е. при одновременном использовании их тепла [222], горючих компонентов растворенных газов и солей.

В ЧССР в последнее время были проведены значительные работы по разведке гелиеносных газов и вод. При этом были исследованы все естественные и искусственные источники газов и подземных вод. Выявленные содержания гелия при этом не были признаны пригодными для экономически выгодной добычи [45]. В СССР установлены концентрации гелия, в несколько раз превышающие запасы этого газа в водах ЧССР, однако по упомянутым причинам они также не эксплуатируются.

В процессе разведочных работ изучались условия формирования гелиеносных газовых скоплений. Вследствие различной активности гелия в смесях газов его максимальная растворимость в минерализованной воде (при одинаковых p — T условиях) проявляется в смесях с CO_2 . В смесях с азотом она, наоборот, наименьшая. При этом растворимость гелия обусловлена изменением состава газовой фазы в горных породах и может изменяться при одних и тех же p — T условиях в 7 раз и более [291]. Пониженная растворимость He в воде в смеси с N_2 объясняет высокие концентрации гелия в месторождениях азотных и азотно-метановых газов и его низкие концентрации на месторождениях газов с преобладанием CO_2 .

В производственной практике описанный эффект можно было бы использовать при добыче гелия из азотистых газов с помощью вытеснения азота из газовой смеси водой при давлении около 60—80 МПа и температуре от 25 до 75 °С. Этот способ мог бы оказаться более экономичным, чем методы глубокого охлаждения, используемые до сих пор при добыче гелия из природных газов [291].

6.2.2. Использование газов для повышения эффективности откачки вод

Газонасыщенные подземные воды, добываемые с так называемой «спонтанной газовой составляющей» в количествах, отвечающих газовому фактору в пределах от 0,3 до 3G, имеют относительно небольшой естественный дебит (излив). При этом оборудование скважин или экономические причины часто не позволяют применить более производительные погружные насосы с установкой их на оптимальной глубине — ниже динамической точки эвазии. Добыча с помощью эрлифта, как правило, в этих случаях неприемлема из-за окисления двухвалентной формы растворенных солей Fe^{2+} и Mn^{2+} , нарушения карбонатного равновесия при вытеснении воздухом части растворенного CO_2 , окисления H_2S в результате возможного проникновения микроорганизмов или поддержания атмосферным кислородом размножения нежелательных микроорганизмов в воде. Приведенный выше газовый фактор достаточен для применения методики откачки с помощью собственно эвазии газов (газлифтом) при рециркуляции природного газа (см. раздел 5.2.1).

6.2.3. Использование горючих компонентов растворенных газов для повышения теплосодержания гипертермальных вод

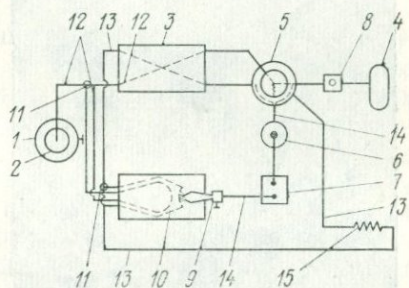
Горючие компоненты, сопровождающие газы подземных относительно холодных вод, промышленно используются лишь в исключительных случаях (см. раздел 6.2.1). Однако большое значение имеют газы, заключенные в гипертермальных водах, которые должны быть удалены из раствора перед поступлением воды в теплообменники. В частности, для целей теплофикации подземную воду с температурой более 50 °С применяют в Венгрии, в СССР и начинается ее использование в ЧССР в области Западных Карпат. Эти подземные воды в соответствии с их теплосодержанием используются различными способами. Так, гипертермальные воды (90 °С), получаемые самоизливом из эксплуатационных скважин в Придунайской низменности, могут со временем использоваться для отопления промышленных объектов, обогрева почвы (в парниках) и для санаторных целей в открытых и закрытых бассейнах. Рассматривается также

вопрос об использовании в лечебных целях высокоминерализованных кремнистых терм.

Газ, сопровождающий гипертермальные воды, иногда содержит повышенные концентрации горючих компонентов, прежде всего метана, и кроме того — водяные пары, CO_2 , N_2 и т. п. С целью использования горючей составляющей растворенных газов для повышения теплосодержания гипертермальной воды (при достаточно высокой концентрации метана) автором данной работы предложен способ, схематически отраженный на рис. 139. Использование горючих газов основано на их сепарации с помощью оборудования, показанного на рис. 71

Рис. 139. Схема оборудования для подогрева гипертермальной воды при сжигании сопутствующего газа

1 — скважина; 2 — оголовок скважины; 3 — теплообменник; 4 — бассейн; 5 — сепаратор; 6 — разделитель; 7 — газовый счетчик; 8 — водомер; 9 — горелка; 10 — печь; 11 — трехходовой кран; 12 — трубопровод с минеральной водой; 13 — трубопровод с нагреваемой водой; 14 — газопровод; 15 — распределитель тепла



и 131, сжигании их в трубчатой печи и передачи образующегося тепла через теплообменник гипертермальной воде, движущейся в системе [222].

6.2.4. Использование лечебных свойств газов, растворенных в подземных водах

Помимо прямого воздействия растворенных в воде газов или газов, выделяющихся из воды в ваннах, в некоторых случаях имеет значение и непосредственное использование газов, выделенных из подземных вод. Лечение с помощью природных газов, однако, ограничивается применением только CO_2 и радона в виде наружных газовых ванн, внутренних ингаляций и газовых инъекций.

Для углекислых ванн используются специальные сидячие боксы (так называемые газовые ванны), в которых тело пациента кроме высовывающейся головы герметически закрыто. Теплые углекислые ванны иногда в смеси с водяными парами и воздухом вызывают потоотделение, необходимое для лечения от ожирения. Сам CO_2 действует благотворно при лечении диабета, болезней сетчатки и т. п. Он используется также для лечения прогрессирующего атеросклероза периферийных артерий и вен [96, 358]. Для этих целей CO_2 получают непосредственно из углекислых вод.

Ингаляции CO_2 с эмульсией из минеральной воды или смесью воздуха и минеральной воды осуществляются для лечения верхних дыхательных путей (рис. 140).

Радон оказывает воздействие непосредственно на ткани. Применяется главным образом при лечении нервных заболеваний [121]. Для ингаляции наиболее удобны общие ингаляционные камеры для нескольких пациентов. Принимая во внимание высокую растворимость радона в воде (см. рис. 19), его получают при нагревании воды, пульверизации или дегазации под давлением. Действие радона при ингаляции более эффек-

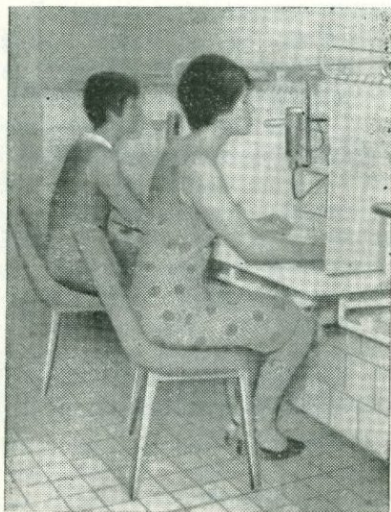


Рис. 140. Ингаляция CO_2 с распыленной минеральной водой на курорте Бардейов (фото И. Углярик)

тивно, чем при его проникании под кожу (в газовых ваннах). При ингаляции его поступление в систему кровообращения и в организм в целом облегчено благодаря проникновению через альвеолы легких. Для индивидуального вдыхания радона было сконструировано несколько весьма эффективных ингаляторов [81].

Очень эффективным методом лечения некоторых нарушений кровообращения являются подкожные газовые инъекции, основанные на использовании вязкостно-выравнивающих свойств CO_2 . Этот метод в ЧССР впервые был внедрен Я. Бадалом [15] во Франтишковых Лазнях в 1951 г. Лечение применяется при прогрессирующем атеросклерозе, болезни Бергера, вазомоторном неврозе и последствиях закупорки вен или тромбфлебита. Лечение этим методом благоприятно для ликвидации последствий нарушения кровообращения вследствие коронарной недостаточности. Здесь CO_2 имеет анестезирующее действие на симпатические нервы аорты и сердца.

6.3. КОСВЕННОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГАЗОНАСЫЩЕННЫХ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Косвенным использованием газонасыщенных подземных вод можно было бы считать все способы технической и аналитической утилизации результатов, полученных при изучении растворенных в воде газовых и минеральных компонентов [316]. Представляет также интерес рассмотрение карбонатного равно-

весия как одного из ведущих факторов формирования ионного состава подземных вод, а также исследование возраста подземных вод с использованием изотопных отношений ряда элементов. Эти виды исследований рассматриваются в разделе 6.4.

В народнохозяйственном плане использование вод заключается прежде всего в отборе их как носителя газовой фазы при работах по дегазации и осушении угольных бассейнов или иных месторождений полезных ископаемых.

6.3.1. Дегазация месторождений твердых полезных ископаемых с помощью подземных вод

При осушении месторождений твердых полезных ископаемых повседневно используется метод осушения с помощью эксплуатационных гидрогеологических скважин, откачивающих воду с поверхности [63]. Особое место в этом отношении занимают месторождения угля, где часто встречаются подземные воды с высокими концентрациями газов, главным образом CO_2 (см. табл. 25). Поступление CO_2 на глубине приурочено к зонам нарушений. Накопление CO_2 происходит в самом большом количестве непосредственно в нарушениях, а также поблизости от них в наиболее высоко расположенных приподнятых проницаемых толщах [121, 124].

В случае когда речь идет об откачках однофазовых растворов (эвазия газов происходит лишь в скважинах), откачка газонасыщенных вод оказывает дегазирующее влияние на ближайшие окрестности, в пределах влияния депрессии эксплуатационной скважины.

Более сложен случай, когда депрессия превышает условия однофазового притока согласно отношению (3-4) или соответствует двухфазовому режиму фильтрации согласно уравнению (3-5).

При осушении (дегазации) системой скважин суммарное количество откачиваемой воды Q_{Σ} можно определить из отношения

$$Q_{\Sigma} d\tau = -V p_n \bar{d}s, \quad (6-1)$$

где $V p_n$ — объем пор водоносного горизонта; \bar{s} — среднее значение водонасыщенности породы (за период осушения), исходя из объема пор [51]. Для приближенных решений принимается $\bar{s} \approx s_R$, где s_R — водонасыщенность в контуре осушаемой части коллектора, отвечающая давлению p_R . Для каждой осушительной скважины при этом оценивается степень осушения с помощью системы уравнений путем применения принципа последовательной смены ряда мгновенных состояний в окрестности скважины.

Объем газированной жидкости, которую можно извлечь одной осушительной скважиной, будет составлять

$$Q_1 d\tau = V p_n ds_R, \quad (6-2)$$

где Q_1 — объемное количество откачиваемой жидкости из одной скважины.

Переменный газовый фактор G в пределах контура p_R в зависимости от изменения давления p_s , а тем самым и в зависимости от изменения насыщения s_R можно установить из отношения

$$\frac{G}{p_s} = \frac{p_R}{p_s} \left[\psi(s) \frac{\eta_{ll}}{\eta_g} + \alpha \right]. \quad (6-3)$$

Откачиваемое количество можно установить из уравнений (3-51) или (3-52). Снижение давления в пласте p_R в пределах контура осушаемой его части можно определить из уравнения (3-35), преобразованного следующим образом

$$p_R = p_0 \exp \left(\int_{s_0}^{s_R} f(s) ds \right). \quad (6-4)$$

Время τ , за которое насыщение снизится до значения s_R (т. е. за которое откачивается соответствующее количество воды Q_1), определяется графически или путем численного интегрирования из отношения

$$\tau = -V p_n \int_{s_0}^{s_R} \frac{ds_R}{Q_1}, \quad (6-5)$$

где

$$V p_n = m\pi (R^2 - r^2) b. \quad (6-6)$$

Расчет производится последовательно для разных значений G , Q_1 и τ [51].

В начальной стадии осушения приток газа в скважине возрастает (см. рис. 61) в результате изменения относительной фазовой проницаемости. При изменении депрессии осушительная скважина становится дегазирующей до того момента, когда приток в скважину почти прекратится при падении насыщения породы водой примерно до 30%. На этой стадии может отрицательно проявиться разделение фаз в пласте. Газ начинает скапливаться у кровли горизонта, а при благоприятных условиях может мигрировать и накапливаться в вышележащем горизонте, отдаленном от откачивающей скважины. В сложных гидрогеологических условиях он может мигрировать через полупроницаемую кровлю за пределы водоносного горизонта.

Однако при условиях, описываемых соотношением (3-4), падение насыщенности породы до такого низкого значения про-

изойти не может. Во-первых, даже при самой эффективной откачке не удастся осушить породу до такой степени, а во-вторых — увеличивающийся приток газа в скважину снижает производительность насосов. Используемые центробежные насосы начинают быстро терять производительность уже при газовом факторе $G > 0,3$ (рассчитано по объемам при давлении на уровне приемной части насоса).

В Южнословацком угольном бассейне встречаются зоны повышенных концентраций CO_2 в водах, а также участки двухфазового естественного режима течения и выделения сухого CO_2 из скважин [96, 187]. При осушении в результате интенсивного понижения уровня происходит выделение растворенных газов. На некоторых скважинах при этом достигнута граница, при которой насос перестает откачивать воду (см. рис. 61 и раздел 3.5.7). Большинство осушительных скважин в бассейне при однофазовом состоянии жидкости откачивает в среднем по 750 л/мин (что ограничено производительностью насоса в зависимости от Q/H). В скважинах, в водах которых содержится растворенный газ и где имеет место эвазия CO_2 , производительность снижается до 200 л/мин. В точках же, где существует двухфазовое течение в горизонте, откачка совершенно не осуществима или ее можно вести с частыми остановками, причем удается откачать максимум несколько десятков литров в минуту.

Увеличения понижения и отвечающего ему увеличения расхода воды в коллекторе при однофазовом режиме фильтрации, т. е. при относительно малом количестве газа в пласте (3-3), можно достичь при условии, что в горизонт поступает глубинный газовый поток. При повышенной скорости движения воды в пласте происходит более быстрая смена объемов воды над зоной поступления глубинного газа. При этом скорость абсорбции газа водой зависит от исходной минерализации и газонасыщенности воды, снижаясь по мере увеличения этих показателей.

По мере роста депрессии в водогазовыводящих путях увеличивается выделение газа, прежде всего в результате снижения сопротивления на контакте зоны нарушения и водоносного горизонта. Новые порции спонтанного газа поглощаются водой водоносного горизонта в количествах, соответствующих минерализации, температуре и давлению.

Концентрация газа в откачиваемой воде должна снизиться (происходит кажущаяся дегазация водоносного горизонта), так как увеличение расхода воды, проходящей над зоной поступления газа, будет сопровождаться снижением его содержания в единице объема, а абсолютное количество газа за единицу времени должно возрастать пропорционально объемному расходу воды. Снижение содержания газа при интенсивном водообмене над зоной нарушения всегда меньше прироста объема

газа, поступающего по этому нарушению с глубины вследствие падения давления и повышения растворяющей способности негазированной воды. Например, снижение содержания в воде глубинного CO_2 на половину при 4-кратном увеличении дебита воды неизбежно выразится в 2-кратном росте количества газа, отобранного вместе с водой.

Эти положения следует рассматривать с учетом конкретных геологических и гидрогеологических условий. Они имеют особо важное значение для случаев, когда сталкиваются интересы организаций, осуществляющих добычу полезных ископаемых, и ведомств, обеспечивающих охрану и использование источников лечебных минеральных и термальных вод.

Подобные соображения напрашиваются при ознакомлении с гидрогеологическими условиями месторождения в центральной части Соколовского бассейна [124, 205]. Я. Етель [121] здесь предполагает поступление CO_2 по трещинам и жилам, вместе с термальной водой, которая, видимо, формируется в глубоких зонах циркуляции, значительно ниже наиболее глубоко залегающего водоносного горизонта. Эти термальные воды затем разбавляются холодными водами, поступающими из области инфильтрации (периферии бассейна). Указанные предположения не противоречат изложенной выше схеме, ибо для условий давления и процессов растворения совершенно не имеет значения, формируется ли пересыщенная газом вода на контакте с газом в глубоких трещинах или в месте сопряжения газывыводящих трещин с водоносным горизонтом. Решающим фактором при этом остается время насыщения воды газом и условия реагирующих фаз системы.

Принимая во внимание рассмотренный механизм, мы должны отметить, что он не противоречит предполагаемому механизму, исследованному значительно ранее Р. Кампе [134]. Так, Р. Кампе считал, что существует связь газывыводящих путей с центром образования CO_2 термальных источников Карловых Вар. Глубины формирования последних оценивались от 1000 до 2500 м [121].

На основе таких соображений далее можно объяснить причины снижения дебита источников при прорыве газонасыщенных термальных вод в шахте «Мария» Соколовского бассейна в 1901 г. [103]. Разовые определения основных гидрогеологических показателей или данных, полученных повторно при кратковременных испытаниях скважин, никогда не могут (принимая во внимание обычные аналитические ошибки) позволить воссоздать или проследить условия формирования, складывающиеся обычно в течение длительного геологического периода. Причем отставание реакции источников или скважин, работающих в упомянутых выше условиях, значительно длительнее, чем у негазированных вод, имеющих прямую гидравлическую связь с практически несжимаемой жидкостью. Поэтому обыч-

ные определения моментальных значений давлений насыщения даже при использовании надежного метода глубинного опробования и всех результатов откачки (которые не всегда известны [205, 206]) не могут рассматриваться как исходные для решения вопросов о режиме осушения и дегазации угольного бассейна, частично попадающего в охранную зону всемирно известного курорта.

