

ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУР СМЕШАНОСЛОЙНЫХ ФАЗ ИЛЛИТ—СМЕКТИТ В ПРОЦЕССАХ ОБВОДНЕНИЯ ТЕРРИГЕННЫХ КОЛЛЕКТОРОВ НЕФТИ

Г.А. Кринари, М.Г. Храменков, Ю.Ш. Рахматулина*

*Казанский федеральный университет, Институт геологии и нефтегазовых технологий,
420008, Казань, Кремлевская ул., 4/5, Россия*

* *Институт проблем экологии и недропользования АН Татарстана, 420087, Казань, ул. Даурская, 28, Россия*

Предлагается метод «разностных спектров» для качественной оценки изменений структур иллит—смактит, сопровождающих заводнение коллекторов нефти, где система становится открытой и снижается применимость процедур, основанных на формализме цепей Маркова. Проведено компьютерное моделирование таких спектров, получаемых вычитанием спектра объекта, насыщенного гликолем, из спектра воздушно-сухого препарата, во всем диапазоне концентраций компонент иллита и смактита при факторе ближнего порядка структуры $R = 0$ или $R = 3$.

Установлено, что лишь при наличии фильтрации максимум и минимум спектров в диапазоне 12.5—9.4 Å осложняется рядом локальных экстремумов, положение которых задается структурой промежуточных фаз. Процесс обводнения вначале затрагивает смешанослойные фазы с $R = 0$ при частичной сегрегации структур на фазы с одной и с двумя сетками межслоевой H_2O . Затем при разрыве частиц вторичных слюд по границам наноблоков появляются фазы с $R = 3$, сначала только с $1H_2O$, затем только с $2H_2O$ в лабильных промежутках. Их совместное и одновременное присутствие с фазами $R = 0$ в одном образце доказывает наличие перколяционных эффектов за счет двухфазной фильтрации в пористой среде. В полностью заводненном коллекторе всегда доминирует механическая смесь фаз иллит—смактит с $R = 0$ разной природы и при разном соотношении компонент. Трансформация слюд, способная резко снижать нефтедобычу, начинается много раньше появления зон обводнения, которые фиксируются стандартными ГИС.

Добыча нефти, смешанослойный иллит-смактит, слюды, рентгенография, компьютерное моделирование.

CHANGES IN THE STRUCTURES OF MIXED-LAYER ILLITE-SMECTITE DURING FLOODING OF TERRIGENEOUS OIL RESERVOIRS

G.A. Krinari, M.G. Khramchenkov, and Yu.Sh. Rakhmatulina

A “difference spectra” method is proposed for the qualitative assessment of changes of illite-smectite structures accompanying the flooding of oil reservoirs. The method permits one to get an open system and to reduce the application of procedures based on the Markov’s chains formalism. A computer simulation is made to obtain spectra by subtracting the spectrum of a glycol-saturated object from the spectrum of air-dried preparation throughout the range of concentrations of illite and smectite components with the structure short-range order factor $R = 0$ or $R = 3$.

It has been established that in the case of filtration, the maximum and minimum of the spectra in the range of 12.5–9.4 Å are complicated by a number of local extremes, whose position is specified by the structure of the intermediate phases. The flooding process initially involves mixed-layered phases with $R = 0$, leading to a partial segregation of the structures into phases with one and two grids of interlayer H_2O . When the secondary particles of mica break, phases with $R = 3$ appear at the boundaries of nanoblocks, first, only with $1H_2O$ and then, only with $2H_2O$ in the labile interlayers. Their coexistence with the phases with $R = 0$ in the sample proves the existence of percolation effects due to the two-phase filtration in the porous medium. In the fully flooded reservoir, a mechanical mixture of illite-smectite phases of different nature with $R = 0$ and with different ratios of components is always predominant. Transformation of mica that can drastically reduce oil production begins long before the appearance of flooding zones, which are revealed by standard logging methods.

Oil production, mixed-layer illite-smectite, micas, XRD, computer simulation

ВВЕДЕНИЕ

Многолетний опыт разработки месторождений нефти в Татарстане и ряде других регионов выявил ряд явлений, не объясняемых в рамках традиционных концепций гидродинамики. Закачка в пласт пресной воды из приповерхностных источников обычно ведет к снижению фильтрующей способности терриген-

ного коллектора, особенно при его повышенной глинистости. В толще продуктивного девона Татарстана этот процесс может иметь катастрофические масштабы. Установлено, что при снижении плотности пластовых вод до 1.09 г/см^3 насыщенный нефтью коллектор при глинистости $> 5 \%$ иногда перестает участвовать в эксплуатации [Муслимов, 2003]. Аналогичные явления наблюдаются и на ряде промысловых объектов Западной Сибири. Установлено, что доминирующую роль в снижении добычи нефти играет не эффект набухания, а встречный электроосмотический поток, создаваемый фиксируемыми в пространстве пор наноблоками слюды с высоким поверхностным зарядом, не способным компенсироваться в отсутствие K^{1+} . Такие блоки возникают в процессе обратной трансформации вторичных слюд в исходный смектит при снижении концентрации пластового раствора под воздействием микрофлоры, сопровождаясь образованием смешанослойных фаз иллит—смектит [Кринари, Храмченков, 2008а,б, 2011]. В прикладном плане основной интерес представляет выявление наиболее ранних стадий обводнения коллекторов по минералогическим критериям, что послужило основной целью исследований. Но кинетика процесса во многом остается неизученной, так как не развит метод анализа реальной структуры продуктов обратной трансформации вторичных слюд. Предложен ряд способов борьбы со снижением фильтрации, но без учета специфики техногенных изменений состава глинистой компоненты их трудно оптимизировать для разработки конкретных промысловых объектов, что требует иных подходов и методик анализа структуры новообразованных фаз.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУР ИЛЛИТ—СМЕКТИТ

Экспериментальным материалом служила фракция ≤ 2.5 мкм, выделенная из пород и обводненных в различной степени продуктивных пластов D_1 и D_0 Ромашкинского месторождения Татарстана, а также ряда промысловых объектов Западной Сибири. Съемку спектров дифракции проводили от ориентированных воздушно-сухих, насыщенных этиленгликолем, иногда прокаленных препаратов в шкале обратных межплоскостных расстояний размерностью $1/\text{Å}$, при шаговом режиме 0.0008 1/Å . Диапазон регистрации был выбран от 50 до 2.48 Å .

Чередование слоев, или пакетов, вдоль кристаллографической оси c^* , задающей направление оси текстуры ориентированного дифрактометрического препарата, отражает регистрируемая картина базальной дифракции — рефлексы типа 00L. Их формируют пакеты или комбинации пакетов разной толщины, отвечающие базальным межплоскостным расстояниям d_{00L} слюды, хлорита и смектита в естественном, прокаленном или насыщенном этиленгликолем состояниях.

Основным и хорошо разработанным методом исследования смешанослойных фаз служит фитинг, когда теоретическим спектрам базальной дифракции глинистых минералов подбирают такие параметры, при которых они становятся близки экспериментальным кривым [Drits, Tchoubar, 1990], включая различные обработки препарата и состав обменных катионов. Это позволяет выявлять фазы из чередования разных слоев и пакетов [Sakharov et al., 1999; Drits et al., 2004]. Фитинг основан на теории цепей Маркова, где вероятностные характеристики для любой последовательности слоев однородны и обладают единой величиной статистической дисперсии. Условия полностью выполнимы в объектах, которые возникают при катагенезе в закрытых системах, или слабопроницаемых осадках [Солотчина, 2009], где структура минералов относительно равновесна со средой. В таком случае статистические структурные характеристики фаз имеют строгий физический смысл, что не может быть универсальным для любых осадочных пород. Поскольку обратная трансформация вторичных слюд вызывает огромные механические напряжения [Кринари и др., 2001], а в песчаниках может идти их диспергирование с выносом части продуктов из зоны реакции, статистическая однородность смешанослойных фаз нарушается, частично превращая глинистую фракцию в механическую смесь слоистых силикатов неравновесной структуры и различного генезиса. Присутствующие минералы уже нельзя рассматривать как совокупность фаз с постоянными и статистически средними параметрами, так как коэффициенты гидродинамической либо статистической дисперсии этих параметров связаны с кинетическими параметрами диффузии и фильтрации функционально [Храмченков, 2003]. Процедура фитинга при изучении обратной трансформации не всегда может быть корректной, поскольку система в той или иной степени становится открытой и не остается постоянной, а ее конечный вид зависит как от скорости дегградации, так и скорости перемещения новых фаз.

Прямое разложение экспериментальных картин дифракции на теоретические, как предлагает Б. Лансон [Lanson, 1997], применять для анализа объектов, которые содержат несколько разных фаз с пакетами H_2O и $2\text{H}_2\text{O}$, не вполне корректно. Их базальная дифракция на воздухе может создавать непрерывный максимум в широкой области обратного пространства, но спектры фаз становятся идентичными при насыщении этиленгликолем [Дриц, Сахаров, 1976]. Возможны комбинации различных гетерогенных структур, дающих очень близкие спектры. Нужен еще один экспериментальный параметр, зависящий как от структуры фаз, так и от числа сеток H_2O , который можно смоделировать. Трудно также отличать

гомогенные структуры слюд и хлоритов от появления в них редких сплошных лабильных промежутков между слоями, т.е. от начала формирования смешанослойности.

МЕТОД ОЦЕНКИ СТРУКТУРНОГО ОБЛИКА ИЛЛИТ—СМЕКТИТ В ОТКРЫТЫХ СИСТЕМАХ

Наша задача не требует числовой оценки содержания отдельных фаз, как и вероятностей чередования 2:1 слоев с различными межслоевыми промежутками в них, поскольку в ходе трансформации структурный облик объекта постоянно меняется. Вполне достаточно фиксировать факт появления либо исчезновения определенных структур, которые можно интерпретировать индикаторами неких этапов трансформации. Тогда допустимо считать объект совокупностью частиц, способных давать свой вклад в дифракцию и отвечающих последовательности изменений оценочных характеристик структуры в разрезе обводняемого пласта.

Предлагается метод разностных спектров, при котором кривые дифракции от воздушно-сухого (рис. 1, *a*) и насыщенного этиленгликолем препарата нормируют по $\approx 7 \text{ \AA}$ рефлексу фаз без разбухающих пакетов (см. рис. 1, *б*), и второй спектр вычитается из первого (см. рис. 1, *в*). Разностный спектр не дает вклада в дифракцию от собственно слюд, каолинита, хлорита и содержит информацию лишь обо всех смешанослойных фазах с лабильными межслоевыми промежутками, независимо от соотношения их компонент. Он также лучше отражает структуру фаз за счет выделения только полезного сигнала. Такой спектр почти не зависит от состава 2:1 слоев и аппаратурной функции, а основная его часть — прямая линия. Высоту этой «нулевой линии» по отношению к оси ординат, обозначаемую как Lz для спектра «воздушно-сухой минус этиленгликоль» в интервале $0.05\text{--}0.15 \text{ 1/\AA}$ задает соотношение интенсивностей

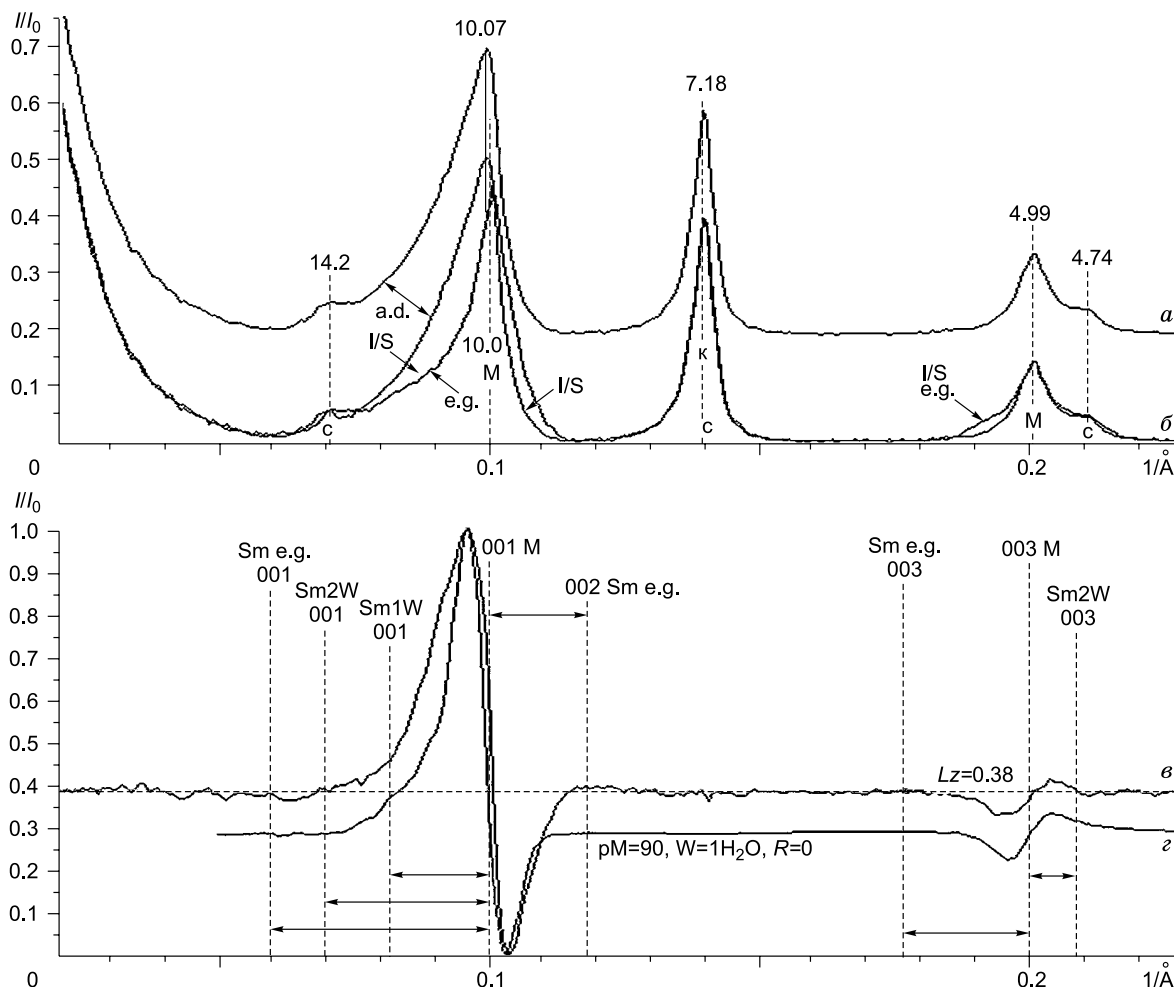


Рис. 1. Процедуры получения разностных спектров.

a — спектр от воздушно-сухого препарата (a.d); *б* — наложение спектров a.d и e.g — этиленгликоль, нормированных по отражению 7.18 \AA ; *в* — итог вычитания спектра e.g из спектра a.d; Sm — смектит, M — слюда, c — хлорит, k — каолинит, I/S — смешанослойный иллит-смектит, 1W, 2W число сеток H_2O в пакетах смектита; *z* — близкий расчетный разностный спектр.