Существующее между гидрогеологами мнение, что дегазация продуктивной пачки зависит от степени осушения, не всегда верно. Процесс дегазации зависит от режима газа в недрах месторождения, т. е. определяется отношением давления насыщения к понижению при откачке, а также от технических условий в скважине (положении насоса по отношению к точке эвазии [64, 231, 249]).

6.4. ДРУГИЕ ВИДЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДАННЫХ О ГАЗОСОДЕРЖАНИИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

6.4.1. Значение растворенных газов для водоснабжения

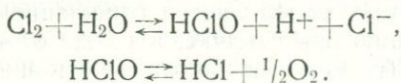
Качество воды для технических и хозяйственно-питьевых целей определяется группой государственных стандартов СН8306—8307 , особенно стандартом 830611—«Питьевая вода». Из растворенных газов в этих водах имеют значение прежде всего CO_2 , O_2 и H_2S . Качество питьевой воды зависит также от концентрации или общего содержания упомянутых газов.

Основным технологическим требованием при подготовке питьевой воды является требование сохранения карбонатного равновесия, т. е. оптимального соотношения между щелочностью, свободным CO_2 и рН воды [352]. Единицей равновесия является так называемый индекс Лангелле, позволяющий определить степень коррозионной активности воды. Высокие содержания гидрокарбонатов Ca^{2+} , Mg^{2+} в воде, удерживаемые в растворе высокими концентрациями CO_2 , неблагоприятны для некоторых промышленных производств. Поэтому они удаляются путем умягчения воды известью, ионообменными добавками и т. п. [356].

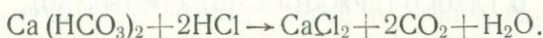
По содержанию CO_2 и HCO_3^- в нейтральных и слабокислых водах, или по содержанию HCO_3^- и CO_3^{2-} в щелочных водах можно провести расчет рН при малом содержании органических веществ и относительно низкой минерализации (ионной силе раствора $\mu < 0,1$), согласно методике И. Ю. Соколова [388]. Используя эту методику, можно вычислить любую из функционально связанных компонент CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , если возможно определение рН природной воды с достаточной точностью (0,03—0,05 рН). Эту зависимость в ЧССР подробно изучал

Я. Чадек [41] для концентраций большого диапазона и относительно высоких парциальных давлений CO_2 . Его данные для интервалов 10^{-4} — 10^0 при парциальных давлениях CO_2 от 10^{-3} до 10^1 МПа и температурах от 0 до 70°C при общем давлении в системе до 10^1 МПа используются при интерпретации растворимости CO_2 в минерализованных водах и эффекта высаливания (см. раздел 2.4.5).

Патогенные микробы, как правило, уничтожаются с помощью хлорирования. Дезинфекционные свойства хлора зависят от окислительного воздействия хлорной кислоты согласно схеме:



При этой реакции гидрокарбонаты в воде, определяющие ее щелочность, действуют как буферный раствор реакции рН, например



При освобождении CO_2 и избытке HCl вода становится более агрессивной по отношению к металлам. Слабое хлорирование питьевой воды устраняет из нее некоторые привкусы и запахи.

Присутствие H_2S в хозяйственно-питьевой и технической воде нежелательно. При обработке воды (умягчении, хлорировании и т. п.) H_2S , как правило, в результате окислительных процессов и нейтрализации полностью удаляется.

Содержание кислорода в воде, наоборот, весьма желательно. Для поверхностных вод, подготавливаемых для питьевых целей, одним из основных критериев суждения о чистоте потока является естественное содержание кислорода. Поэтому присутствие кислорода в подземных водах служит доказательством преобладания окислительных процессов, т. е. минимального содержания органического вещества (органических загрязнителей, бактерий и т. п.).

Присутствие в малых концентрациях азота или редких инертных газов на качество воды отрицательно не влияет, однако может создать технологические трудности при эксплуатации трубопроводной сети при низких давлениях транспортировки. Наличие метана совершенно нежелательно прежде всего из соображений безопасности (см. раздел 5.6) [138, 143]. Наиболее распространенным способом удаления избыточных содержаний газов, помимо свободного отделения в бассейнах, является способ так называемой аэрации — продувки воздухом [151, 356]. Наиболее хорошо зарекомендовала себя дегазация в кислой среде [421]. При больших содержаниях метана, когда кислорода воздуха не хватает для дегазации воды с помощью аэрации, пренебрежение данной технологией приводит к серьез-

ным авариям оборудования и водоемов [138]. Знание свойств водных растворов газов и их двухфазовых смесей, токсичности и взрывоопасности природных газов (см. раздел 2.3) особенно важно для подземных вод с относительно низкими концентрациями растворенных газов.

Если подземная вода содержит избыток свободного CO_2 или H_2S , CH_4 и N_2 , а соотношение других газов при отсутствии кислорода отвечает их соотношению в воздухе (исключения рассмотрены в разделе 1.3), то эти повышенные содержания являются сигналом возможного загрязнения подземных вод органическими (фекалиями, нефтяными углеводородами и т. п.) и неорганическими (сульфатами) веществами.

В аэробной среде при начавшемся загрязнении может развиваться деятельность бактерий, поглощающих кислород и органические вещества с одновременным образованием CO_2 , или разрушающих сульфаты с выделением H_2S и т. п. (см. раздел 1.3). При достаточно интенсивной деятельности этих микроорганизмов устанавливается равновесие между поступлением загрязнителей и их потреблением, а при местном, ограниченном загрязнении развивается процесс природного самоочищения подземной воды, по прошествии нескольких лет приводящий к полному поглощению загрязнителей. Эти явления отражаются прежде всего на химическом составе воды (изменении содержания некоторых элементов или ионов), а особенно — на концентрации газов. Газообразные продукты этой деятельности уносятся водой. На основе комплексного и постоянного анализа подземных вод (включая анализ газовых компонентов чувствительными методами) можно установить среднее годовое повышение содержания газа в десятках и даже сотнях процентов и таким образом сигнализировать об опасности загрязнения, угрожающей источнику воды и возникающей иногда на значительном расстоянии от объекта.

6.4.2. Значение растворенных газов для строительства

Активность растворенных газов в подземных водах проявляется прежде всего путем агрессивности по отношению к строительным конструкциям в виде:

а) выщелачивания и растворения некоторых основных частей бетона;

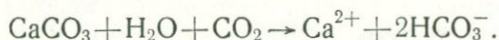
б) возникновения новых соединений при взаимодействии основных компонентов бетона с веществами, растворенными в воде;

в) коррозии металлических конструкций (образование ржавчины и растворение).

К опасной сульфатной агрессивности, проявляющейся при содержании ионов $\text{SO}_4^{2-} > 300$ мг/л и возникающей в результате

проникновения гипса и сульфата алюминия в поры бетонных конструкций, присоединяется так называемая агрессивность углекислого газа.

CO₂ влияет на растворимость CaCO₃ на поверхности бетона. Более всего подвержены коррозии глубоко расположенные части конструкций, к которым поступает вода с высоким парциальным давлением растворенного CO₂. Интенсивность растворения зависит от дефицита содержания CaCO₃ в воде. Дефицит можно определить эмпирически в лаборатории в пробах исследуемой воды, либо методом Гейера, либо расчетом по результатам общего гидрохимического анализа воды и измерения pH [352, 388]. Решающим фактором является содержание Ca²⁺, HCO₃⁻. В присутствии свободного CO₂ реакция протекает следующим образом:



Однако в эту реакцию вступает лишь некоторая часть углекислого газа, называемая «агрессивным CO₂». Его количество можно установить с помощью графиков, приведенных в работе [388]. Интенсивность агрессии возрастает быстрее дефицита насыщения. Она зависит также от жесткости воды — в так называемых мягких водах карбонатная агрессивность возрастает быстрее, чем в жестких.

П. П. Климентов и А. М. Овчинников [149] опубликовали уравнение, составленное Лаптевым, в форме

$$I = \frac{(S_0 - y)^2}{S_0} i, \quad (6-7)$$

где I — интенсивность карбонатной агрессии; S_0 — сумма связанного CO₂ в воде и дефицита насыщения Ca²⁺, мг/л; y — фактическое содержание связанного CO₂ в воде, мг/л; i — интенсивность карбонатной агрессии в пробе воды, у которой $S_0 = 1$ и $y = 0$.

На практике агрессивность по отношению к бетонам не проявляют мягкие воды с содержанием свободного CO₂ до 5 мг/л и очень жесткие воды с содержанием CO₂ до 10 мг/л, при одинаковом содержании связанного CO₂ (100 мг/л). В первом случае I приблизительно равно 0,25, во втором — 1. Следовательно, неагрессивными водами следует считать такие воды, у которых $(S_0 - y)^2 / S_0 < 1,0$. При больших значениях воды агрессивны независимо от прочих влияний (pH, содержания SO₄²⁻ и т. п.). Поэтому и смесь вод разного типа, самостоятельно неагрессивных, может стать агрессивной.

Описанные закономерности являются функцией произведения растворимости карбонатов и присутствия других веществ, например хлоридов, которые увеличивают растворимость карбонатов. Концентрацию насыщенного раствора CaCO₃ можно

рассчитать с помощью ионной активности [341, 342]. Так, например, при 25 °С в насыщенном растворе CaCO₃, содержащем 3,6 мг/л ионов CO₃²⁻, после добавки 1000 мг NaCl увеличивается концентрация ионов CO₃²⁻ до 6,2 мг/л, т. е. почти вдвое.

6.4.3. Значение растворенных газов для поисков месторождений битумов

Метод глубинных гидрохимических поисков месторождений жидких битумов по содержанию и насыщенности газов в подземных водах был предложен в нефтяной гидрогеологии в СССР еще в 1935—1941 гг. Шевченко [265]. Количественными исследованиями газов в водах позднее занимались также Бусцелл, Ларсон, Россум и др. [115]. В то время в распоряжении исследователей еще не было достаточно точных методов анализа малых количеств углеводородных и других газов в водах, а также не были известны точные приемы и техника их опробования на больших глубинах в скважинах. Для анализов использовались пробы воды, отобранные на поверхности, причем в них, как правило, проявлялось загрязняющее воздействие.

Поэтому работы Я. Янака и его сотрудников в ЧССР, относящиеся к 1951—1954 гг. [109, 114, 116], можно считать пионерскими не только в области нефтяной гидрогеохимии. Внедренный Я. Янаком новый метод элюционной газовой хроматографии [109, 111] восполнил упомянутый пробел в мировой аналитической технике и позволил одновременно установить взаимосвязь между месторождениями битумов и содержанием, а также составом газов в подземных водах, устанавливаемым по поверхностным и глубинным пробам [113, 114]. Эти работы легли в основу дальнейшего развития газовой хроматографии.

Для качественной оценки возможности выявления месторождений битумов по его взаимодействию с газонасыщенной водой Я. Янак еще в 1954 г. ввел так называемый коэффициент углеводородной загазированности

$$K_{N_2}^{CH_4} = \frac{\text{сумма всех углеводородов}}{\text{азот} + \text{кислород}} \quad (6-8)$$

Вода в непосредственном контакте с жидкими углеводородами имела коэффициент >4 (обычно от 12 до 100). В удалении от контакта с битумом или при нарушенных исходных условиях (давления, температура при разбавлении) имела коэффициент в пределах от 0,25 до 4. Позже тип месторождения был охарактеризован коэффициентом битумности $K_{\text{бит}} = \frac{\text{высшие углеводороды}}{\text{метан}}$,

который для нефтяных и газоконденсатных месторождений составлял >0,08, а для сухих природных газов <0,03. Для

некоторых особых случаев был введен так называемый пропан-бутановый коэффициент $K_{C_3H_8} = \frac{\text{высшие углеводороды}}{\text{этан}}$.

Для количественного выражения Я. Янаком введен так называемый коэффициент перегрузки, выраженный как $K_{\text{exp}} = \frac{\text{общее содержание углеводородов в 1 л воды}}{33,1}$, который, однако, не отражает с достаточной точностью сложные условия в системе «природный газ—вода». Поэтому он был вскоре заменен точными расчетами давления насыщения [48, 178, 180], описанными в разделе 2.4.2 согласно принципам, предложенным А. Ю. Намиотом и Н. М. Бондаревой [325, 327].

Заслуживает внимания тот факт, что еще в 1974 г. А. С. Панченко и К. И. Богданов [343] исследовали систему критериев, позволяющих давать качественную оценку перспективности обнаружения месторождений битумов по содержаниям газов в водах на основе коэффициента, предложенного Зингером в 1966 г.: для нефтяных месторождений

$$\frac{C_n H_{2n+2}}{N_2} < 14,$$

$$\frac{CH_4}{C_2H_6 + \text{высшие}} < 35 \quad \text{и} \quad \frac{CH_4}{C_3H_8 + \text{высшие}} < 180;$$

для газовых месторождений

$$\frac{C_n H_{2n+2}}{N_2} > 14 \quad \text{и} \quad \frac{CH_4}{C_2H_6 + \text{высшие}} > 8.$$

Авторы впоследствии проверили эти критерии на большом числе анализов газонасыщенных вод в окрестностях 6 газовых, 7 газоконденсатных и 17 нефтяных месторождений в различных районах СССР и пришли к заключению, что с помощью этих показателей можно весьма успешно предсказывать существование месторождений битумов указанных типов.

Несмотря на высокие результаты этих работ, в разведке используются методы, основанные на учете содержания и состава газов, и прежде всего на оценке отношений давления насыщения к пластовому давлению подземных вод [394].

Условия формирования скоплений углеводородных газов и нефти проявляются в подземных водах прежде всего на содержании газов. Процессы битумообразования обычно сопровождаются возрастанием содержания углеводородов при уменьшении доли азота и CO_2 . В региональном масштабе насыщение заметно возрастает в сторону контакта вода—газ или вода—нефть. Быстро растет концентрация высших углеводородов, увеличивается газовый фактор, а также давление насыщения и значение так называемого коэффициента насыщения. Обычно в непосредственной близости месторождения воды уже насыщены углеводородными газами [177].

Коэффициент насыщения четко выражает абсолютный рост значения давления насыщения как соотношение $p_{\text{нас}}/p_{\text{ст}}$. Для разных типов месторождений этот коэффициент приобретает значение ≤ 1 . Значения > 1 (при условии измерения статического давления на уровне кроули пласта) могут быть характерны, когда через пласт мигрирует двухфазовая смесь газа с водой. Существование месторождения битумов в приподнятой части структуры можно считать закономерным. С приближением к месторождению битума плоскостная выраженная зависимость коэффициента насыщения от расстояния до месторождения (установленная с помощью точечных анализов по густой сети скважин на наклонном слое) приобретает экспоненциальный характер.

По В. Н. Корценштейну [174] и А. А. Карцеву [140], на основе большого числа анализов глубинных проб подземных вод из скважин для ряда областей СССР можно принимать за общепринятые следующие показатели газоносности и нефтеносности исследуемого горизонта;

а) уменьшение разности между давлением насыщения и давлением месторождения (т. е. приближение значения коэффициента насыщения к единице) в непосредственной близости от месторождения, а в отдалении — абсолютное возрастание значения давления без влияния давления месторождения (статического давления), минимум на 0,5 МПа на 1 км в горизонтальном направлении и на 0,5 МПа на 100 м в вертикальном;

б) абсолютное возрастание концентрации высших углеводородов (включая C_3H_8) в об. % газа;

в) в одном и том же горизонте значительной мощности на приближение к контакту вода—битум указывает возрастание значения давления насыщения, концентрации высших углеводородов (C_3H_8) при одновременном падении концентрации азота.

С привлечением результатов изучения газовой составляющей достаточно точно местоположение месторождения по В. Н. Корценштейну можно установить с помощью прямой, соединяющей минимум две точки с выраженной разностью давления насыщения и состава газовой фазы. Этот метод применили и усовершенствовали другие авторы [134, 415], используя уравнение Антонова [11]

$$v = \frac{\bar{D}_i}{x_2 - x_1} \ln \frac{c_1}{c_2}, \quad (6-9)$$

где v — скорость движения подземных вод через коллектор; \bar{D}_i — среднее значение коэффициента молекулярной диффузии в воде; x_1, x_2 — расстояния объектов (скважин) от контура месторождения с концентрацией углеводородов, отвечающей значениям c_1 и c_2 , например в форме долей N_1 и N_2 в системе газовая фаза—жидкая фаза.

Вместе с тем, формула (6-9) также имеет приближенный характер и действительна только для установившегося движения подземной воды.

Определение содержания и состава растворенных газов в водах разведочных скважин в настоящее время в СССР является неделимой частью математико-статистического анализа результатов геохимических поисков месторождений битумов [417]. Подробный анализ взаимоотношений между содержанием и составом газов в подземных водах нефтеносных бассейнов и условиями генезиса углеводородов и формирования их месторождений (например, в девонских терригенных отложениях Русской плиты, в комплексе апт-альб-сеноманского возраста Западно-Сибирского бассейна) провели Л. М. Зорькин и Е. В. Стадник [438]. Их выводы свидетельствуют о том, что значительное влияние на процесс аккумуляции битумов оказывает миграция газов в растворенной форме в воде и их выделение при изменении гидростатического давления в горизонте. Газы месторождений этого происхождения имеют характерные более низкие концентрации высших гомологов метана, чем месторождения, возникающие при латеральной миграции свободных газов. Авторы работы [438] при оценке процессов возникновения месторождений отдадут предпочтение миграции в форме сплошных газовых потоков или водных растворов, т. е. процессам фильтрации жидкостей по сравнению с молекулярной диффузией.

6.4.4. Использование данных о газах при охране источников газонасыщенных минеральных вод

Газонасыщенные минеральные воды при поступлении к дневной поверхности часто рассеиваются в четвертичных отложениях (так называемая скрытая разгрузка). Это явление обусловлено постоянным притоком минеральной воды и хорошей проницаемостью четвертичного покрова. Минеральная вода часто проявляется в бассейнах обычной подземной воды.

Гидрогеологическая разведка при выявлении скрытых очагов разгрузки требует сложного комплекса поверхностных методов исследований. Наилучшие результаты при разведке газонасыщенных минеральных вод дает применение газовой съемки (см. раздел 3.3.3).

На конкретном примере можно показать положительные результаты, полученные при поисках скрытых очагов разгрузки с помощью газовой съемки. На курорте Бардейовске купеле минеральная вода движется в плотных тонко- и среднезернистых песчаниках с известково-глинистым цементом, которые перекрываются слоем каменных осыпей и алювиальных наносов мощностью от 4 до 14 м [296]. К этому покрову приурочен

горизонт подземных вод, через который минеральные воды поступают к поверхности и образуют источники или рассеиваются в нем. До 1968 г. на курорте использовались пять источников (Клара, Алжбета, Главный, Лекарский и Анна) и один горячий источник-скважина (Геркулес), выводящий воды с глубины 30 м. В 1968—1969 гг. источники Клара и Анна были разбурены скважинами ВJ—20 и ВJ—21, а газовой съемкой открыты две аномалии в почвенном воздухе. Во время буровых работ последовательно был исследован химический состав вскрытой воды и содержание CO_2 .

При глубинном отборе пробы из источника была получена вода с более высоким содержанием минеральных веществ и CO_2 и было доказано, что в исходных естественных проявлениях гидрокарбонатная минеральная вода смешивается с пресной водой неглубокой циркуляции. Вследствие проходки четырех скважин существовавший ранее дебит источников увеличился на 100 л/мин, не влияя на другие источники.

При установлении охранных зон курортов очень хорошими показателями являются содержание CO_2 в воде и поверхностная газовая съемка. М. Коларжова и Я. Красный [159] установили для охранной зоны курорта Подебрады предельное содержание $\text{CO}_2 \geq 200$ мг/л. Все колодцы и естественные выходы с водой, содержащей эту среднюю концентрацию CO_2 , были перенесены на карту внешней охранной зоны.

Данные о составе и количестве газа и изменении во времени весьма существенны для управления режимом эксплуатации месторождений. Эти измерения проводятся регулярно на всех источниках в ЧССР. Принципиально подобные измерения должны бы проводиться на всех этапах разведки и эксплуатации источника, а именно:

а) при поисковых гидрогеологических работах и в процессе пробных откачек;

б) при гидрогеологической разведке в рамках длительных опытных откачек и режимных наблюдений;

в) в процессе эксплуатации месторождения.

На первом этапе по полученным данным можно вычислить основные гидрогеологические параметры месторождения, установить допустимое понижение при установившемся дебите и возможность возникновения двухфазового режима движения и его распространение.

На втором этапе в результате длительных наблюдений за общим составом газа и воды можно судить о гидрогеологических условиях широкой области питания месторождения и формирования минеральной воды, и что особенно важно — давать прогнозы изменения гидрогеохимических и микробиологических свойств в течение эксплуатации. Можно судить об изменении химического состава под влиянием смешения подземных вод, загрязнения и т. п.

На третьем этапе в результате систематических измерений газового фактора и периодических анализов можно наблюдать многолетнее развитие ряда показателей, установленных на первых двух этапах, а также влияние откачек, гидрогеологических и климатических условий области в зависимости от повышения дебитов источников, с переходом от эксплуатации самоизливом к откачке и т. п. До настоящего времени режим газов изучается очень редко, а указанные выше влияния рассматриваются в связи с химическим составом воды без учета гидрогеологического значения редких газовых компонентов.

6.4.5. Использование данных о газах при поисках месторождений полезных ископаемых

Классическим примером является использование метода определения концентрации радона в подземных водах для поисков и выявления скрытых месторождений радиоактивного сырья (см. раздел 3.3.3). При этом наблюдаются концентрации радона как в естественных водопрооявлениях или в почвенном воздухе, так и в глубоких скважинах по пробам, отбираемым при откачках или глубинном опробовании [284].

Концентрации CO_2 в естественных водопрооявлениях и мелких скважинах можно использовать для поисков слепых рудных тел и исследования ореолов рассеяния металлов. При воздействии кислых сульфатных вод (при $\text{pH} < 4$), формирующихся в результате окисления сульфидов кислыми водами, возникают значительные количества CO_2 (см. раздел 1.3.1) Г. А. Голева [83] приводит пример скопления CO_2 в сильно минерализованных водах верхней части зоны окисления месторождения медных руд. Концентрация CO_2 в водах ореола сульфидного месторождения является результатом разложения окружающих карбонатов серной кислотой.

В ЧССР содержание CO_2 в подземных водах (по естественным источникам) и поверхностных водотоках в сочетании с данными по сульфатам использованы Я. Ванеком [418] как дополнительный поисковый критерий при гидрогеохимической разведке месторождений металлов в Есениках.

6.4.6. Использование данных о газах при разведке структур, пригодных для создания подземных газохранилищ с последующим контролем за их эксплуатацией

При разведке, заполнении и эксплуатации подземных хранилищ газов, располагающихся в обводненных толщах, используются все методы разведки и добычи газонасыщенных вод, а также методы опробования, анализа и расчета, основанные на свойствах системы «газ—водный раствор газа». Указанные обстоятельства имеют особое значение для ЧССР, вдоль всей

территории которой проходит транзитный газопровод в страны Западной Европы. Часть газа для собственного потребления ЧССР будет отбираться из этого газопровода. В интересах бесперебойной работы газопровода необходимо до 2000 года создать на территории ЧССР не менее 10 подземных хранилищ газа, из которых минимум половина должна быть размещена в водоносных толщах. В настоящее время в ЧССР уже полностью в работе подобное газовое хранилище в Лободицах в Кромержиже, созданное для складирования коксовых газов собственной продукции в Остраве [86].

Методы разведки и исследования газонасыщенных вод применимы для всех основных этапов создания подземных хранилищ.

1. Этап разведки:

а) установление влияния степени газонасыщенности на методику гидрогеологической разведки (соотношение между понижением и режимом газа и т. д.), если природная вода исследуемой структуры насыщена газом;

б) моделирование и расчеты с целью выявления степени влияния растворенного газа на условия заполнения хранилища газом или потерь газа из хранилища при его растворении в воде;

в) испытания и периодические измерения (с использованием газовой съемки) для установления возможной утечки газов из хранилища в результате негерметичности скважин или утечки в горизонт используемых питьевых вод, а также вследствие вертикальной и латеральной миграции, с возникающими опасностями для окружающей структуры среды.

2. Этап опытного заполнения хранилища:

а) при опытном заполнении и работе хранилища устанавливаются возможности миграции газа на поверхность (прежде всего герметичность всех эксплуатационных скважин);

б) определяются фоновые содержания газов с помощью газовой съемки и анализа вод источников, колодцев или вод в наблюдательных скважинах, прежде всего вблизи установленных нарушений и предполагаемых границ влияния хранилища.

3. Этап эксплуатации хранилища:

а) разведочные работы, указанные в предыдущем этапе, периодически повторяются как составная часть контроля за эксплуатацией и охраны окружения хранилища;

б) на выбранных периферийных скважинах на расстоянии минимум 100 м от границы газовой «залежи» при максимальном заполнении хранилища в процессе пробных откачек и опробования (с помощью сепарации или глубинного отбора проб) определяются изменения концентрации газов;

в) изменения содержания и состава газов по мере возможности непрерывно исследуются на всех объектах так

называемой внешней зоны контроля (охраны), например на пьезометрических наблюдательных скважинах с соблюдением принципов точного опробования и анализов, описанных в разделе 4.

При заполнении и эксплуатации хранилища возникает вторичное насыщение воды газом. При этом целесообразно, чтобы исходная вода в пласте была насыщена газом примерно того же состава или той же растворимости при данных p — T условиях. С этой точки зрения хранилища газообразных углеводородов удобно создавать в отработанных месторождениях газа или нефти. Менее целесообразно создавать хранилища в водоносных горизонтах с водой, лишь незначительно насыщенной газом. Непригодны также пласты с водой, насыщенной газом совершенно иного состава, за исключением газов с многократно большей растворимостью, чем у преобладающего компонента газового хранилища (например, в случае CO_2 — метан). Такая ситуация наблюдается в сенманском коллекторе, исследованном в Градце Кралове [245] для определения возможности создания здесь хранилища газа.

В зависимости от состава газа, эксплуатационного давления в хранилище и на структуре, колебаний заполнения, сроков хранения и гидрогеологических параметров водонапорной системы, растворенный газ мигрирует на большее или меньшее расстояние. Природные газы из воды на контакте «закачанный газ—вода» неравновесно диффундируют в газ, а газ—в воду. Эти процессы, с одной стороны, оказывают некоторое влияние на состав основной массы газа хранилища, особенно в его фронтальной части, с другой—препятствуют дальнейшему растворению и потерям закачанного газа. В отдаленных участках охранных зон хранилища влиянием диффузии практически можно пренебречь. Единственный фактор, который на значительном расстоянии от залежи следует принимать во внимание, это скорость фильтрации, т. е. перенос газовой фазы при естественной фильтрации подземной воды [26].

В то же время в наблюдательных скважинах, расположенных близко к границе «газ—вода», при перемещении газовых струй (граница всегда из-за неоднородности пласта расплывчата) определенные концентрации газовых компонентов опережают собственно главный приток газа. Так, например во Франции [423] были обнаружены существенно повышенные концентрации даже в 300 м от торца передвигающегося фронта газа. На эти обстоятельства наибольшее влияние имеет темп нагнетания газа, закачка которого осуществляется с переменным избыточным давлением. По причинам упомянутой фильтрационной неоднородности пласта имеет место неравномерное по фронту перемещение газа и воды. Такой характер движения имеет значительно большее влияние на поступление отдельных порций растворенных газов к периферийным скважинам, чем

диффузные процессы, вызванные обычным градиентом концентрации и разностью давлений.

6.4.7. Использование данных о газах при изучении генезиса вод и определении их возраста

Изучение процессов миграции газов, их связи с химическим составом растворителя (воды) и вмещающих пород, а также их движения и аккумуляции, играет решающую роль в гидрогеологии и геохимии. Выводы, получаемые в результате таких исследований, часто имеют существенное практическое значение при поисках и эксплуатации месторождений многих видов полезных ископаемых.

Изучение генезиса вод на основе анализа соотношений газов. При генетических исследованиях концентрации газов, растворенных в водах, имеют важное значение для установления основных критериев формирования вод. Например, присутствие азота, кислорода и низких концентраций CO_2 , а также малых количеств редких газов можно рассматривать как следствие контакта вод с атмосферой и, наоборот, высокие концентрации углеводородов — как следствие контакта с битумами (см. коэффициенты в разделе 6.4.3). Соотношения между абсолютными концентрациями газовых компонентов при разных условиях измерения — наиболее эффективный геохимический критерий. Для выражения этих отношений используют обычно соотношения объемных процентов («газовые коэффициенты»), полученные на основе анализа общего состава газа [175].

Для прослеживания контакта вод с атмосферой или степени разбавления глубинных вод вадозными водами А. Л. Козлов [177], М. Михайличек и Р. Квет [312] ввели аргон-азотный коэффициент и коэффициент восстановленности.

Коэффициент восстановленности $K(\text{N}_2/\text{O}_2)$ выражает в грубых чертах окислительно-восстановительные условия в пласте и оценивается по уменьшению относительного содержания кислорода по сравнению с азотом. Для различных сред были установлены следующие его значения:

- для окислительной < 4 ,
- для нейтральной ~ 4 ,
- для восстановительной от 4 до 10,
- для сильновосстановительной > 10 .

Аргон-азотный коэффициент $K(\text{Ar}/\text{N}_2)$ определяет атмосферное или микробинальное происхождение азота. Ростовцев и Панова [312] даже вычисляют процентное содержание биохимического и атмосферного азота из отношения:

$$\text{атмосферный азот} = \frac{(\text{Ar}/\text{N}_2) \cdot 100}{2,5} \cdot 100, \text{ \%}.$$

Биогенный азот равен 100 — атмосферный азот, %. Отсюда 100 %-ному значению атмосферного азота отвечает величина 0,025; в присутствии биогенного азота эта величина уменьшается.

В этой связи необходимо упомянуть работу М. Посталка и Р. Квета [279] (см. раздел 1.3.3), в которой рассматривается влияние бактерий, усваивающих азот, и десульфурствующих бактерий, деятельность которых в подземных водах отражается на абсолютной концентрации азота, а тем самым и на значениях коэффициентов восстановленности и аргон-азотного. Кроме того, величина аргон-азотного коэффициента зависит от времени и характера инфильтрации подземных вод. При больших скоростях движения или частых изменениях направления движения (береговая инфильтрация в водотоках с большим колебанием уровня и т. п.) происходит латеральная миграция некоторых компонентов с незначительной их сорбцией породами. Самые большие отличия всегда проявляются в концентрации азота и гелия. При инфильтрации загрязненных вод (преобладающая часть водотоков в ЧССР загрязнена органическими веществами) происходит снижение концентрации кислорода по сравнению с его равновесным содержанием в поверхностном водотоке. Инфильтрующаяся вода приносит в горизонт подземных вод значительные количества высших алканов, алкенов и др., которые быстро потребляются микрофауной и флорой с одновременным поглощением избыточного кислорода воды. Таким образом, часто возникает недостаток кислорода, что проявляется в увеличении коэффициента восстановленности и сигнализирует о возникновении восстановительной обстановки, только на время загрязнения. При этом загрязнение подземных вод за счет вод, поступающих из свалок, отстойников, сельскохозяйственных объектов и т. п., часто может быть источником периодического загрязнения, а потому разовые анализы по определению газов для заключений на длительный период не представлятельны.

В нефтяной гидрогеологии до недавнего времени применялся (а для ориентировочных целей и сейчас используется) так называемый гелиево-аргоновый коэффициент, впервые предложенный и обоснованный В. П. Савченко [379]. Считалось, что на основе содержания гелия и аргона в природном газе или в его водных растворах можно определить абсолютный возраст подземной воды [183, 265]. Соответствующие коэффициенты при этом имеют следующие значения:

по В. П. Савченко [379] $\tau = \text{He}/\text{Ar} * 7,7 \cdot 10^7$ лет,
по А. Л. Козлову [177] $\tau = \text{He}/\text{Ar} 11,5 \cdot 10^7$ лет,

* Классификацию гидрогеологических зон с помощью простого соотношения He/Ar (см. табл. 3) проводил еще М. С. Гуревич [90].

где τ — время существования (или движения) подземной воды в недрах; He, Ar — концентрации гелия и аргона, об. %.

Принимая во внимание способы вывода этих коэффициентов и возможные методические ошибки при опробовании и анализах, следует считать, что полученные коэффициенты не имеют практического значения для поисково-разведочных целей.

Приведенный выше коэффициент используется для классификации вод нефтяных месторождений. Упомянутый в работе [175] высокий гелиево-аргоновый коэффициент (от 6,63 до 7,1) в водах юрских отложений на нескольких месторождениях СССР, по мнению В. Н. Корценштейна, обусловлен гелионосными водами глубоко расположенных водоносных горизонтов.

Генетические, геохронологические исследования и определение возраста вод с помощью анализов концентраций изотопов элементов. Концентрация изотопов элементов на отдельных участках атмосферы изменяется в зависимости от физических процессов, происходящих при круговороте воды в природе. Таким образом, создается зональность изотопного состава воды и ее газовых и минеральных компонентов, зависящих от географических и геологических факторов. Зная закономерности физических процессов, влияющих на распределение различных изотопов в воде, можно объяснить и отдельные звенья гидрогеологического цикла.

Методы изотопных исследований, применяемые к изучению крупных регионов и отдельных месторождений, позволяют получить данные, важные при расчетах гидрогеологического баланса, скорости движения подземной воды, и могут помочь объяснить происхождение подземных вод при решении геохимических, палеогеографических и гидрологических проблем.

Из стабильных природных изотопов для этих целей имеют значение прежде всего изотопы водорода (протий ^1H и дейтерий ^2D), кислорода (^{16}O и ^{18}O) и углерода (^{12}C и ^{13}C), а также серы (^{32}S и ^{34}S). В зависимости от химической природы они могут быть растворены в воде как ее непосредственная составляющая или быть составляющей ее минерализации или растворенных газов. Так, например, углерод ^{14}C может присутствовать в CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , органических веществах и т. п.

Из радиоактивных изотопов в гидрогеологических исследованиях имеют значение прежде всего тритий ^3T и радиоуглерод ^{14}C , возникающие в атмосфере под действием космического излучения и попадающие в гидросферу и биосферу.