в двух точках экстремумов: d_{\max} и d_{\min} . Их положение и высоту Lz определяет концентрация слюды (pM), смектита (pS), число сеток молекул H_2O в лабильных пакетах и фактор ближнего порядка R .

По программе *subilla*, предоставленной компанией «Шеврон», рассчитаны теоретические спектры неупорядоченно с фактором ближнего порядка $R = 0$ и упорядоченно с фактором $R = 1; 2; 3$ фаз иллит—смектит для разных соотношений компонент: слюды — 10 \AA , смектита с одной сеткой воды ($1H_2O$) между слоями — 12.4 \AA , смектита с двумя сетками воды ($2H_2O$) — 14.4 \AA и смектита, насыщенного этиленгликолем — 16.8 \AA . Значения d_{001} смектита взяты соответственно с учетом преобладания либо одно-, либо двухвалентных обменных катионов. Их состав должен отражать, до некоторой степени, величину слоевого заряда, поскольку в ходе обратной трансформации необходимо, кроме удаления K^{1+} , его снижение за счет частичной замены Al^{3+} в тетраэдрах на Si^{4+} . Очевидно, что оба процесса может реализовать только микрофлора пласта [Кринари и др., 2005], и ее метаболиты тоже будут присутствовать в межслоевом пространстве, хотя пока не учитываются. В содержащих биоценозы объектах присутствие фрагментов органических молекул между 2:1 слоями было подтверждено экспериментально [Гиниятуллин и др., 2012]. Очевидно, что это может быть только растворимое в воде вещество, которое способно влиять на толщину межслоевого промежутка. Поэтому значения d_{001} для структур с $1H_2O$ и $2H_2O$ принимались как граничные для фаз с разной толщиной лабильных пакетов. Состав 2:1 слоев принимался постоянным с $Fe = 0.5$ и $K = 0.95$ ф. ед. для слюд. Введение минимального дефицита K^{1+} позволило выявлять смешанослойные фазы иллит—смектит с крайне малой долей смектита pS . Появление в смешанослойных фазах пакетов диоктаэдрического вермикулита с переходным зарядом между слюдой и смектитом может привести к появлению комплекса с этиленгликолем 13.6 \AA [Sakharov et al., 1999; Drits et al., 2004]. Эти образования обнаружены в ряде продуктивных коллекторов [Кринари, Храмченков, 2011], включая пласт АС 9 Сургутского свода, но в пределах объектов Ромашкино их не обнаружено.

До вычитания спектры суммировались с теоретическим максимумом 7.17 \AA постоянной амплитуды, по которому проводилась нормировка. Для разностного, как и обычного, спектра смешанослойных фаз выполняется правило Меринга—Дрица [Drits, Tchoubar, 1990]: максимумы дифракции смешанослойных структур локализуются в обратном пространстве между теми положениями 00L рефлексов гомогенных фаз, чьи пакеты либо их регулярные сочетания вдоль c^* задают переслаивание. Интенсивности максимумов определяются, кроме структурных амплитуд, расстояниями между их положениями (см. рис. 1, в). Независимо от числа сеток H_2O , толщина пакетов смектита с этиленгликолем равна 16.8 \AA при любых межслоевых катионах. Большое расстояние между 001 рефлексом слюды и 001 насыщенного смектита ведет при $pM \gg pS$ к резкому снижению дифракции, и локальный максимум на разностном спектре задает значение pM . Интенсивность и форма максимумов зависят от числа сеток H_2O в лабильных промежутках, так как при $R = 0$ расстояние между отражениями 001 слюды (10 \AA) и 001 смектита с $1H_2O$ (12.4 \AA) меньше, чем у $2H_2O$ (14.5 \AA). Локальный минимум фаз с $R = 0$ локализуется между 001 слюды и 002 смектита с этиленгликолем (8.4 \AA) (см. рис. 1, в).

Среди упорядоченно смешанослойных образований структуры с $R = 1$ и $R = 2$ в породах девона Татарстана по 00L рефлексам не выявлены. Наличие структур с $R = 3$ ожидалось, так как именно такие последовательности должны возникать при внедрении воды в промежутки с минимальной силой связи, т.е. по границам наноблоков, тогда положение любого пакета смектита зависит от трех соседних пакетов слюды. Это вызывает аномальное усиление дифракционного максимума вблизи 10 \AA после насыщения препарата этиленгликолем, поскольку в структуре с $R = 3$ максимум на разностном спектре локализуется не отражением 002 от смектита с этиленгликолем (8.4 \AA), а отражением 005 от сверхпериода 46.8 \AA (рис. 2). Аналогичный эффект увеличения амплитуды 10 \AA рефлекса проявляется и в природных объектах, но лишь при наличии в данном разрезе углеводородов.

Сначала эффект обнаружился в скв. Сармановская-12130, где возникло аварийное смятие арматуры скважины на уровне «кыновских глин» после пяти лет закачки воды в пласт D_0 . Объяснением служит внедрение сеток воды между слоями слюды, которое способно вызывать огромные механические напряжения [Кринари и др., 2001]. На рис. 3, а даны разностные спектры обр. М 130, взятого из зоны смятия колонны по сравнению с аналогичным аргиллитом Му 39 вне аварийной зоны (см. рис. 3, б). В песчаниках горное давление воспринимается обломочными, а не глинистыми частицами, и механические напряжения должны приводить, в конечном счете, к диспергированию пластин слюды. На рис. 3, в для сравнения дан наложенный спектр обводненного песчаника, обр. Му 44. В обоих случаях наблюдается рост амплитуды 10 \AA рефлекса с этиленгликолем.

По теоретическим разностным спектрам системы иллит—смектит в типичном для многих коллекторов диапазоне $pM = 0.70—0.95$ построены зависимости от pM положения экстремумов и высот нулевой линии Lz для структур с $R = 3$ и $R = 0$ при толщине пакета смектита с одной (рис. 4, а) или двумя (рис. 4, б) сетками H_2O .