При генетическом и геохронологическом изучении на основе оценки частоты встречаемости изотопов ^{12}C , ^{13}C используется измерение CO_2 в жидкой (включая HCO_3^-) и газовой фазах. При изучении вариаций частоты изотопов серы ^{32}S , ^{34}S обычно

используются сульфатные или гидросульфидные компоненты природных вод или сульфидов минералов [404].

Особое значение при исследованиях с помощью изотопов имеет определение генезиса CO_2 в минеральных водах. Дж. Довгналло [50], например, обнаружил для CO_2 минеральных вод значения δ , составляющие от 1,7 до 7,5, что свидетельствует о неорганическом происхождении газа. Подобно ему, В. Шмейкал и др. [403] определили для минеральных вод Чешского массива неорганическое происхождение CO_2 . В системах «газообразный CO_2 — растворенный CO_2 » и «растворенный CO_2 — HCO_3^{2-} в растворе» возникают фракционные и температурные зависимости концентрации углерода. При переходе растворенного CO_2 в химически связанные формы HCO_3^{2-} и CO_3^{2-} возникают значительные изотопные сдвиги в соотношениях стабильных изотопов ^{12}C и ^{13}C .

В единичных на земле естественных пробах δ изотопа ^{34}S меняется в широких пределах, достигая 150%. Фракционирование изотопов серы в природе возникает при реакциях, в которых сера меняет свою валентность.

При изучении ряда источников сероводородных и сульфатных вод в карпатском флише В. Шмейкал и М. Михайличек [404] обнаружили, что сероводород здесь образовался в результате двукратного метаморфизма под влиянием микробов. Сульфаты первичных неогеновых вод бассейна микробиологически восстанавливались до сероводорода еще до стадии диагенетического изменения осадков. Возникавшие при этом сульфиды (особенно пирит, всегда присутствующий во флишевых отложениях) стали впоследствии источником современных сульфатных вод, растворитель которых (H_2O) имеет вадозное происхождение. Первичные реликтовые морские воды в отложениях были замещены при надвиге флишевого покрова. В процессе дальнейшего микробиологического восстановления вторично образованных сульфатов вновь образовывался сероводород. Только двойным, следующим друг за другом процессом восстановления, обусловленным сложным геологическим развитием флишевых отложений, можно объяснить необычные отрицательные значения δ ^{34}S для сероводорода и сульфата этих вод.

При изотопном исследовании происхождения сероводородных вод в Смрдяках (до 300 мг/л) был установлен необычайно низкий фактор изотопного фракционирования (примерно в 10 раз меньшие значения, чем у остальных исследованных вод), который объясняется авторами необычайно быстрым образованием сероводорода, связанного с присутствием достаточно больших количеств углеводов в воде.

Измерение содержания продуктов распада — трития ^3T и радиоуглерода ^{14}C в некоторых случаях используется в качестве

индикатора при изучении пространственной связи между источниками подземных вод или при объяснении режимов подземных вод в региональном масштабе. В гидрогеологии имеет особое значение так называемое «датирование вод» — определение их возраста. В этой связи под возрастом подразумевается время, которое прошло с момента их поступления из атмосферы в водоносный горизонт [424].

Возраст воды в тех случаях, когда происходит смешивание вод разных кругов циркуляции, можно рассчитать при установлении современного удельного содержания трития Т или радиоиотода ^{14}C , обозначаемого через А, и преобразовании отношения, определяющего падение исходного содержания радиоизотопа в атмосферных осадках после поступления воды в недра:

$$A = A_0 \exp\left(-0,693 \frac{\tau}{\tau_i}\right), \quad (6-10)$$

откуда

$$\tau = \frac{\tau_i}{0,693} \ln \frac{A_0}{A}, \quad (6-11)$$

где A_0 — среднее содержание радиоизотопа (^3T , ^{14}C) в водах осадков данной климатической области (для Т обычно присутствует 6 ТУ, см. раздел 1.3.6); τ — возраст подземной воды; τ_i — период полураспада радиоизотопа (для Т — 11,25 лет, для ^{14}C — 5730 ± 40 лет [398]).

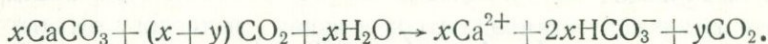
Так как падение активности (содержания) ^{14}C может быть связано только с прекращением поступления атмосферного CO_2 (см. раздел 1.3.1), то этот метод был вначале успешно применен в археологии, и лишь позднее — для определения возраста подземных вод.

С помощью трития или углерода можно определить возраст воды, поступившей в подземную гидросферу до 1953 г., когда произошло повышение концентрации этих изотопов вследствие испытаний ядерного оружия.

Измерение удельных содержаний трития $< 1\text{ТУ}$ (см. раздел 1.3.6), однако, очень сложно [347, 424]. Для проб вод, обогащенных электролитическим методом, применяя чувствительные способы измерений, можно определять возраст воды до 50 лет. Особое внимание должно быть уделено отбору проб, которые не должны быть загрязнены, особенно атмосферной влагой. При знании изменений во времени удельного содержания трития в инфильтрующихся водах, поступивших в подземную гидросферу после 1953 г., до настоящего времени, с помощью метода титрования можно «датировать» и так называемые «молодые воды». Поскольку эти данные не всегда бывают в распоряжении исследователей, то используются с большей или

меньшей погрешностью модели, отражающие связь между удельным содержанием трития и возрастом подземной воды.

При установлении возраста радиоактивным методом исходят из содержания ^{14}C в CO_2 воздуха, растворенного в атмосферных осадках. В процессе просачивания в недра вода насыщается другим CO_2 , возникшим в результате жизнедеятельности растений и почвенных организмов. Удельное содержание ^{14}C в этой фазе приблизительно отвечает его концентрации в атмосфере. При фильтрации в пористой и трещиноватой средах вода вступает в контакт с карбонатами, содержащими стабильные изотопы углерода и радиоактивный углерод, и разбавляется неактивным углеродом в соответствии со следующей реакцией:



Долю разбавления q , выраженную как отношение содержания датированного углерода к удельному содержанию всего углерода в исследуемой пробе воды, можно определить из уравнения:

$$q = \frac{x + y}{2x + y} = \frac{1/2 (\text{HCO}_3^-) + (\text{CO}_2)}{(\text{HCO}_3^-) + (\text{CO}_2)},$$

где (HCO_3^-) и (CO_2) — молярные концентрации химических форм углерода.

Долю разбавления определяют также из относительной представленности стабильных изотопов углерода в углеродсодержащих веществах раствора.

Для радиоактивного датирования необходимо сконцентрировать радиоуглерод из большого количества воды, обычно 6 л. Для этого применяется способ осаждения (BaCO_3) или ионообменный способ.

Радиоуглеродным методом можно при одновременном определении соотношения стабильных изотопов датировать воду в интервале времени от 100 до 50 000 лет. Радиоуглеродный метод обычно применяется в тех случаях, когда возраст воды превышает пределы использования тритиевого метода или приходится на границу его применимости.

Для Лоунского источника уникальной углекислой воды (см. раздел 6.1.1) в лаборатории ядерной физики Исследовательского института бурого угля в г. Мосте был, например, определен возраст, соответствующий 27 000 лет [424]. В то же время для термальной воды из теплицкого Правржидла [103], вскрытой в настоящее время глубокой эксплуатационной скважиной, тритиевым методом установлен возраст всего в 40 лет [424].

Процесс возникновения восьми ядер He^{4+} из одного ядра

^{238}U , семи ядер He^{4+} из одного ядра ^{235}U и шести ядер He^{4+} из одного ядра ^{232}Th является физической основой для разработки так называемого гелиевого геохронологического метода [407]. На основе определения абсолютного содержания радиогенного гелия и материнских радиоактивных изотопов может быть определен возраст пород (время накопления гелия).

С помощью соотношения $^{40}\text{Ar}/^{40}\text{K}$ обычно определяется возраст отдельных участков земной коры — так называемым калий-аргоновым методом [316]. В общем объеме калия в земной коре содержится $1,2 \cdot 10^{-4} \%$ изотопа ^{40}K . При его радиоактивном распаде, сопровождающемся β -излучением, возникают ^{40}Ca и ^{40}Ar , которые мигрируют в подземные воды.

* *
*

Короткое перечисление методов использования результатов исследования содержания и состава подземных вод далеко не исчерпывает многообразия соотношений между подземной атмосферой, гидросферой и литосферой. В книге ограниченного объема не было возможности остановиться на ряде вопросов более подробно. Так, например, не были рассмотрены многие проблемы соотношений между газообразной и жидкой фазами, значение экспериментальных исследований в условиях высоких температур и давлений, при которых протекают гидротермальные процессы в земной коре, формируются месторождения и образуются породы. По этой же причине не представлялось возможным рассмотреть и пространственную связь распространения CO_2 в подземных водах с проявлениями неовулканизма и тектоники. Этим вопросам во всем мире уделяет внимание целый ряд авторов.

В книге умышленно не приведены методы подсчета динамических и статических запасов газов в водах. Они имеют большое значение для проектирования технического оборудования при бальнеологическом использовании газонасыщенных вод, использования газовой составляющей, а также при вскрыше и эксплуатации угольных месторождений с водами, пересыщенными газом, особенно когда вода приурочена к кровле месторождения. Эти вопросы до сих пор остаются предметом исследовательских и теоретических работ, чему автор намеревается уделить внимание при возможном втором издании книги.

Не обращено внимание и на значение фазовых равновесий сложных газовых смесей и минерализованных подземных вод глубоко расположенных пластов при формировании месторождений битумов, что вытекает из самого существа процессов, описанных в главах о генезисе газов. Наконец, не было

возможности более полно рассмотреть ряд вопросов, связанных с формированием концентраций газов и их состава в подземных водах неглубокой циркуляции. Их значение возрастает с углублением знаний и проведением более широких мероприятий по охране подземных вод от загрязнения промышленными и сельскохозяйственными отходами. Автор рассматривает настоящую публикацию лишь как краткое введение в изучение этих вопросов, перечень современных технических возможностей их решения.

1. *Abramov V. G., Abramovová L. T., Andrianovová E. S.*: Žurnal fyz. chim. XLVIII (48), 1974, No. 8. 2 034.
2. *Abrosimovová L. N., Rebut I. B.*: Počvoved. (1974), 7. s. 34.
3. *Ailor W. H.* (ed.): Handbook on corrosion testing and evaluation. New York, 1971.
4. *Algerman A., Gainer J. H.*: J. Chem. Eng. Data. 17 (1972), 13, s. 372.
5. *Amelung W., Ewers A.*: Handbuch der Bäder- und Klimaheilkunde. Stuttgart. 1962.
6. *Amyx J. W., Bass D. M., Whiting R. L. Jr.*: Petroleum Reservoir Engineering. Physical properties. New York, 1960.
7. *Anders H.*: Bohrtechnik, Brunnenbau, Rohrleitungsbau, 17 (1966), 12, s. 513.
8. *Anderson E. C., Libby W. F.*: Phys. Rev. 81 (1951), s. 64.
9. *Anderson E. C., Libby E. F.* et alii: Science 105 (1974), s. 576.
10. *Anikejev K. A.*: Prognoz svěřchvisokich plastovych davlenij i sověřšestvovanije glubokogo burenija na něť'i gaz, Moskva, 1971.
11. *Antonov P. L.*: Gaz. prom. 1963, s. 12.
12. *Armand L.*: Ann. de l'Just. a Hydrol. et de Climat. IX (1934), F₂—N32.
13. *Arnorsson S., Konovov V. I., Poljak B. G.*: Geochimija 1974, 12, 2, 1747.
14. *Artunjanč R. R.*: Opredělenije gazonasyščennosti miněralnych vod, in "Voprosy izucenija lečebnych miněralnych vod, grjazej i klimata", Tom XXVII, Moskva (1973), s. 10.
15. *Badal J.*: Sbornik lék LVIII-1 (1956), 1.
16. *Bagdasarov V. G.*: Teorija, razčot i praktika ergazliftov. Moskva, 1947.
17. *Bařkatov D. N.—Teslja A. G.*: Hidrogeologičeskije nabljuděnija pri burenii i oprobovanii skvažin na vodu. Moskva, 1970.
18. *Baraban Ju.* et alii.: AN SSSR. Geophys. sb., Byp. 43 (1973). s. 58.
19. *Barnes I.*: Field measurement of alkalinity and pH. Geol. Surv. Wat. Supp. Pap. 1535 H (1964).
20. *Barta S.*: Projektování lahvárenských linek. In Bull. obch.—tech. služby. Čotěbořské strojirny n. p. Čotěboř (1970), 8, s. 7.
21. *Beattie J. A., Bridgmann O. C.*: J. Am. Chem. Soc., 49 (1927), s. 1665.
22. *Bělousov V. V.*: Očerki geochimii prirodnych gazov. Moskva, 1957.
23. *Benda J.*: Pitná lečba minerálnimi vodami. In "Přirodni minerální vody — lék a nápoj široké potřeby", sbornik sympozia v rámci EX—Plzeň 1973, s. 32.
24. *Bilek K.*: Geol. pruzk. XIV (1972) 5, s. 138.
25. *Biskup B., Tausk P.*: Chemicko-inženýrské vypočty na zakladě teoremu korespondujících stavu. Praha, 1961.
26. *Bogomolov G. V.* et alii.: Hidrogeologija, gidrochimija, geotermija geologičeskich struktur. Minsk, 1971.

27. *Botněvová T., Pankinová R. G., Sokolov V. A.*: Geochimija něftjannych poputnyh gazov. Moskva, 1966.
28. *Breslej S. J.*: Radioaktivni prvky. Praha, 1959.
29. *Brodskij P. A.*: Razrabotka i soveršenstvovanije oprobovatělej plastov spuskaemyh na karotažnom kabele. In "Technika i tehnologija ispytanija skvažin". Moskva, 1970.
30. *Brown G. G., Katz D. L., Oberfell G. G., Allen R. C.*: Natural gasoline and the volatile hydrocarbons. Tulsa, Oklahoma, 1948.
31. *Brown E., Skougstad M. W., Fishmann M. H.*: Methods for collection and analysis of water samples for dissolved minerals and gases. In Techniques of Water—Resources Investigation of the United States Geological Survey. Chapter A 1. Washington, 1970.
32. *Budde E., Fricke K., Wolff W.*: Heilbad u. Kurort, 10 (1958), 10, s. 178.
33. *Buswell A. M., Mond—Mueller H. E.*: Ind. Eng. Chem. (1952), 44, s. 550.
34. *Buzinov S. N., Umrichin I. D.*: Gidrodinamičeskije metody issledovanija skvažin i plastov. Moskva, 1973.
35. *Cikhart J.*: Měření a regulace ve vytápění. Praha, 1974.
36. *Cornides I., Keskes A.*: Geol. práce, Správy 56 (1971), s. 27.
37. *Craig H.*: Geochim. et Cosmochim. Acta, 3 (1953), s. 97.
38. *Craig H.*: Geochim. et Cosmochim. Acta, 12 (1957), s. 485.
39. *Craig H.*: The isotopic geochemistry of water and carbon in geothermal areas. In "Proceedings Spaleto Conference on nuclear Geology", Pisa (1963), s. 17.
40. *Crank J.*: The mathematics of diffusion. Oxford, 1964.
41. *Čadek J.*: Karbonátové systémy a jejich vliv na rozpustnost CO₂ ve vodě za nízkých teplot (0 až 70 °C). Výzkumná zpráva). Brno, Ústav geol. inženýrství, 1967.
42. *Čekaljuk E. B.*: Termodynamika něftjannogo plastu. Moskva, 1965.
43. *Čeremenskij G. A.*: Geotermija. Leningrad, 1972.
44. *Čeremisinov O. A.*: Problemy gazometrii skvažin. Moskva, 1973.
45. *Černý Z.*: Pisemné sdělení. Praha, Technoplyn n. p., 1974.
46. *De Gall I., Senez I., Pichinoty P.*: Ann. Inst. Pasteur, 96 (1959), s. 223.
47. *Desbrandes R.*: Théorie et interpretation des diagraphies. Paris, 1968.
48. *Dodds W. S. et alli*: Ind. Eng. Chem. Eng. Data Ser. 1 (1956), 1 s. 92.
49. *Dostálek M.*: Práce Ústavu pro naftový výzkum, Brno, publ. 4—8 (1955), s. 90.
50. *Dowgiallo J., Karski A., Potocki I.*: Geologija surowców balneologicznych, Warszawa, 1969.
51. *Duba D., Mucha I., Jetel J.*: Hydraulika podzemnych vod hibokých geologických štruktúr. Bratislava, 1967.
52. *Duliński W.*: Zeszyty Naukowe Akademii górniczo-hutniczej. Nr. 238. Górnictwo. z. 20, Krakow, 1968.
53. *Duns H. Jr., Ros N. C. J.*: Sixth World Petroleum Congress, Sect. 2, Paper No. 22, Frankfurt, 1963.
54. *Dvorský J.*: Těžba kapalin kompresorovým způsobem. (Studie.) Ostrava, Geologicky průzkum n. p., 1971.