Установлено, что теоретические разностные спектры фаз иллит—смектит $R = 0$ и $R = 3$ содержат в интервале $12.5—9.4 \text{ \AA}$ при $pM \geq 0.7$ только два главных экстремума: d_{\min} и d_{\max} . У приведенного на

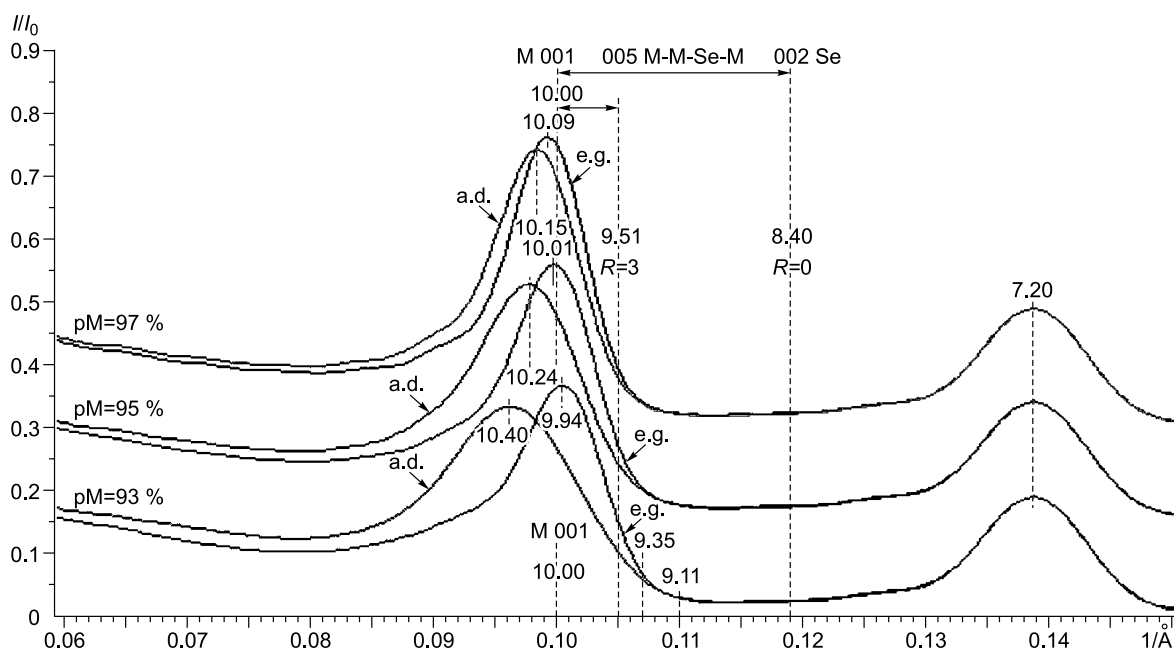


Рис. 2. Смещение и усиление рефлекса $\approx 10 \text{ \AA}$ от смешанослойных фаз с $R = 3$ при насыщении этиленгликолем.

pM — доля компоненты слюды. Пояснения см. в тексте.

рис. 1, в и 1, г расчетного разностного спектра структуры с $R = 0$, $pM = 0.9$ оба экстремума относительно симметричны по форме. Однако такой спектр никогда не фиксируется на объектах, связанных с зонами обводнения продуктивных коллекторов девона. Их экспериментальные кривые всегда содержат на общем фоне локальные максимумы и минимумы, они отвечают фазам — малым примесям, для которых важен сам факт их присутствия, а не концентрация. Поэтому расчетные разностные спектры можно накладывать на экспериментальную кривую без учета амплитуд, нормируя все спектры к 1, как показано на рис. 5. Критерием выбора спектра модели для каждой фазы, прежде всего, является близкое совпадение расчетного положения максимума с неким локальным максимумом d_{\max} на экспериментальной кривой, поскольку диапазон вариаций d_{\min} много уже, чем у d_{\max} , и два локальных минимума могут накладываться друг на друга, вызывая смещение d_{\min} . Чтобы надежно отличить структуру с $1H_2O$ от $2H_2O$ в пакетах смектита при $R = 0$ используется высота Lz , так как у любых теоретических разностных спектров их значение Lz заметно различаются во всем названном диапазоне pM . Для фаз с постоянной толщиной лабильных пакетов (структуры с $R = 3$ или строго с одной сеткой H_2O) прямая, опущенная на ось абсцисс из точки, отвечающей величине d_{\min} на зависимости $d_{\min} = f(pM)$, должна пересекать кривую $Lz = f(pM)$ на высоте, соответствующей значению Lz на выбранном теоретическом спектре, что является самым жестким критерием достоверности модели (рис. 6). За допустимую разницу экстремальных точек экспериментальных и теоретических кривых принимали один шаг съемки. В итоге, как видно из рис. 6, точки, отвечающие каждой выделенной фазе, локализованы в координатах: значения экстремумов и высот Lz — величина pM . По величине d_{\min} , применив выбранную зависимость $d_{\min} = f(pM)$, можно найти содержание компоненты слюды для каждой фазы. Различия величин pM , взятых при расчете модели и найденных по зависимости $d_{\min} = f(pM)$, не более $\pm 0.5 \%$.

Если концентрация компоненты смектита (pS) $1H_2O$ больше 35 %, а с $2H_2O$ больше 60 %, на разностном спектре возникает минимум ($d_{\min 1}$), локализованный положениями рефлексов 001 смектита в сухом и насыщенном этиленгликолем состоянии, которые имеют значительно большую структурную амплитуду по сравнению с 002 (см. рис. 4). Тогда диапазон изменений высоты Lz варьирует в широких пределах, но у гомогенных структур с $R = 0$ не бывает больше 0.6. Положение этого минимума при $pS > pM$ почти не меняется для структур иллит—смектит с $1H_2O$ и близко 16.8 \AA . Но для структур, содержащих $2H_2O$, оно почти линейно зависит от pS , достигая 17.7 \AA при $pS = 0.45$, позволяя оценить долю лабильных пакетов с $2H_2O$ в реальном объекте. Общее содержание этих пакетов можно оценить по значениям еще двух локальных минимумов на разностных спектрах фаз с $pS > pM$ и не зависящих от числа сеток воды в пакете смектита. Положение первого ($d_{\min 2}$) задаются отражениями 001 слюды и 002 смек-

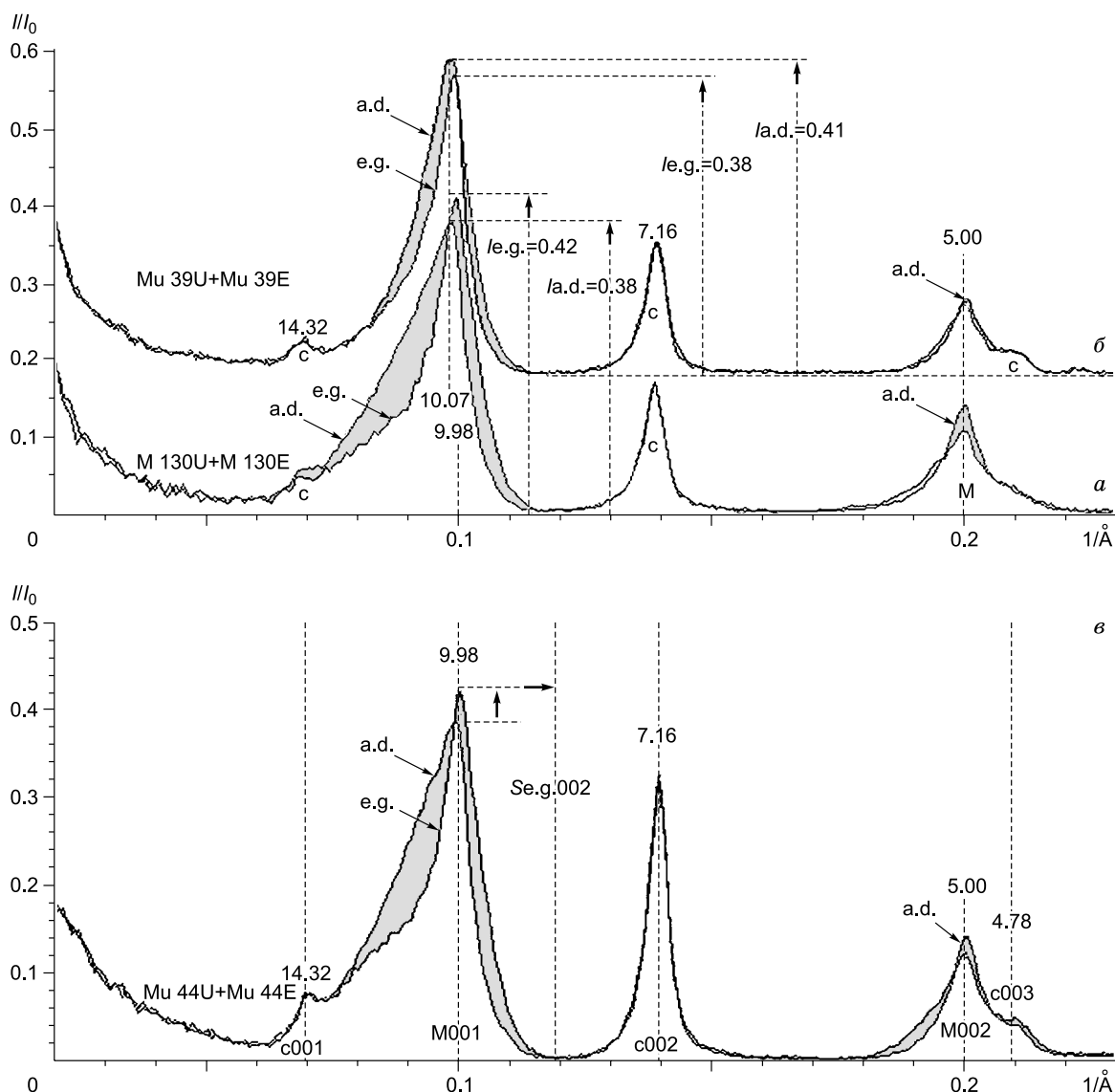


Рис. 3. Эффект расщепления частиц вторичных слюд по границам наноблоков с появлением механических напряжений.

a — аргиллит из зоны смятия колонны; *б* — тот же аргиллит вне зоны аварии; *в* — обводняемый продуктивный песчаник.

тита с этиленгликолем, оно почти линейно возрастает к 8.97 \AA при $pS = 0.5$. Второй (d_{\min}^3) тоже почти линейно смещается между рефлексами 002 слюды и 003 смектита с этиленгликолем. Максимумы на теоретических разностных спектрах в диапазоне pS 48—90 % линейно смещаются от 11.45 до 12.25 \AA для структур с $1\text{H}_2\text{O}$ и от 12.95 до 14.15 \AA структур с $2\text{H}_2\text{O}$. Обычные спектры 00L дифракции от природных объектов не позволяют оценивать структуру фаз с высокой долей смектитовой компоненты без применения фитинга, так как положение рефлекса $\approx 17 \text{ \AA}$ с этиленгликолем сохраняется в широком диапазоне вариаций лабильных и стабильных пакетов, а максимумы в воздушном состоянии плохо разрешены.

ДИНАМИКА ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ ФАЗ ИЛЛИТ—СМЕКТИТ В ПРОЦЕССЕ ОБВОДНЕНИЯ

Расщепление экстремумов экспериментальных разностных спектров на серию локальных указывает на наличие в объекте нескольких совокупностей частиц глины с физически различными структурами, что следует интерпретировать как результат последовательной реализации различных механизмов трансформации и разной интенсивности. Динамику изменения структуры фаз иллит—смектит при техноло-

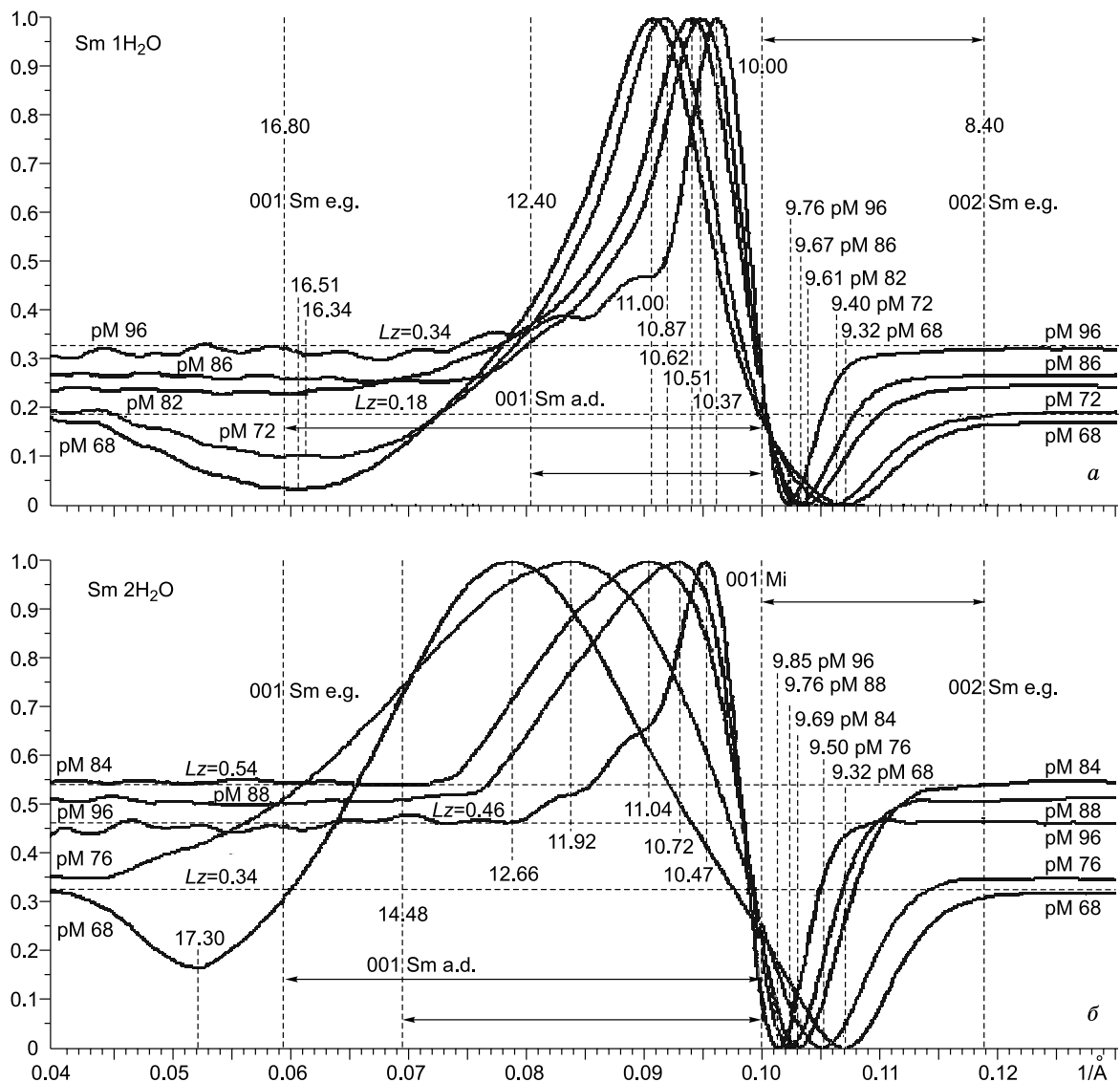


Рис. 4. Расчетные разностные спектры для структур с $pM > 0.65$ и $R = 0$.

a — для одной сетки H_2O , *b* — для двух сеток H_2O в пакетах смектита.