55. *Dvorský J.*: Těžební zařízení airliftem projímací vrty v Karvine-8. (Projektová studie). Ostrava, Geologický průzkum n. p. 1973.
56. *Dyck W.*: Pap. Geol. Surv. Canada, Pap. 68—21 (1969), s. 10, s. 1.
57. *Eilerts C. K.*: Phase Relations of Gas—Condensate Fluids, N. Y., 1957.
58. *Eilerts C. K., Carlson H. A., Mullens N. B.*: World Oil, 1948, VI—VII.
59. *Ellis A. J.*: Quantitative Interpretation of chemical characteristics of hydrothermal systems. In "United nation Symposium on the Development and Utilization of Geothermal Resources", Sect. VII/10, Pisa, 1970.
60. *Ellias A. J., Golding R. M.*: Am. J. Sci. (1963), 261, s. 47.
61. *Fairbridge R. H.* (editor): The Encyclopedia of Geochemistry and Environmental Sciences. Enc. of Earth Sci, Ser. Voll. IV A, New York, 1972.
62. *Ferguson G. J.*: Nucleonics 13 (1965), s. 8.
63. *Fides J., Mucha I.*: Geol. průzk. XVII (1975), 2, s. 40.
64. *Fides J.*: Pisemné sdělení. Prievidza, Banský výskumný ústav, 1974.
65. *Foster P. K.* et alii: Corosion Investigation in hydrothermal Media, at Wairakei, New Zealand. In "New Sources of Energy", Roma, Proc. of the Int. Symp. 1961.
66. *Franko O.*: Pôvod CO₂ v Juhoslovenskej uholnej panve a možnosti odplyňovania. In "Sbornik referátů Dni výmeny skúsenosti—Odvodňovanie uholných ložísk, Veľký Krtíš, 1961.
67. *Franko O.*: Geologické práce, Správy 56, s. 35.
68. *Franko O.*: Štúdia o možnostiach výskytu vysokotermálných vôd v Slovenskej socialistickej republike. MS, Geofond Bratislava, 1971.
69. *Franko O.*: Mineralia Slovaca, IV (1972), 15, s. 205.
70. *Franko O., Mucha I.*: Mineralia Slovaca, VI (1974), 3, s. 199.
71. *Fresenius R., Grünhut L.*: Zeitschr. anal. Chem. LIII (1914), H. 4—5, s. 265.
72. *Fricke K.*: Heilbad u. Kurort 14 (1962), 3, s. 54.
73. *Fricke K., Querfurth H.*: Der Mineralbrunnen, 22 (1972), H. 2.
74. *Fröhlich K., Milde G., Hebert D., Kater K.*: Zeitschr. angew. Geol. 20 (1974), H. 1, s. 16.
75. *Fürcht L.*: Sótartalmu vízek oldott szénhidrogén-tártalmának meghatározása. In "OGIL—A. kőolaj-és-Földgázbányászati Ipari kutató laboratórium műszaki tudományos Közleményei, 9. szám—Szénhidrogén termelés, Nimdok, Budapest, 1972, s. 82.
76. *Galimov Em. M.*: Geochimija stabilnych izotopov ulgeroda. Moskva, 1968.
77. *Gamson B. W., Watson K. M.*: Natl. Petrol. News, Techn. Sect. 36 (1944), R 623.
78. *Gaszo E., Hackel A.*: Gas-Wasser-Fach (GWF), Gas—Erdgas, 1971, 1, s. 8.
79. *Gavrilov N. A.*: Balneotechnika. Moskva, 1959.
80. *Giddings J. C.*: Dynamics of Chromatography P. I. Principles and Theory, New York, 1965.
81. *Glowiak B., Palczyński F.*: Štúdium radonových inhalátorov. In "Sbornik prác II. Medzinárodného balneotechn. symp. v Piešťanoch", Bratislava, 1969.

82. *Goldbecher K., Müller E. P.*: Betrachtungen zur Geochemie und Genese Stickstoffreicher Erdgase. In "Vorträge zu Geochemischen und chemisch-physikalischen Problemen der Erdöl-Erdgas-Erkundung und Förderung. Bd. I. Geochemie. Budapest, 1973.

83. *Golevová G. A.*: Gidrogeochimičeskije poiski skrytogo oruděnija. Moskva, 1968.

84. *Golubev I. F.*: Vjazkost gazov i gazovych směsej. Moskva, 1959.

85. *Gonik A. A.*: Serovodorodnaja korozija i měry jejo preduprežděnija. Moskva, 1970.

86. *Gottvald B., Holub J.*: Geologický průzkum XVI (1974), 5, s. 132.

87. *Govier G. W., Aziz K.*: The Flow of Complex Mixtures in Pipes. New York, 1972.

88. *Grinbaum I. I.*: Geofyzičeskije metody opreděnija filtracionnych svojstv gornych porod. Moskva, 1965.

89. *Grosse A., Johnston W., Wolfgang R., Libby E.*: Science 113 (1953), 1.

90. *Gurevič M. S.*: K metodike gidrogeologičeskogo oprobovanija něftě-poiskovych i opornych skvazin. Trudy VSEGEI, ser. gidrogeol., Vyp. 18, Moskva, 1956.

91. *Gurevič M. S.*: O genezise prirodnoho azotnoho gaza. In "Materialy po gidrochimii i poiskovoj gidrogeologii", Moskva, 1968.

92. *Hájíček J.*: Některé analytické metody stanoveni radioaktivnich látek. In "Sbornik VII. semináře O problémech radioaktivnich vod", Praha, 1971.

93. *Hála E., Pick J., Fried V., Vilím O.*: Rovnováha kapalina-para. Praha, 1955.

94. *Hála E., Reiser A.*: Fyzikální chemie I. Praha, 1960.

95. Haliburton Comp. General Catalog. Duncan, Oklahoma, 1973.

96. *Heindorf M.*: Über Herz- und Kreislaufwirkungen von CO₂—Gasbädern. Untersuchungen im Vergleich mit Luftbädern und CO₂—Wasserbädern. Inaugural-Disertation. Klinik und Institut für Phys. Metizin und Balneologie der Justus Liebig.—Univ. Giessen in Bad Nauheim, 1968.

97. *Hirshfelder J. O., Curtis Ch. F., Bird R. B.*: Molecular Theory of gases and liquids. New York, 1954.

98. *Hodyc C.*: Využití tepelného obsahu hypertermálních vod. In "Věstník TEI a patentů", 4/74 (1974), s. 313.

99. *Hoffmann K. et alii.*: Jednotné metody chemického rozboru vod. Praha, 1965.

100. *Houghton G., McLean A. M., Ritchie P. D.*: Chem. Eng. Sci. 1957, Vol. 6, s. 132.

101. *Horner D. R.*: Pressure build-up in wells. In "Proceedings Third Petrol. Congr.", Sect. II. P. 503 (1951).

102. *Hughes A. H., Raybould W. E.*: Colliery Guardian, 1960, No. 3.

103. *Hynie O.*: Hydrogeologie CSSR. II. Minerální vody. Praha, 1963.

104. *Choma M., Gazda S.*: Hydrogeologický výskum Junoslovenskej uhlovej panvy vo vzťahu k CO₂. (Záv. zpráva stat. úkolu) Bratislava, Geol. úst. D. Stúra, 1968.

105. *Ibatulov K. A.*: Gidravličeskije mašiny i mechanizmy v něftjannoj promyšlennosti. Moskva, 1972.

106. *Isjakajev V. A. et alii.*: Izv. AN SSSR, Mech. židk. i gaza, 1975, 1. s. 143.
107. *Ivanov V. V., Něvrajev G. A.*: Klassifikacija podzemnych miněralnych vod. Moskva, 1964.
108. *Jakuceni V. P.*: Geologija gelija. Moskva, 1968.
109. *Janák J.*: Chromatografická plynová prospekce. (Výzkumná zpráva), Brno, Úst. pro naft. výzk., 1953.
110. *Janák J.*: Chem. listy 47 (1953), s. 817.
111. *Janák J.*: Analytický výzkum zemních plynů. (Výzk. zpráva), Brno, Úst. pro naft. výzk., 1955.
112. *Janák J.*: Collection 18 (1953), s. 798.
113. *Janák J.*: Věstník UUG Praha, 30 (1955), s. 197.
114. *Janák J.*: Práce Úst. pro naft. výzk., publ. 17—21 (1956) s. 5.
115. *Janák J., Rusek M.*: Práce pro Úst. pro naft. výzk., publ. 17—21 (1956), s. 29.
116. *Janák J., Páralová I.*: Chem. listy 47 (1953), s. 1476.
117. *Jastrzebski L., Madeyski A., Potocki I.*: Podstawy balneotechniki. Warszawa, 1958.
118. *Jeffery P. G., Kipping P. J.*: Gas analysis by Gas Chromatography. New York, 1964.
119. *Jenčík J., Vocetka J.*: Měření tepelných veličin v automatizaci. Praha, 1967.
120. *Jetel J.*: Hlavní zákonitosti výskytu minerálních vod Asie a Evropy. In "Sborník" Hydrogeologie na XXIII. mezinárodním geol. kongresu v Praze 1968. Brno, Čes. věd. techn. vodohosp. spol. 1969, s. 27.
121. *Jetel J.*: Sborník geol. věd, řada HIG, sv. 9 (1972) s. 7.
122. *Jetel J.*: Geol. průzkum XV (1973), 1, s. 13.
123. *Jetel J.*: Geol. průzkum XVII (1975), 1, s. 4.
124. *Jetel J., Myslík V., Opavská I., Pačes T.*: Řešení ochranných pásem lázni Karlovy Vary (Výzkumná zpráva). Praha, Ústřed. úst. geol., 1964.
125. *Jezdinský V.*: Vodohosp. časopis XXVI (1974), 3, s. 293.
126. *Jezdinský V., Rudiš M.*: Vodohosp. časopis XXII (1974) 2, s. 159.
127. *Jirkovský R.*: Geochemie der radioaktiven Elemente natürlicher Quellen in der Gesenken und in den Beskiden. In "Geochemie v Československu", sborník prací 1. geochem. konf. v Ostravě 1965, Práce Vys. školy báňské, Ostrava, zvl. výtisk, Ostrava 1967, s. 255.
128. *Jirkovský R., Bůžková H.*: The geochemical Survey of the Terrain of the Dams the Beskydy Mountains by Means of Radioactive Test Borings. In "Geochemie v Československu", sborník prací 1. geochemické konference, Ostrava, 1965, Práce vys. šk. báňské, zvl. výtisk, Ostrava, 1967, s. 303.
129. *Johnston Testers*: Review of Tele-Pressure Recording. Jounston, Houston, Texas, 1972.
130. *Jost W.*: Diffusion in Solids, Liquids, Gases. New York, 1960.
131. *Kačura G., Květ R.*: Zprávy Vlastivěd. úst. v Olomouci, č. 161 (1973), s. 4.
132. *Kalčík J., Sýkora K.*: Technická termomechanika. Praha, 1973.
133. *Kampe R.*: Ingenieur Zeitschr., Jg. 2 (1922), H. 11, s. 145, H. 12, s. 158.

134. *Kampe R.*: Ber. Freib. Geol. Ges. 14 (1933).
135. *Kampe R.*: Die Mineralquellen. In "Prinz, E., Kampe R.: Handbuch der Hydrologie". Bd. II., Berlin 1934.
136. *Kanjuga A. P.* et alii: Rukovodstvo po gidro-gazodinamičeskim i termometričeskim metodam issledovanij razvedočnych skvažin. Kiev, 1972.
137. *Karačinskij E. V.*: O geologičeskoj (obratnoj) zadače diffuzii i jejo primeněnji pri poiskach i razvedke mestorožděnij gaza i něfti. In "Tezisi dokladov II. konferencii molodych specialistov", Charkov, 1966.
138. *Karácsony S.*: Hidrológ. Közlöny (1973), 11, s. 473.
139. *Karasevová A. P.*: Osoběnnosti dinamiki mestorožděnij uglekislych vod Zabajkalja. In "Voprosy izučeniya lečebnych miněralnych vod, grjazej i klimata" — Trudy Centr. nauč. isled. inst. kurortolog. i fizioter., geol. kontora "Geominvod". Tom XXVII. Moskva, 1973, s. 75.
140. *Karcev A. A.*: Hidrogeologija něftjannyh i gazovyh mestorožděnij. Moskva. 1963.
141. *Karetnikov L. G., Valukonis G. Ju.*: Kriterii něftě-gazonosnosti. Minsk, 1973.
142. *Karlovy Vary*. Propag. publikace Státnich lázni Karlovy Vary. Praha, 1965.
143. *Kastalskij A. A.*: Projektirovanije ustrojstv dlja udalenija iz vody rastvorennyh gazov v procese vodopotgotovki. Moskva, 1957.
144. *Kazanskij A. B.*: Ob izmeněni temperature židkosti i tēplotnyh potěržach v dějstvujuščej skvažině. In "Geotermičeskije issledovanija i ispolzovanija tepla zemli", Trudy 2, sověšč. po geoterm. issled. v SSSR, Moskva, 1966.
145. *Kennedy G. C.*: Am. Journ. Sci., 248 (1950), s. 540.
146. *Keyes F. G., Smith L. B., Gerry H. T.*: Am. Acad. Arts. Sci. Proc., 70 (1936), s. 320.
147. *Kihara T.*: J. Phys. Soc. Japan 3 (1948), s. 265.
148. *Klago M.*: Mineralia Slovaca, 11 (1970), 8, s. 343.
149. *Klimentov P. P., Ovčinnikov A. M.*: Hidrogeologija mestorožděnij tvjórnyh poleznych iskopajemuch. I. čast'. Moskva, 1966.
150. *Klir S.*: Pressure Regime of the Basal Horizon of Gasified Thermal Waters: The Sokolov Basin.—Hydrogeology, Geindustria Praha 1972, s. 8.
151. *Kljačko V. A., Apelcin I. E.*: Očistka prirodnyh vod. Moskva, 1971.
152. *Klotz I. M.*: Chemical thermodynamics. New York, 1950.
153. *Kmoniček V., Slepíčka F., Veis Š.*: Fyzikální vlastnosti plynných látek, Praha, 1973.
154. *Knapp T. T., Daily J. W., Hammit F. G.*: Cavitation, New York, 1970.
155. *Kobrová M.*: Metody chemické analyzy podzemních vod. (Vyzkumná zpráva). Praha, Ustr. ust. geol., 1970.
156. *Kolářová M.*: Geol. průzk., VI (1969), 9, s. 272.
157. *Kolářová M.*: Sborník geol. věd, řada HIG, sv. 3 (1965).
158. *Kolářová M.*: Sborník geol. věd, řada HIG, sv. 8, (1971), s. 49.
159. *Kolářová M., Krásný J.*: Sborník geol. věd, řada HIG, sv. 9 (1972), s. 147.

160. Kolektiv autorů: Metodické ukázky poiskam i razvedke mestorozněnij promyšlennych podzemnych vod. Moskva, vyd. **VSEGINGEO**, 1969.
161. Kolektiv autorů: Metodické posobije po otboru i analizu prob prirodnych gazov. Leningrad, 1969.
162. Kolektiv autorů: A. Kőolaj-és Földgázbányászati ipari kutató Laboratórium műszaki tudományos közleményei, Budapest, 1972.
163. Kolektiv autorů: Gidrodinamika i filtracija adnofaznych i mnogofaznych potokov. Trudy Ins. neftěchim i gaz. prom. im. akad. Gubkina. Vyp. 101. Moskva, 1972.
164. Kolektiv autorů: Metody hydrogeologického výzkumu hlubokých struktur. UUG Praha 1973.
165. Kolektiv autorů: Hydrogeologicke problemy ochrany podzemnich vod. Sbornik prednasek CVTS, Brno, 1974.
166. Kolektiv autoru: Presne mereni teploty. Sbornik prednasek seminaru CVTS, Pardubice, 1974.
167. *Konopáč J.*: Fyziatr. věst. 42 (1964), s. 121.
168. *Konopáč J.*: Vodni hosp. řada B, (1972), 12, s. 335.
169. *Konopáč J.*: Vodni hospodářství, řada B, (1973), s. 31, 2.
170. *Konopáč J.*: Vodni hospodářství, řada B, (1973), s. 4, 95.
171. *Konopáč J., Benda J.*: Přírodní mineralni vody léčivé a stolní, vztah jejich složení a vlastnosti k využití v lázních a židlech. In "Přírodní mineralni vody-lék a nápoj široké spotřeby", sborník symposia v rámci Ex-Plzeň, 1973, s. 7.
172. *Konopáč J., Kramářová A.*: Geol. průzkum, XII (1970), 4, s. 114.
173. *Kopic J., Vitásek J., Doležal J.*: Geol. průzk. XVII (1975), 2, s. 55.
174. *Korcenštejn V. N.*: Metodika gidrogeologičeskich issledovanij neftegazonosnych rajonov. Moskva, 1963.
175. *Korcenštejn V. N.*: Gidrogeologija mesozoiskoj vodonapornoj sistěmy Predkavkazja. In "Gidrogeologija gazonosnych rajonov SSSR", Trudy VNI Gaz. Vyp. 22, Leningrad, (1964), s. 9.
176. *Kovačič L., Bina J., Komárek Z.*: "Plasty i koróziya". Bratislava, 1969.
177. *Kozlov A. L.*: Problemy geochimii prirodnych gazov. Moskva, 1950.
178. *Krajča J.*: Výpočty fázových rovnováh v soustavách ložisková voda-zemni plyny. Čast 1. (Studijní zpráva). Brno, Ust. pro naft. výzkum 1960.
179. *Krajča J.*: Vzorkování ložiskovych tekutin. 1. Vzorkování ropy a ložiskovych vod. Vzorkování zemnich plynu (Výzkumna zprava), Brno, Ustav pro naft. výzkum 1963.
180. *Krajča J.*: Výpočty fázových rovnováh v soustavách ložisková voda-zemni plyny. Čast II. (Výzkumná zpráva), Brno, Výzk. úst. cs. naft. dolů 1964.
181. *Krajča J.*: Zemni plyn a nafta, X (1965), 1, s. 9.
181. *Krajča J.*: Rozpuštene plyny v hlubinných vodách, s. 95. Hydrogeologická ročenka, Praha, 1964.
182. *Krajča J.*: Zemni plyn a nafta, X (1965), 1, s. 9.
183. *Krajča J.*: Fyzikálně-chemické procesy při těžbě plynem sycených vrstevnich vod. 1, II. Geol. průzk. VII (1965) 11, s. 337, 12, s. 367.