гиях обводнения удобно выявлять на примере коллекторов Ромашкино. Рассмотрим разрез слабопродуктивных песчаников из горизонта D_{1A} (таблица), образцы $Mu\ 41$ — $Mu\ 49$. По данным ГИС и появлению фазы с $pS > pM$ обводнен только образец $Mu\ 47$. Для $Mu\ 43$ — $Mu\ 46$ амплитуда рефлекса $\approx 10\ \text{\AA}$ с гликолем растет (см. рис. 3, *в*), в отличие от $Mu\ 41$ и $Mu\ 42$, расположенных дальше от зоны обводнения. В шлифах породы различаются только изменением их пористости.

Разностный спектр обр. $Mu\ 41$ отражает присутствие двух неупорядоченно смешанослойных фаз, дающих общий минимум: одна с $pM = 0.85$ и $2H_2O$, другая с $pM = 0.88$ и $1H_2O$ при $R = 0$ (см. рис. 5, *б*; 6). Образец $Mu\ 42$ тоже содержит две фазы с $R = 0$ и тем же, как в $Mu\ 41$, pM у компоненты с $1H_2O$, но вторая с $2H_2O$ и $pM = 0.89$ дает расщепление как максимума, так и минимума (см. рис. 5, *в*). При дальнейшем сближении с зоной обводнения в глинистой фракции фиксируется появление фаз с $R = 3$. На спектре обр. $Mu\ 44$ (см. рис. 5, *з*; 6) вполне надежно выделяются три фазы, две с $R = 3$ и $2H_2O$ и одна с $R = 0$. Спектр обр. $Mu\ 46$ уверенно интерпретируется наложением дифракции от четырех разных фаз: две с $R = 3$ и две с $R = 0$, и числом сеток H_2O , каждая из которых выражена локальными максимумами, а локальные минимумы для фаз с $R = 3$ при $pM = 0.88$ с $2H_2O$ и $pM = 0.97$ с $1H_2O$ совпадают (см. рис. 5, *д*; 6). Образец $Mu\ 45$ тоже содержит четыре фазы, три из них с $R = 3$, при $2H_2O$ и $1H_2O$ (см. рис. 6).

Слабопродуктивные песчаники горизонта D_{1A} , образцы Му 41—Му 49

Образец	Площадь	№ скважины	Глубина, м	Пласт	Порода, обводн. по ГИС
М 130	Сармановская	12130	1792	Над D_0	Аргиллит
Му 39	Чишминская	21917	1778	»	»
Му 41	»	»	1811.4	D_{1A}	Песчаник
Му 42	»	»	1811.8	»	»
Му 43	»	»	1812.6	»	»
Му 44	»	»	1813.7	»	»
Му 45	»	»	1814.6	»	»
Му 46	»	»	1815.0	»	»
Му 47	»	»	1815.5	»	Песчан. обводн.
Му 48	»	»	1816.1	»	»
Му 49	»	»	1816.5	»	Песчаник
Му 16	Сармановская	22245	1795.6	D_0	»

Пока объем коллектора не вовлекается в процесс фильтрации, соотношение компонент у фаз иллита—сметкит меняется мало и не выходит за предел значений pM 80—95 %. Движение воды в коллекторе интенсифицирует трансформацию, вызывая появление частиц с более высокой долей сметкитовой компоненты, их распад и механическое перемещение по проницаемому пласту с последующей фиксацией в пространстве наиболее тонких пор за счет коагуляции. Примером может быть обр. Sa 05 с верхней границы зоны обводнения пласта D_1 (см. рис. 5, *e*). При почти предельной степени обратной трансформации, когда возможны структуры с $R = 3$ ($pM > 0.75$), сохранение фазы с $pM = 0.81$ и $1H_2O$ вместе с фазой, обладающей малой долей лабильных пакетов ($pM = 0.91$) с $R = 0$ и $2H_2O$, объясняется лишь удалением частиц с $pS \gg pM$ при их вовлечении в фильтрацию.

В ходе продолжающейся обратной трансформации у деградированных слюд и существовавших изначально смешанослойных фаз иллита—сметкит увеличивается доля компонент сметкита вплоть до появления при насыщении этиленгликолем базального рефлекса $\geq 17 \text{ \AA}$. Разностные спектры этих объектов отражают очень высокую степень разнообразия структур с $R = 0$, включая $pM > pS$. Их максимум представляет собой относительно плавное изменение интенсивности в диапазоне от ≈ 14 до 10.5 \AA , на фоне которого часто фиксируются отдельные локальные максимумы, что свидетельствует о почти непрерывном изменении соотношения компонент в системе. На рис. 7 показаны наиболее контрастные разностные спектры обводненных песчаников. Образец Ви является объединенной пробой из 18 глинистых фракций интенсивно промытых песчаников зон обводнения пласта D_1 . Использовались цилиндры, по которым ранее определялись ФЕС. Его можно принять за предельный случай деградации и переноса продуктов реакции в ходе фильтрации, поскольку разностный спектр представляет собой плавную кривую, лишенную в интервале $14—8.4 \text{ \AA}$ любых локальных экстремумов (см. рис. 7, спектр *a*). Доля компоненты сметкита с $2H_2O$, найденной по значению $d_{\min 1}$, составляет в нем $\approx 76 \%$. Отражения слюд на спектрах его базальной дифракции практически отсутствуют. Другой крайний случай представлен обр. Ab 28 из скважины-дублера Абдрахмановская-3260Д. Проводившийся методами ГИС мониторинг обводнения скв. 3260 показал, что обводнение пласта D_{1b_2} началось за 3 мес. до отбора керна [Кринари, Храмченков, 2008б]. Разностный спектр образца (см. рис. 7, спектр *b*), кроме плавного спада к малым углам, фиксирует локальные экстремумы, которые отвечают самостоятельным фазам с разным соотношением компонент. Фаза с $d_{\min} = 9.605 \text{ \AA}$, $d_{\max} = 10.71 \text{ \AA}$ отвечает структуре с $pM \approx 82 \%$ и $1H_2O$ при $R = 0$; фаза с $d_{\min} = 9.715 \text{ \AA}$ и $d_{\max} = 11.05 \text{ \AA}$ соответствует структуре с $pM \approx 86 \%$ и $2H_2O$ при $R = 0$. Минимум с $d_{\min} = 8.56 \text{ \AA}$ может создаваться только структурами с $pS > pM$. Суммарное содержание компоненты сметкита в них, найденное по зависимости $d_{\min 2} = f(pS)$ равно 86 %. Очевидно, она принадлежит двум фазам с преобладающим содержанием как $1H_2O$, так и $2H_2O$, создающим локальные максимумы с $d_{\max} = 12.75 \text{ \AA}$ и 13.70 \AA соответственно. При этом доля структуры, где доминирует фаза с $2H_2O$, по значению $d_{\min 1}$ составляет $\approx 62 \%$.