184. *Krajča J.*: Zařízení k měření fázových rovnováh a fyzikálních konstant kapalin a plynů za vysokých tlaků (Výzkumná zpráva), Brno, Úst. geol. inž. 1965.
185. *Krajča J.*: Geol. průzkum VII (1965), 4, s. 108.
186. *Krajča J.*: Metodika výzkumu složení a tlaků rozpuštěných plynů v hlubinných vodách, její aplikace v geochemii a hydrogeologii. In "Geochemie v Československu" — Sborník prací I. geochemické konference v Ostravě 1965. Práce Vys. školy báňské. Ostrava, zvl. výtisk, 1967, s. 265.
187. *Krajča J.*: Rozpuštěné plyny ve vrstevních vodách z odvodňovacích vrtů do mezislojových písků na lokalitě Dolne Strháre. (Výzkumná zpráva) Brno, Úst. geol. inžen., 1966.
188. *Krajča J.*: Geol. průzkum VIII (1966), II, s. 382.
189. *Krajča J.*: Geol. průzkum VII (1966), 2, s. 43.
190. *Krajča J.*: Zemní plyn a nafta, XI (1966), 4, s. 505.
191. *Krajča J.*: Zařízení pro odběr vzorků tekutin z hloubek. Cs. patent č. 12 5611, 1966.
192. *Krajča J.*: Práce Výzk. úst. Čs. naft. dolů, Brno, sv. XXIII (1966), s. 110.
193. *Krajča J.*: Vzorkování ložiskových tekutin. II. Vzorkování prostých a minerálních vod (Výzkumná zpráva). Brno, Úst. geol. inžen., 1966.
194. *Krajča J.*: Zpráva o výsledcích výzkumných prací pro zhodnocení tlakového režimu rozpuštěných plynů ve zvodněných nadložních vrstvách uhelné pánve v oblasti Slaný. I. Brno, Úst. geol. inžen. 1966, II. Brno, Úst. geol. inž. 1967.
195. *Krajča J.*: Eine in der CSSR entwickelte Vorrichtung zu Untersuchung der physicochemischen Eigenschaften von Lagerstättenbedingungen bis 6000 m Tiefe. In „Vorträge zu geochemischen und physikalisch-chemischen Probleme der Erdöl-Erdgas-Erkundung und -Förderung. Bd. II. V. Internationale wissenschaftliche Konferenz, Magdeburg 1967“, Leipzig 1968, s. 153.
196. *Krajča J.*: Probleme der quantitativen Ermittlung von gelösten Gasen in Schichtwässern aus tiefen Bohrungen mit geringen Zufluss und grosser Depression. In „Vorträge zu geochemischen und physikalisch-chemischen Probleme der Erdöl-Erdgas-Erkundung und -Förderung. Bd. I. V. Internationale wissenschaftliche Konferenz, Magdeburg 1967“, Leipzig, 1968, s. 463.
197. *Krajča J.*: Vzorkování vod ve vrtech. (Instrukce), Brno, 1967.
198. *Krajča J.*: Elučni emanometrická metoda stanovení radioaktivity vod. Disk- příspěvek. In "Geochemie v Československu", Sborník referátů I. geochemické konference, Ostrava 1965, Práce Vysoké školy báňské Ostrava, zvl. výtisk, 1967, s. 264.
199. *Krajča J.*: Vzorkování vod ve vrtech. III. Hydrogeologická ročenka, 1967, s. 69.
200. *Krajča J.*: Geolog. průzkum XI (1967), 7, s. 231.
201. *Krajča J.*: Speciální hydrogeologický (hydrochemický) výzkum Konstantinových Lázní. I etapa. II etapa (Výzkumné zpravy) Brno, Úst. geol. inžen., 1967, 1968.
202. *Krajča J.*: Výzkum rozpuštěných plynů hlubinným vzorkováním vod v české křídě. In "Sborník referátů konference o hydrogeologii české křídě" duben 1968, Praha, 1969, s. 261.

203. *Krajča J.*: Testerování vrtů v hydrogeologii. I. Hydrogeologická ročenka 1968, s. 116.
204. *Krajča J.*: Geol. průzkum XI (1969), 1, s. 8.
205. *Krajča J.*: Výzkum rozpuštěných plynů ve vodách centrální části sokolovské pánve. 1. etapa (Výzkumná zpráva), Brno, Úst. geol. inžen., 1969.
206. *Krajča J.*: Výzkum rozpuštěných plynů ve vodách podkrušnohorské žřidelní oblasti (Výzk. zpráva), Brno, Úst. geol. inžen. 1969.
207. *Krajča J.*: Geol. průzkum XI (1969), 8, s. 241.
208. *Krajča J.*: Neue Methode und Forschungstechnik der „durchgasten“ Mineralwässer. In „Sammelschrift der Referate von II. Intern. balneotechn. Symp. in Piešťany“, Bratislava, 1969.
209. *Krajča J.*: Technika a metodika vzorkování vod v hydrogeologických a pozorovacích vrtech a studnách se zaměřením na ropné uhlovodíky. In „Zborník prednášok z konferencie Ochrana vod pred znečistením ropou a ropnými uhlovodíkmi“. In „Zborník prednášok z konferencie Ochrana vod pred znečistením ropou a ropnými uhlovodíkmi“, Bratislava, 1969, s. 1.
210. *Krajča J.*: Rozpuštěné plyny v minerálních a termálních vodách Liptovské kotliny a Pohroní. (Výzkumná zpráva), Brno, Úst. geol. inžen. 1969.
211. *Krajča J.*: Hlubinné průtokoměry a možnosti jejich aplikace v průzkumu nerostných surovin. In „Sborník sympozia „Hornická Příbram ve vědě a technice 1969“, sekce Vodní hospodářství, s. 70.
212. *Krajča J.*: Geol. průzkum XI (1969), 7, s. 214.
213. *Krajča J.*: Zařízení pro odběr vzorků tekutin ze stěn vrtů a studní. Cs. patent 138 750 (1969).
214. *Krajča J.*: Pojizdná separační a měřicí stanice pro čerpací zkoušky a režimní měření plynem sycených podzemních vod (Výzkumná zpráva) Brno. Úst. geol. inžen., 1969.
215. *Krajča J.*: Testerování vrtů v hydrogeologii. II. Hydrogeol. ročenka 1969—1970, s. 74.
216. *Krajča J.*: Geol. průzkum XII (1970), 2, s. 53.
217. *Krajča J.*: Zpráva ze služební studijní cesty do Maďarské lidové republiky. Brno, Úst. geol. inžen, 1970.
218. *Krajča J.*: Příspěvek k technice a metodice výzkumu režimu silně proplyněných (minerálních) podzemních vod. in „Materiály“ V. Hydrogeologické konference, Gottwaldov, 1970.
219. *Krajča J.*: Několik poznámek k obecné problematice hydrogeologických map. 1970, Gottwaldov, Diskusní příspěvek na V. Hydrogeologické konferenci.
220. *Krajča J.*: Geologický průzkum XII (1970), 12, s. 456.
221. *Krajča J.*: Rozpuštěné plyny v termálních a minerálních vodách Levecké žřidelní linie. (Výzkumná zpráva) Brno, Úst. geol. inžen. 1971.
222. *Krajča J.*: Speciální hydrogeologický výzkum hlubokého žřidla (vrtu) termální vody Dunajská Streda DS-1. (Výzkumná zpráva) Brno, Ústav geol. inženýrství, 1971.
223. *Krajča J.*: Zařízení k měření kritického bodu evaze plynů a par z kapalin v hloubkách za tlaku. Cs. patent 149, 149 (1971).
224. *Krajča J.*: Způsoby těžby minerálních vod a zařízení k provádění. Cs. patent 149 195 (1971).

225. *Krajča J.*: Zařízení pro přesné měření tlaků tekutin v hloubce. Čs. patent, aut. osvědčení 150 041 (1971).

226. *Krajča J.*: Zařízení k odlučování plynu ze směsi plynů a kapalin. Čs. patent, aut. osvědčení 153 259 (1971).

227. *Krajča J.*: Způsob ohřevu otopného média přírodní proplyněnou termální vodou a zařízení k provádění tohoto způsobu. Čs. patent, aut. osvědčení 156 154 (1971).

228. *Krajča J.*: Geol. průzkum XIII (1971), 6, s. 169.

229. *Krajča J.*: Ideový návrh aparatury a laboratoře pro experimentální výzkum soustav hornina-vodné roztoky (tuhá—kapalná—plynná fáze) za vyšších tlaků a teplot (500 kp. cm⁻², 150 °C). (Výzkumná zpráva). Bratislava, Geol. ust. D. Štúra, 1971.

230. *Krajča J.*: Hydrogeologický výzkum zřídla minerální vody v Lounech (strukturního vrtu Ln-1). Ideový návrh projektu těžby a transportu minerální proplyněné vody do areálu OÚNZ. (Vyzk. zpráva), Brno, Ust. geol. inžen, 1971.

231. *Krajča J.*: Geol. průzkum XV (1973), 6, s. 182.

232. *Krajča J.*: Geol. průzkum XIV (1972), 9, s. 278.

233. *Krajča J.*: K některým možnostem geofyzikální karotáže v inženýrské geologii a hydrogeologii. In "Sborník konference O využití geofyziky v inženýrské geologii a hydrogeologii" Brno, 1972, Čast. II.

234. *Krajča J.*: Možnosti využití hlubinných reometrů a průtokoměrů v hydrogeologickém průzkumu vícevrstevných horizontů. (K současnému stavu v CSSR). In "Sborník konference O využití geofyziky v inženýrské geologii a hydrogeologii", Brno, 1972, Čast. I.

235. *Krajča J.*: Speciální hydrogeologický výzkum plynem sycených minerálních vod CSR. (Výzkumná zpráva) Brno, Ust. geol. inžen. 1972.

236. *Krajča J.*: Výzkum metod měření, přístrojů a zařízení k získání hydrogeologických údajů. III. etapa. (Etapová zpráva stát. úkolu). Brno, Ust. geol. inžen, 1973.

237. *Krajča J.*: Výzkum režimu plynů ve vrtu NB-2 Mlékosrby. (Výzkumná zpráva) Brno, Ust. geol. inžen. 1973.

238. *Krajča J.*: Gas Contents of the Mineral Springs of the West Carpathians and Methods Used for Investigating them. In "Proceedings of the Xth Congress Carpathian—Balkan Geological Association", Bratislava, 1973.

239. *Krajča J.*: Metodika a technika vzorkování, izolace, transportu a analýz plynné fáze plynem přesycených podzemních vod. in "Sborník konference s mez. účastí Speciální metody rozborů podzemních a pitných vod", Mariánské Lázně, 1973.

240. *Krajča J.*: Měřicí technika v hydrogeologii. Věstník TEI a patentů 2/73, Brno, Ust. geol. inžen. 1973.

241. *Krajča J.*: Technika povrchové separace, měření a analýz fázi plynem sycených podzemních vod. (Výzkumná zpráva) Brno, Ust. geol. inžen. 1973.

242. *Krajča J.*: Geol. průzk. XV (1973), II, s. 330.

243. *Krajča J.*: Vzorkování podzemních vod a doprovodná měření. In "Bulletin metod. střediska vodohosp. laboratoří", č. 23, Praha, 1974, s. 46.

244. *Krajča J.*: Technika a technologie těžby hypertermálních vod hlubinnými vrty. Věstník TEI a patentů 4/74, Brno, Ust. geol. inženýrství, 1974, s. 35.

245. *Krajča J.*: Geol. průzkum XII (1974), 5 (obrazová reportáž).
246. *Krajča J.*: Práce Ústavu geol. inžen. Brno, sv. XXX, (1974), s. 173.
247. *Krajča J.*: Measurements techniques for the prospection, exploitation and protection of gas-saturated underground waters. (As applied in Czechoslovakia). In "Internat. Expos. and Seminar on Water Resources Instrum". (Instruments and Systems for Measuring and Monitoring Water Quantity and Quality). Chicago, IWRA, 1974.
248. *Krajča J.*: Práce Ústavu geol. inžen. Brno, sv. XXX, (1974), s. 143.
249. *Krajča J.*: Práce Ústavu geol. inžen. Brno, sv. XXXI (1974), s. 117.
250. *Krajča J.*: Technika měření pH vod ve vrtech. (Výzkumná zpráva), Brno, Úst. geol. inžen. 1974.
251. *Krajča J.*: Metody technických výpočtů fyzikálních vlastností plynem sycených podzemních vod. (Výzkumná zpráva) Brno, Úst. geol. inžen. 1974.
252. *Krajča J.*: Technika a metody vzorkování podzemních vod. (Výzkumná zpráva), Brno, Úst. geol. inžen. 1974.
253. *Krajča J.*: Technika a technologie vzorkování podzemních vod. Věstník TEI a patentů 5/75, Brno, Úst. geol. inžen. 1975, s. 13.
254. *Krajča J.*: Vznik, proudění a technika měření dvoufázového stavu přírodních tekutin (soustava plyn-kapalina) ve vrtech. (Výzkumná správa), Brno, Úst. geol. inžen. 1975.
255. *Krajča J.*: Den nové techniky v hydrogeologii. (Průvodce výstavou). Brno, Čes. vědeckotechn. spol. 1975.
256. *Krajča J.*: Geol. průzk. XVII (1975), 11, s. 340.
257. *Krajča J.*: Geol. průzk. XVIII, (1976), 7, s. 211.
258. *Krajča J., Bohuminský L.*: Geol. průzkum, XIII, (1971), II, s. 340.
259. *Krajča J., Kopic J.*: Technika přímého měření bodu evaze plynů optickými metodami. In Sborník mezinárodní konference INTERGEOTECHNIKA, Budapešť, 1975.
260. *Krajča J., Kořenský B.*: Geol. průzk. XIII, (1971), 9, s. 282.
261. *Krajča J., Kořenský B., Trojánek J.*: Kabelový tester pro hydrogeologii. (Projektová studie), Brno, Úst. geol. inžen. 1970.
262. *Krajča J., Lang Z.*: Speciální hydrogeologický výzkum hlubokého strukturního vrtu MLS-1 (Humenné), (Výzkumná správa), Brno, Úst. geol. inžen. 1971.
263. *Krajča J., Martinec J.*: Geol. průzk. XII (1970), 10, s. 298.
264. *Krajča J., Michaliček M.*: Instrukce o provádění čerpacích pokusů ze zvodněných obzorů na vybraných vrtbách. In "Hlubinné vrtání", publ. ČND Hodonín, 1964.
265. *Krajča J., Michaliček M., Ševčík A.*: In den Wässern gelöste Gase und Probleme ihrer qualitativ-quantitativen Bestimmung. In "Sborník IV. Mezinárodní vědecké konference o chemických a fyzikálních otázkách průzkumu a těžby ropy a plynu", Část I. Geochemie, Brno, 1964, Práce Výzk. úst. čs. naft. dolů, sv. XXIV/1, Praha, 1966.
266. *Krajča J., Novák O.*: Technika a technologie čerpacích zkoušek z hluboko uložených zvodněných vrstev a metodika výzkumných měření, In "Sborník semináře o technice čerpacích zkoušek", Brno, IGHP n. p. závod Brno, 1965, s. 1.

267. *Krajča J., Pantl V.*: Výzkum stavových vlastností prírodných tekutín ve vrtech ultrazvukem. In "Ultrazvuk v geofyzice a stavebnictví", sborník mezinárodní konference. Brno, 1974.

268. *Krajča J., Pazdera B.*: Rozpracování a vyzkoušení vrtných, čerpacích a měřicích zařízení a přístrojů pro hydrogeologický a inženýrsko-geologický průzkum. In "Projekt státního úkolu Výzkum moderní techniky a technologie v geologickém průzkumu — INTERGEOTECHNIKA", téma 2. Brno, Ust. geol. inženýrství, 1974.

269. *Krajča J., Vaverka F.*: Pojazdná laboratoř pro chromatografii a elektrochemii. (Výzkumná zpráva). Brno, Výzk. úst. geol. inž., 1975.

270. *Kričevskij I. P.*: Fazovyje ravnovésija v rastvorach pri vysokich davlenijach, 2. vyd. Moskva—Leningrad, 1952.

271. *Kričevskij I. P., Illinskaja A. A.*: Žur. fiz. chim., T 19 (1945), s. 621.

272. *Kruczek R.*: Wydobywanie ropy samoczynne oraz przy użyciu gazu sprężonego. Katowice, 1954.