Третий обр. Sa 10, отобранный метром ниже упомянутого обр. Sa 05, представляет промежуточный случай, где разностный спектр с локальными экстремумами имеет платообразный максимум с небольшим наклоном к малым углам. Для фазы с $d_{\min} = 9.73 \text{ \AA}$ и $d_{\max} = 10.51 \text{ \AA}$ преобладает структура с $1H_2O$ при $pM \approx 91 \%$; фаза с $d_{\min} = 9.41 \text{ \AA}$ отвечает структуре с преобладанием $1H_2O$ и $R = 0$, при $d_{\max} = 10.95 \text{ \AA}$ и $pM \approx 71 \%$. Экстремумы третьей фазы: $d_{\min} = 8.82 \text{ \AA}$ и $d_{\max} = 12.52 \text{ \AA}$ (см. рис. 7, спектр *c*) отвечают, судя по $d_{\min 2} = f(pS)$, фазе с $pS \approx 60 \%$ при доле пакетов с $2H_2O \approx 49 \%$, исходя из значения $d_{\min 1} = 17.63 \text{ \AA}$.

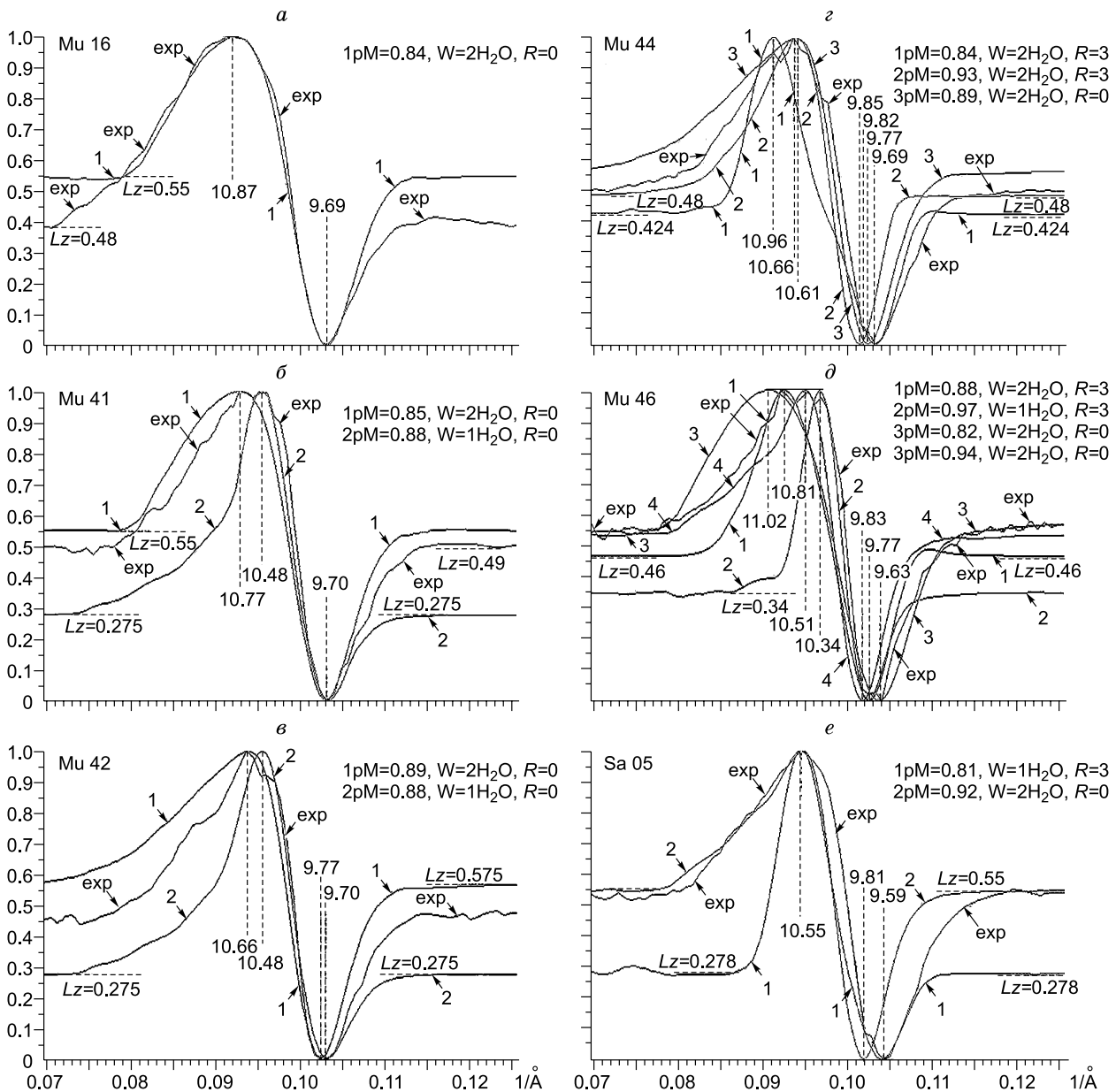


Рис. 5. Изменения структуры иллит—сметит с приближением к зоне заводнения.

Lz — высота нулевой линии; обозначения образцов и пояснения см. в тексте.

Начиная с таких участков, фиксируемых по данным ГИС как обводненные, идет обогащение коллекторов смешанослойными фазами с $R = 0$. В итоге сильно обводненные зоны пород содержат и перемещенные, и сохранившиеся на месте продукты обратной трансформации с широким, почти непрерывным спектром структурных параметров при наличии фаз как с $pM < 0.7$, так и с $pM > 0.7$.

Несколько иные механизмы и их последствия наблюдаются там, где диффузия превалирует над фильтрацией, например, в малопроницаемой зоне обводненного коллектора. На примере разностного спектра обр. Му 49 видно появление фаз с $pM > pS, R = 0$ при существенно более высоком содержании компоненты смектита ($pM = 0.74$ и $pM \approx 0.64$) кроме распространенной фазы с $pM \approx 0.85$ (рис. 8). Так как вынос продуктов биохимического разложения силикатов здесь затруднен, система обогащается свободным глиноземом. Это может приводить к появлению дефектных гиббситоподобных сеток между 2:1 слоями с появлением почти регулярных структур типа иллит—судоит [Крибари, Храмченков, 2008б]. Они могут фиксироваться по рефлексу $\approx 12.5 \text{\AA}$ от препарата, насыщенного этиленгликолем, и по отсутствию полного сжатия до 10\AA после прокаливания (рис. 9). Такие фазы наблюдались у многих об-