273. *Krynkov P. A., Larinov E. G.*: Physico-chemical sampling of high temperature wells in connection by calcium-carbonate with their encrustation.—United Nations Symposium on the Development and Utilization of Geothermal Resources. Soc. VII/4, Pisa, 1970.

274. *Kulhánek F.*: Konstrukční oceli československé a zahraniční. Praha, 1970.

275. *Kutateladze S. S., Styrikovič M. A.*: Gidravlika gazožidkostnych sistem, Moskva, 1958.

276. *Kuzněcov C. I., Ivanov M. B., Ljalikovová N. N.*: Vvedeniye v geologii českuju mikrobiologiju. Moskva, 1962.

277. *Květ R.*: Čas. miner. geol., 16 (1971), 2, s. 133.

278. *Květ R.*: Erdöl—Erdgas—Zeitschr., Wien. 87 (1971), 7, s. 212.

279. *Květ R., Dostálek M.*: Práce Výzk. úst. čs. naftových dolů, Brno, sv. XXIII, publ. 100—112 (1966), s. 107.

280. *Lagunovová I. A.*: Geochimija (1974), 11, s. 1711.

281. *Lakatos S.*: Kútvizsgálatok néhány gyakorlati vonatkozásá. (Tanfolyami anyag.) Mag. Geof. Egyesul. MTE SZ, Budapest, 1972.

282. *Landolt—Börnstein*: Lösungsgleichgewichte. 11/2b, Berlin, 1962.

283. *Lapšin P. S.*: Ispytanije plastov v processe burenija. Moskva, 1973.

284. *Lepka F., Lantora M.*: Radiohydrochemický výzkum podzemních vod v širším okolí Hamru na Jezeře za léta 1966—1969. (Výzk. správa) Liberec. Geol. průzk. uran. prům. 1969.

285. *Lesnjak V. F.*: Osnovy analiza fizikochimičeskich svojstv minerálobrazujuščich rastvorov po vključenijam v minerálach. Lvov, 1964.

286. *Levit A. T.*: Analiz gaza i degazacija pri razvedke neftjannyh, gazovyh i ugolnyh mestoroždenij. Moskva, 1974.

287. *Lagan H. L.*: The stress corrosion of metals. New York, 1968.

288. *Long G., Chierici G.*: Solubility of natural gas in brines at reservoir temperatures and pressures. "Agip Mineralia" — Acc. dei Lincei. Atti del Convegno di Milano, 1957.

289. *Lovlja S. A.*: Vzryvnyje raboty v vodozabornych skvažinach. Moskva, 1971.

290. *Lozovskij M. P.*: Issledovanija po rastvorimosti prirodnych gazov v prirodnych vodach. In Trudy VNIGRI, Vyp. 105 (1954).
291. *Machmudov A. Ch.*: Rastvorimost' gelija v směsi s azotom i uglekislým gazom v vodě. In "Problemy geologii i resursov gelija". Trudy VNIGRI, Leningrad, Vyp. 298 (1971), s. 72.
292. *Machmudov A. Ch., Jakuceni V. P.*: Zakonomernosti formirovanija promyšlenných geliovyh mestorožđenij. In "Problemy geologii i resursov gelija", Trudy VNIGRI, Leningrad, Vyp. 298 (1971), s. 27.
293. *Makogon Ju. F.*: Gidraty prirodnych gazov. Moskva, 1974.
294. *Makogon A. Ju., Sarkasjanc G. A.*: Preduprežđenije obrazovanija gidratov pridobyče i transporte gazov. Moskva, 1966.
295. *Makogon Ju. F., Trofimuk A. A., Cerski N. V.*: Geol. i geofiz. (1973), 3, s. 3.
296. *Malatinský K.*: Geol. průzkum XIV (1972), 12, s. 363.
297. *Malinin D. S.*: Geochimija (1959), 3k s. 235.
298. *Malinin D. S., Saveljevová N. I.*: Geochimija, (1972), 6 s.
299. *Malojan A. V.*: Gidrotechn. stroj. (1962), 1, s. 43.
300. *Mamajev V. A., Odišarija G. J., Semenov N. I., Točigin A. A.*: Hidrodinamika gazo-zidkostnych smesej v trubach. Moskva, 1969.
301. *Mamuna N. N.*: K rasčetu šžimajemosti plastovyh vod. In "Fizika i termodinamika plasta", Trudy VNII, Vyp. XV, Moskva (1958), s. 211.
302. *Mamuna V. N., Trebin G. F., Uljaninskij, B. V.*: Glubinnyje probotborniki i ich primeněnije. Moskva, 1961.
303. *Mareš S.*: Geol. průzkum XVI (1974), 11, s. 340.
304. *Mareš S., Záporožec A.*: Geologický průzkum X. (1968), 6, s. 184.
305. *Markham A. E., Kobe K. A.*: Chem. Review, 28 (1941), 3, s. 519.
306. *Maron H. S., Lando J. B.*: Fundamentals of Physical Chemistry. New York—London, 1974.
307. *Martínek J., Průša J.*: Práce Ústavu geol. inžen. Brno, sv. XXIX, (1972), s. 9.
308. *McCrea J. M.*: J. Chem. Phys., 18 (1950), s. 849.
309. *Michajlov I. G., Syrnikov Ju. I.*: Žur strukt. chim., Tom I. (1960), 1. s. 12.
310. *Michalíček M., Procházková V.*: Geol. práce, Správy 62, s. 26, Guos Bratislava.
311. *Michalíček M.*: Věstník Ústřed. úst. geol. Praha 49 (1974), s. 115.
312. *Michalíček M., Kvěť R.*: Práce Výzk. ústavu čs. naft. dolů, Brno, sv. XVI (1960), s. 185.
313. *Michalíček M., Teplý J., Procházková V.*: Geochemie plynu čs. Karpat, (Výzkumna zpráva), Praha, Ústř. ust. geol. pob. Brno, 1972.
314. *Míkula J., Obr. J., Stauber Z., Škrmalík E.*: Potrubí a armatury. Praha, 1974.
315. *Mittelman B. I.*: Spravočnik po gidravličeskim rasčetaťm v burenii. Moskva, 1963.
316. *Miyjake Y.*: Elements of geochemistry. Tokyo, 1965.
317. *Morrison T. J., Billet F.*: J. Chem. Soc., IV (1952), s. 3819.
318. *Morrison T. J., Johnstone N. B.*: J. Am. Chem. Soc., (1954), p. 3441.
319. *Muĉa I.*: Soukromé sdělení, 1974.

320. *Mucha I.*: Mineralia Slovaca, 6 (1974), 3, s. 219.
321. *Muchin Ju. V.*: Bjull. Mosk. obščestva ispyt. prir, otděl geol., tom XLIX (1974), 2, s. 107.
322. *Muraněv I. M., Repin N. N.*: Issledovanije dviženija mnogokomponentnyh směsej v skvažinach. Moskva, 1972.
323. *Muskat M.*: Physical principles of Oil Production. New York, 1949.
324. *Namiot A. Ju.*: K voprosu ob izměnenii temperatury po stvolu něftjanoj i gazovoj skvažiny. Trudy VNII něff, Vyp. 8 (1955). Moskva.
325. *Namiot A. Yu.*: Gaz. prom. (1958), 1, s.
326. *Namiot A. Ju.*: Žur. strukt. chim. Tom 2 (1961), 4, s. 408.
327. *Namiot A. Ju., Bondarevová N. M.*: Rasčety rastvorimosti prir. gaza v prirodnyh vodach. In "Razrabotka něftjannyh mestoroždenij i gidrodinamika plasta". Trudy VNII. Vyp. XXI. Moskva, (1959), s. 197.
328. *Namiot A. Ju., Bondarevová N. M.*: Rastvorimost' gazov v vodě pod davlenijem. Moskva, 1963.
329. *Naumov V. B., Chakimov A. Ch., Chodakovskij I. L.*: Geočhimija (1974), 1, s. 45.
330. *Novák J.*: Quantitative Analysis by Gas Chromatography. New York, 1975.
331. *Novák J., Haderka S.*: Plynový chromatograf Chrom-IV.—Ust. anal. chem. CSAV Brno—Labor. přístroje n. p. Praga, 1970.
332. *Novák J., Janák J.*: Chem. listy 57 (1963), s. 371.
333. *Novák J. P., Malijevsky A., Sobr J., Matouš J.*: Plyny a plynné směsi. (Stavové chování plynů. Termodynamické vlastnosti plynů.) Praha, 1972.
334. *Oehme F.*: Angewandte Potentiometrie. Polymetron A. G. Glattbrugg. Zürich, 1970.
335. *Olds R. H., Sage B. H., Lacey W. N.* Partial volumetric behaviour of the methancarbon dioxide system. Fundament. Res. on Occurence and Recov. of Petrol, A. P. I., 1943.
336. *Oppelt W.*: Příručka regulační techniky, Praha, 1967.
337. *Ostroumov G. A.*: Svobodnaja konvekciija v uslovijach vnutrennoj zadači. Moskva—Leningrad, 1952.
338. *Otasek F., Bajer M.*: Stanoveni rozmezi výbušnosti hořlavých plynných směsi. Praha, 1967.
339. *Ovčinnikov A. M.*: Hidrogeochimija. Moskva, 1970.
340. *Pačes T.*: Chemické rovnováhy v přírodním systému voda—horčina—atmosfera. Knihovna UUG sv. 43, Praha, 1972.
341. *Pačes T.*: Geol. průzkum XVI (1974), 11, s. 357.
342. *Pačes T.*: Sbornik geol. věd, řada HIG, sv. 10 (1972), s. 73.
343. *Pančenko A. S., Bogdanov K. I.*: Geol. něfti i gaza, 1974, 11, s. 34.
344. *Papež Z., Skollová Z.*: Zpráva ze služební cesty do Maďarska. Ust. geol. inž. Brno. 1973.
345. *Pazdera B., Hotárek M.*: Geol. průzkum XII (1970), 1, s. 20.
346. *Pazdera B., Krajča J.*: Zpráva ze služební cesty do SSSR. Ust. geol. inž. Brno, 1974.
347. *Pearson F. J. Jr.*: ¹⁴C and ³H Dating. Washington, 1965.
348. *Pelikán V.*: Čas. miner. geol., 11 (1966), 4, s. 451.

349. *Perry J. H.* (editor): Chemical Engineering Handbook. 3. vyd. New York, 1953.
350. *Petersen G. K.*: Redox Measurements — their theory and technique. Radiometer A/S, Copenhagen, 1966.
351. *Pettlach S.*: Stručna toxikologie. Praha, 1948.
352. *Pitter P.*: Chemie vody. I., Praha, 1972.
353. *Plešakov V. D.*: Biochemičeskij spôsob udalenija serovodoroda iz gruntovych vod. Moskva, 1955.
354. *Plotnikov N. I.*: Poiski i razvedka presnych podzemnych vod dlja celej krupnogo vodosnabženija. Čast. I., II. Moskva, 1968.
355. *Plotnikovová N. A.*: O teoretičeskom opredělenii davlenija sžimajemoj židkosti. In "Voprosy izučěnija podzemnych vod i inženěrnno-geologičeskich processov." Trudy Lab. gidr. problem AN SSSR, Tom 21, Moskva, 1955.
356. *Podhorský J.*: Jimani a úprava vody. Praha, 1963.
357. *Polański A.*: Geochemija zjotopów. Warszawa, 1961.
358. *Pontoppidan E.*: Grundumsatz und vegetative Umstellung bei CO₂-Bäderkuren, (Disertačni doktorská práce). Marburg 1967, Philipps-Universität zu Marburg.
359. *Popov G. A., Dražin S. I.*: Žur. fiz. chim. XLVIII (1974), 3, s. 631.
360. *Pospišil Z., Rezníček V.*: Využití plynové prospekce na CO₂. (Výzkumná zpráva). Brno, Geotest n. p. 1970.
361. *Potapov A. G., Celiščev V. F., Vinarskij M. S.*: Burenie, (1973), 11, s. 13.
362. *Pražský J.*: Geol. průzkum XV, (1973), 1. s. 9.
363. *Preisler V., Kroupa Z., Mikyšková M.*: Měření množství a průtoků v automatizaci. Praha, 1967.
364. *Procházková V.*: Preparace vzorků plynů (resp. organických látek) pro izotopický výzkum uhlíku. (Výzkumná zpráva). In "Geochemie plynů Karpatské soustavy. II. část (metodická). Praha. Ustr. úst. geol. pob. Brno, 1972.
365. Protokoly k dvoustranným dohodám o přímé vědeckotechnické spolupráci mezi VIKUV Budapešt a VUGI Brno a OGIL Budapešt a VUGI Brno na léta 1971—1975. Archiv VUGI, Brno.
366. *Pychačev G. B.*: Podzemnaja gidravlika. Moskva, 1961.
367. *Pyhacev G. B., Isajev R. G.*: Podzemnaja gidravlika. Moskva, 1973.
368. Radiometer A/S. General Catalog. Radiometer, Copenhagen, 1974.
369. *Ralston P. H.*: J. Petr. Technol. (1969), 8, s. 1029.
370. *Randall M., Failey C.*: Chem. Rev. 4 (1927), s. 271, 285, 291.
371. *Reamer H. H., Sage B. H., Lacey W. N.*: Ind. Eng. Chem. 42 (1950), 1, s. 140.
372. *Reed R., Sherwood T.*: Svojstva gazov i židkostej. (Překl. z angl.), Moskva, 1970.
373. *Rieke W.*: Z. Anal. Chem. 199 (1964), s. 401.
374. *Rozenfeld I. L.*: Korozija i zaščita metallov. Moskva, 1970.
375. Ruska Corp.: General Catalog. Ruska Instrument Corporation. Houston. Texas. 1970.
376. *Rezníček V.*: Běloves — plynometrie — pravý břeh Metuje (Zpráva o průzkumu), Brno. Geotest. n. p., 1964.

377. *Sage B. H., Lacey W. N.*: Volumetric and Phase Behaviour of Hydrocarbons. Houston, Texas, 1949.
378. *Savčenko V. P.*: Geochimija, 1958, 1, s.
379. *Savčenko V. P.*: Gaz. prom. 1958, 5, s. 1.
380. *Sečenov J.*: Z. phys. Chem., 1889, 4, s. 117.
381. Schlumberger Limited: Engineered Production Service. Engineered Open Hole Services. Production Log Interpretation. Log Interpretation Charts. The Essentials of log interpretation practice. Schlumberger Document, Houston Texas, 1973.
382. *Simon S.*: Különféle módszertani feladatok végzése. A CO₂ diffúziós vésteszégenek meghatározása a nagylengyeli mészkötőről viztestében. In "OGIL Témajelentés", Budapest, Nimdok, 1972, s. 70.
383. *Skarbek R.*: Gaz, voda i techn. sanit., XLVIII, (1974), 12, s. 422.
384. *Stanař V.*: Československé lahvárenské stroje. In "Bulletin obch. techn. služby n. p. Chotěbořské strojirny", (1970), 8, s. 33.
385. *Smirnov, Kamenskij E. A., Petelin S. M.*: Radonovyje vody i ich lečebnoje primeněnije, 2, vyd. Moskva—Leningrad, 1972.
386. *Sokolov V. A.*: Geochimija gazov zemnoj kory i atmosfery. Moskva, 1966.
387. *Sokolov V. A.*: Geochimija prirodnych gazov. Moskva, 1971.
388. *Sokolov I. Ju.*: Tablicy i nomogramy dlja rasčeta rezultatov chimičeskich analizov prirodnych vod. Moskva, 1974.
389. *Stackelberg M. et alii.*: Z. Elektrochem, 58 (1954), s. 25, 40, 99, 104, 162.
390. *Standing M. B.*: Behaviour of oil field hydrocarbon systems. New York, 1952.
391. *Stiel L. I., Thodos G.*: AIChE Journ., 7 (1961), s. 661.
392. *Stiel L. I., Thodos G.*: AIChE Journ., 8 (1962), s. 229.
393. *Stuke B.*: Z. Elektrochem. 63 (1959), s. 140.
394. *Subbota M. I. et alii*: Metody obrabotki i interpretacii rezultatov gidrogeologičeskich issledovanij v něftėgazopojiskovyh celjach. Moskva, 1972.
395. *Svoboda J.*: Práce Ustavu geol. inžen., Brno, sv. XXVIII (1971), s. 89.
396. *Sestakov V. M., Baškatov D. N.*: Opytno-filtracionnyje raboty. Moskva, 1974.
397. *Sevčik A., Tesařik K.*: Práce Výzk. úst. Cs. naft. dolů, Brno, Sv. XXIII (1966), s. 93.
398. *Silar J.*: Zeitschr. angew. Geologie, 20 (1974), 5, s. 223.
399. *Simánek V.*: Geochemie rop a geneze čs. ropných ložisek. Bratislava, 1975.
400. *Skollová Z.*: Doprava a úprava hypertermální vody. In "Věstník TEI a patentů", 4/74, Brno, Úst. geol. inžen., 1974, s. 221.
401. *Skollová Z.*: Problematika koroze podzemních a nadzemních zařízení podzemních zásobníků plynu. (Výzkumná zpráva), Brno, Úst. geol. inžen., 1974.
402. *Smejkal V., Hladikova J., Haur A.*: Geochemie postmagmatických a exogenních procesů. Studium stabilních a exogenních neradiogenních izotopů lehkých prvků při postmagmatických procesech. (Výzkumná zpráva). Praha, Ustr. úst. geol., 1971.

403. *Smejkal V., Hladíková M., Haur A.*: Studium stabilních neradiogenických izotopů ve vodách a v plynných vývěrech v oblasti Českého masivu (Vyzk. zpráva), Praha, Ústřed. úst. geol., 1972.
404. *Smejkal V., Michaliček M., Krouse H. R.*: Čas pro min. a geol., 16 (1971), 3, s. 275.
405. *Špak A. A.*: Izv. vyšších uč. zaved.— Geol. i razv., 1972, 8, s. 71.
406. *Sukoljukov Ju. A.*: Dělení jader uranu v přírodě. Moskva, 1970.
407. *Sukoljukov Ju. A., Lerskij L. K.*: Geochimija i kosmochimija izotopov blagorodnych gazov, Moskva, 1972.
408. *Takenouchi S., Kennedy G. C.*: Amer. J. Sci., 263, (1965), 5.
409. *Teplý J.*: Principy a současné postupy rozboru plynů metodou plynové chromatografie. (Výzkumná zpráva). In "Geochemie plynů čs. Karpat, Část II. metodická, Praha, Ústř. úst. geol., pob. Brno, 1972.
410. *Teplý J.*: Gazovaja chromatografija v geochimii uglevodorodov. In "Doklady po geochim. i chimiko-fiz. voprosam razv. i dob. nefti i gaza", Sect. Geochemie, Budapest, OGIL, 1973.
411. *Teplý J., Květ R.*: Geol. průzkum XIII (1971), 12, s. 368.
412. *Tolstichin N. N.*: K voprosu o grafičeskom izobraženii analizov vod. In "Metody issled. i oprobov. židkích poleznych iskop.", Moskva, 1933.
413. Ústředni baňský úřad CSSR: "Výnos ústředního bán. úřadu ze dne 23. 10. 1967 čj. 6900/67 o některých opatřeních pro vyhledávání, průzkum a těžbu ropy a zemního plynu", Praha, 1967.
414. *Vala J., Sezemský J.*: Význam minerálních vod a jejich výskyt v CSR. In "Přírodní minerální vody — lék a nápoj široké spotřeby", sborník symposia při EX-Plzeň, 1973.
415. *Valukonis G. Ju., Chodkov A. E.*: Geologičeskije zakonoměrnosti dviženija podzemnych vod, něftěj i gazov. Leningrad, 1973.
416. *Vana J.*: Analyzatory plynů a kapalin. Praha, 1967.
417. *Vaňušin V. A., Peťuchov A. V., Siroťuk V. A.*: Izv. vyšších uč. zaved.— Geol. i razv. 1975, 6, s. 78.
418. *Vaňek J.*: Soukromé sdělení, 1974.
419. *Varlamov P. S.*: Razrabotka i soveršenstvovanie ispytatěl'nych instrumentov dlja ispytanija plastov v processe būrenija. In "Technika i tehnologija ispytanija skvažin", Moskva, 1970.
420. *Vartanjan G. S., Jaročkij L. A.*: Poiski, razvėdka i oceňka expluatacionnych zapasov mestorožděnij mineralnych vod. (Metodičeskoje rukovodstvo). VSEGINGEO, Moskva, 1972.
421. *Vechotko T. I., Vinogradov M. Z., Drachlin E. E.*: Vodosnab. sanit. techn., 1974, 12, s. 15.
422. *Vepřek J.*: Termistory. Praha, 1965.
423. *Vernet D.*: La Houille Blanche, 1971, 8, s. 437.
424. *Veselý K.*: Radioaktivní stopovače v hornické hydrogeologii. In "Zpravidaj VÚHÚ Most", zvl. příloha, c. 9—10, 1974.
425. *Vinogradov A. P.*: Vvedenie v geochimiju okeana. Moskva, 1967.
426. *Voronov A. N., Prasolov Je. M.*: Geochimija, 1974, 11, s. 1700.
427. *Vukalovic M. P.*: Termodynamičeskije svojstva vody i vodjannogo para. Moskva, 1955.

428. Vyhláška ministerstva zdravotnictví CSR ze dne 17.4.1972 o ochraně a rozvoji přírodních léčebných lázní a přírodních léčivých zdrojů. In "Sbirka zákonů a nařízení ČSSR, r. c. 1972, částka 8 (zákon c. 26), vyd. 28, 4, 72, s. 158.

429. Vodní zákon — Zákon fed. vlády ČSSR ze dne 31.10.1973 o vodách. Sbirka zákonů a nař. 138/1973, částka 38 ze 12, 11.1973.

430. *Vesseling J.*: Techn. Bull. Inst. v. Culturtechn. en waseerhuishouding Wageningen, 26 (1962), s. 1.

431. *Whitherspoon P. A., Bonoli Z.*: Results of Measurements of Diffusion coefficients for Parafin, Aromatic and Cycloparafin Hydrocarbons in Water. In "Advances in Organ. Chem.", Proc. IV. Int. Meeting on Organ. Chem. Braunschweig. Vieweg, 1969.

432. *Zajíc V., Studlar K.*: Sledování systému kyslíčnick uhlíčity — voda za vyšších tlaků a teplot. (Výzkumná zpráva), Plzeň Výzk. a zkuš. úst. Závodů V. I. Lenina, n. p., 1957.

433. *Zavarzin L. G.*: O závislosti gidrodinamičeskoj zonalnosti podzemnych vod ot mehaničeskich napraženiij v razvitii sostava, struktury i reliefa litosfery", Leningrad, 1969.

434. *Zeis J.*: Fyz. Věstník 51 (1973), 5, s. 301.

435. *Zeis J.*: Soukromé písemné sdělení, 1974.

436. *Zeis J.*: Výsledky dlouhodobé pitné léčby lounskou alkalickou kyselinou. (Rukopis). Předneseno na schůzi Ces. lék. spol. v. Lounech 16.5.1974. ne publikováno.

437. *Zorkin L. M.*: Geochimija gazov plastovych vod něftěgazonsnyh bassejnov. Moskva, 1973.

438. *Zorkin L. M., Stadnik E. V.*: Izv. vyšších uč. zaved.— Geol. i razv. 1975, 6, s. 85.

439. *Zukriegelová M.*: Radioactive Components in Water of West—Bohemian Spas. In "Geochemie v Československu", Sborník prací I. geochemické konference v Ostravě 1965. Práce Vys. šk. báňské Ostrava, zvl. výtisk, 1967, s. 237.

440. *Zukriegelová M., Laboutka M.*: Radioaktivita vod (Výzkumná zpráva), Praha, Ústř. úst. geol., 1972.

441. *Zverev V. P.*: Dokl. AN SSSR, 206 (1972), 6, s.

442. *Zýka J.*: Geol. průzkum. XIV (1972), 8, 233.

443. *Zýka V.*: Geologický průzkum. XIV (1972), 6, 168.

444. *Zýka V.*: Geochemické prostředí a rakovina (Výzkumná zpráva). Kutná Hora, Ústav nerostných surovin, 1970.

445. *Žukov A. M.*: Pakernyje ustrojstva dija razvedočnyh skvažin malogo diametra. Moskva, 1970.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	5
Введение	7
1. Классификация и генезис газов подземных вод	11
1.1. Зональность подземных вод	12
1.2. Классификация газов в подземных водах	14
1.2.1. Классификация по генезису газов	14
1.2.2. Классификация по составу газов	15
1.2.3. Классификация в зависимости от режима давления газов	15
1.3. Генезис отдельных компонентов газов подземных вод	17
1.3.1. Углекислый газ CO_2 и окись углерода CO	17
1.3.2. Сероводород H_2S	23
1.3.3. Азот N_2	25
1.3.4. Кислород O_2	27
1.3.5. Метан CH_4 и его гомологи	28
1.3.6. Водород H_2	29
1.3.7. Редкие и радиоактивные газы	31
1.3.8. Кислотообразующие эксгаляты	33
2. Особенности природных текучих веществ	34
2.1. Основные понятия и величины	34
2.1.1. Основные понятия из физики текучих веществ	34
2.1.2. Основные величины состояния	35
2.2. Идеальные газы	38
2.2.1. Основные законы идеальных газов	39
2.3. Реальные газы	42
2.3.1. Поведение чистых (однокомпонентных) газов	43
2.3.2. Поведение смеси газов	46
2.3.3. Плотность газов и их смесей	51
2.3.4. Факторы перемещения газов и их смесей	53
2.3.5. Влажность газов и образование гидратов	57
2.3.6. Взрываемость газов и их смесей	60
2.3.7. Токсичность газов и их смесей	62
2.4. Система «газ—вода»	64
2.4.1. Активность и коэффициент активности	64
2.4.2. Фазовое равновесие в системе «газ—вода»	64
2.4.3. Влияние поверхностного натяжения на фазовое равновесие	83
2.4.4. Давление насыщения и точка эвазии	85
2.4.5. Влияние солености на растворимость газа в воде	86
2.5. Свойства воды и водных растворов газов	88

2.5.1. Структурные свойства водных растворов газов	88
2.5.2. Плотность воды	90
2.5.3. Сжимаемость воды	92
2.5.4. Коэффициент вязкости воды	93
2.5.5. Коэффициенты диффузии газов в воде	95
2.5.6. Теплопроводность воды	99
2.5.7. Коэффициент электропроводности	99
2.5.8. pH и окислительно-восстановительный потенциал Eh	100
2.6. Свойства двухфазовых смесей газа и воды	102
2.6.1. Условия возникновения и движение двухфазовых смесей в коллекторах	102
2.6.2. Условия возникновения и движения двухфазовых смесей в скважине	106
2.6.3. Разделение фаз в горизонте и в скважине	106
2.6.4. Изменение химического состава газовой фазы при возникновении двухфазовой смеси	107
3. Разведка газонасыщенных вод	113
3.1. Классификация методов и техники разведки	113
3.1.1. Классификация по целевому назначению разведочных работ	114
3.1.2. Классификация подземных вод по количеству и качеству растворенных газов	115
3.2. Основные принципы разведки	119
3.2.1. Разведка газонасыщенных вод на малых глубинах	119
3.2.2. Разведка газонасыщенных вод на больших глубинах	120
3.3. Поиски газонасыщенных вод	120
3.3.1. Газовая съемка	121
3.3.2. Гидрохимические поиски с поверхности	123
3.3.3. Картирование как основа для заложения скважин	124
3.4. Буровая разведка	124
3.4.1. Буровая техника и технология	124
3.4.2. Обогащение промывочной жидкости газом	125
3.4.3. Газовый каротаж	129
3.4.4. Геофизический каротаж	131
3.4.5. Гидродинамические исследования в процессе буровых работ	131
3.4.6. Гидродинамические исследования после окончания бурения (снизу вверх)	134
3.4.7. Увеличение притока в скважину	134
3.5. Опытные гидрогеологические исследования	136
3.5.1. Оптимальная техника и технология испытаний	137
3.5.2. Техника и технология опробования самоизливом	138
3.5.3. Техника и технология опробования с помощью погружных насосов	142
3.5.4. Техника и технология опробования методом свабирования	145
3.5.5. Выбор максимально допустимого понижения депрессии при откачках	146

3.5.6. Контроль результатов опытных откачек экспресс-методами . . .	151
3.5.7. Газовый фактор и интерпретация данных откачек (выпусков)	152
3.5.8. Техника измерения при откачках	159
3.6. Глубокая структурная и эксплуатационная разведки	170
3.6.1. Особенности разведки газонасыщенных вод на больших глубинах	170
3.6.2. Применение методов гидрогеологической разведки на средних глубинах	171
3.6.3. Разведка глубокозалегающих месторождений гипертермальных вод	171
4. Опробование и анализ газов подземных вод	174
4.1. Критерии для выбора методов и техники опробования	174
4.1.1. Техническое оборудование и состояние объекта	175
4.1.2. Состав и объем газовой фазы	176
4.1.3. Точность анализов	179
4.1.4. Виды комплексных анализов	180
4.2. Опробование на поверхности	181
4.2.1. Опробование поверхностных проявлений газонасыщенных вод и некаптивированных источников	183
4.2.2. Опробование самоизливающих источников (колодцев, скважин)	184
4.2.3. Опробование объектов с низким стоянием уровня воды	188
4.2.4. Опробование с разделением фаз	191
4.2.5. Транспортировка и складирование проб, отобранных на поверх- ности	193
4.3. Глубинное опробование	195
4.3.1. Определение места и условий отбора проб	196
4.3.2. Вспомогательные измерения	196
4.3.3. Глубинное опробование при самоизливе и избыточном давлении	197
4.3.4. Глубинное опробование при откачке	198
4.3.5. Приборы	199
4.3.6. Лебедки и измерительные установки	203
4.3.7. Опробование с помощью кабельного испытателя	206
4.3.8. Передвижные химические лаборатории	207
4.4. Анализ газонасыщенных вод	208
4.4.1. Качественный и оценочный (приближенный) анализы	208
4.4.1.1. Прибор Гаертла	210
4.4.2. Количественные химические анализы	212
4.4.2.1. Определение газового фактора в глубинных пробах	213
4.4.2.2. Газовые хроматографы	216
4.4.2.3. Анализ газовой фазы	217
4.4.2.4. Анализ газа, растворенного в воде	219
4.4.3. Изотопные анализы	221
4.4.4. Физические анализы системы «газ—вода»	223
5. Эксплуатация газонасыщенных вод	225
5.1. Эксплуатация самоизливом	225

5.1.1.	Напорный излив	225
5.1.2.	Эксплуатация самоизливом, вызванным разностью температур (термолифт)	229
5.1.3.	Эксплуатация самоизливом, вызванным эвазией газов (газ-лифт)	231
5.1.3.1.	Механизм добычи природного газа с помощью эвазии	232
5.1.3.2.	Интермиттенция скважин	240
5.1.3.3.	Выбросы воды и гейзерный излив	243
5.1.4.	Временная остановка самоизлива	245
5.1.5.	Возобновление газлифтной эксплуатации	247
5.2.	Отбор воды с помощью откачек	248
5.2.1.	Откачка механическими насосами	248
5.2.1.1.	Выбор погружного насоса	249
5.2.1.2.	Влияние положения точки эвазии в скважине на откачку	251
5.2.2.	Эрлифтная откачка	256
5.3.	Эксплуатационное снаряжение и оборудование	259
5.3.1.	Оборудование скважин	259
5.3.2.	Оголовки скважины	261
5.3.3.	Сепараторы	262
5.4.	Контрольное, измерительное и регулировочное оборудование	266
5.4.1.	Контроль, измерение и регулирование уровня и давления	266
5.4.2.	Контроль, регистрация и регулирование расхода	268
5.4.3.	Контроль и регистрация температуры	268
5.4.4.	Контроль и регистрация химического состава вод	269
5.5.	Коррозия и инкрустация	270
5.5.1.	Коррозия	270
5.5.2.	Инкрустация	274
5.6.	Техника безопасности при эксплуатации	277
6.	Использование газонасыщенных вод и их газовой фазы	280
6.1.	Использование газонасыщенных вод	280
6.1.1.	Использование минеральных и термальных вод для лечебных и курортных целей	280
6.1.2.	Использование минеральных или термальных вод в качестве столовых	286
6.1.3.	Использование газонасыщенных вод для добычи битумов	289
6.2.	Использование газов подземных вод	290
6.2.1.	Добыча газов для промышленных целей	290
6.2.2.	Использование газов для повышения эффективности откачки вод	294
6.2.3.	Использование горючих компонентов растворенных газов для повышения теплосодержания гипертермальных вод	294
6.2.4.	Использование лечебных свойств газов, растворенных в подземных водах	295
6.3.	Косвенное использование газонасыщенных подземных вод	296
6.3.1.	Дегазация месторождений твердых полезных ископаемых с помощью подземных вод	297

6.4.	Другие виды использования данных о газосодержании подземных вод	301
6.4.1.	Значение растворенных газов для водоснабжения	301
6.4.2.	Значение растворенных газов для строительства	303
6.4.3.	Значение растворенных газов для поисков месторождений битумов	305
6.4.4.	Использование данных о газах при охране источников газонасыщенных минеральных вод	308
6.4.5.	Использование данных о газах при поисках месторождений полезных ископаемых	310
6.4.6.	Использование данных о газах при разведке структур, пригодных для создания подземных газохранилищ с последующим контролем за их эксплуатацией	310
6.4.7.	Использование данных о газах при изучении генезиса вод и определении их возраста	313
	Список литературы	321

ЯРОМИЛ КРАЙЧА
ГАЗЫ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

Редактор издательства С. Г. Бароянц
Переплет художника В. В. Евдокимова
Художественный редактор Е. Л. Юрковская
Технические редакторы: Н. С. Гришанова,
В. В. Соколова
Корректор Л. И. Окронгло

ИБ № 3928

Сдано в набор 11.10.79. Подписано в печать
25.01.80. Формат 60×90^{1/16}. Бумага типограф-
ская № 1. Гарнитура литературная. Печать
высокая. Усл. печ. л. 21,63 с вкл. Уч.-изд. л.
22,57. Тираж 1400 экз. Заказ 486/7816-2.
Цена 1 р. 90 к.

Издательство «Недра», 103633, Москва, К-12,
Третьяковский проезд, 1/19
Ленинградская типография № 8 ЛПО
«Техническая книга» Союзполиграфпрома при
Государственном комитете СССР по делам
издательств, полиграфии и книжной торговли.
190000, Ленинград, Прачечный пер., 6.

3239

REDA