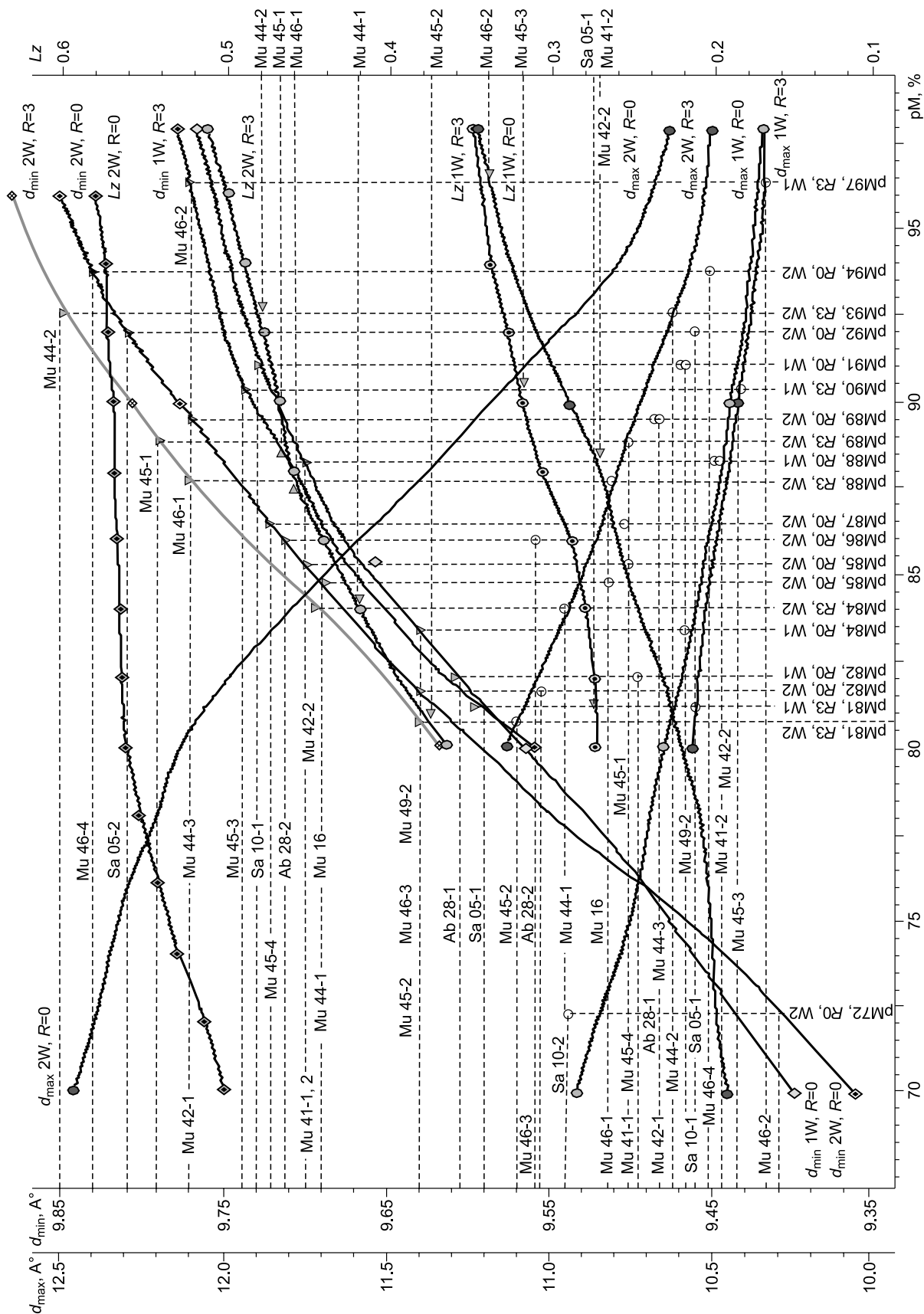


Рис. 6. Зависимость параметров расчетных разностных спектров: Lz , d_{\max} и d_{\min} от содержания компонента слюды рМ у фаз с $R = 0$ и $R = 3$, для структур с одной (1W) и двумя (2W) сетками H_2O .

Примеры интерпретации реальной структуры смешанослойных фаз для некоторых типичных образцов. Пояснения см. в тексте.

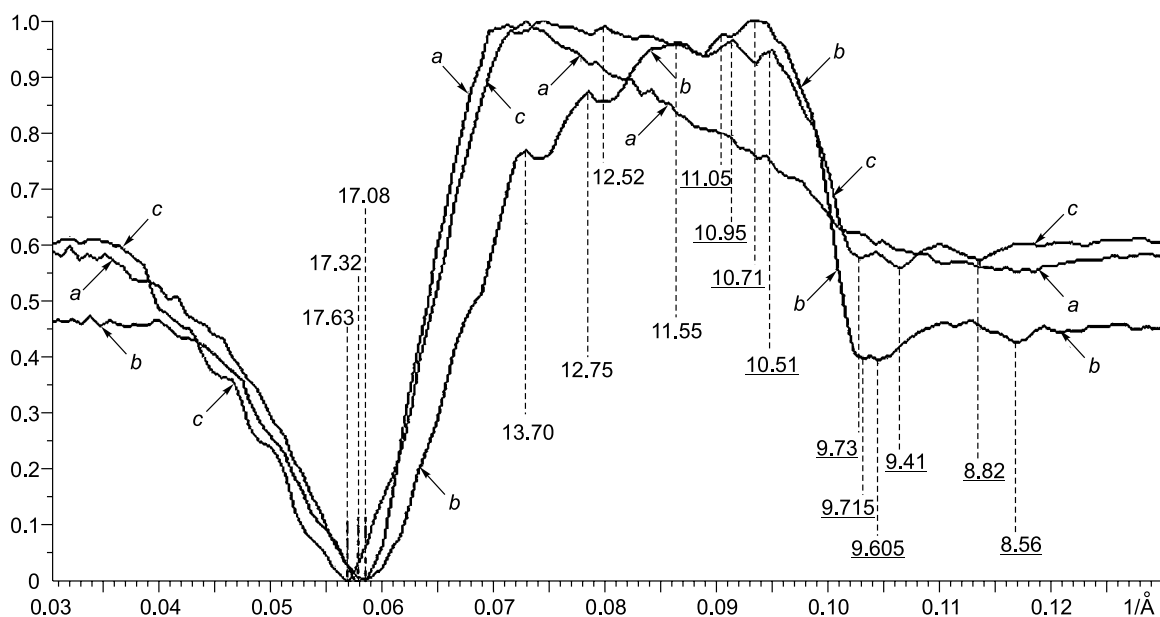


Рис. 7. Контрастные разностные спектры от обводненных коллекторов с высоким общим содержанием компонент смектита.

Подчеркнуты значения d фаз $\mu\text{M} > 0.7$.

водненных песчаников в виде малой примеси, указывая место локализации глинозема, мобилизованного в ходе биокосных процессов и усиливая асимметрию 001 рефлекса слюд. Процедура получения разностных спектров освобождает от учета такого рода образований.

МЕХАНИЗМЫ ОБРАТНОЙ ТРАНСФОРМАЦИИ СЛЮД В ПРОЦЕССЕ ОБВОДНЕНИЯ

Из характера изменений структуры фаз видно, что обратная трансформация начинается не столько увеличением доли пакетов смектита, сколько сегрегацией в одном макрообъеме частиц иллит—смектит с разным числом сеток H_2O между слоями. Вне влияния обводнения пакеты смектита разных толщин распределены по объему пор произвольно. Расщепления экстремумов на разностном спектре нет, но высота Lz спектра более близкой модели ($R = 0$ и $1\text{H}_2\text{O}$) много меньше, чем на природном объекте, где есть сетки с $2\text{H}_2\text{O}$. Примером служит рис. 5, а, где показан разностный спектр образца Му 16, слабопродуктивный песчаник пласта D_0 , который никогда не обводнялся. С началом закачки зоны реакции на микроуровне разобщены в коллекторе за счет присутствия нефти. Но обогащение остаточных вод продуктами биокосных процессов, идущее путем диффузии по пленкам на гидрофильной поверхности минералов, ведет к накоплению Na^{1+} , K^{1+} в межслоевом комплексе частиц одной из систем пор, что объясняет появление в макрообъеме фаз только с одной сеткой H_2O . Повышение температуры при окислении нефти и частичная замена Al^{3+} на Si^{4+} в тетраэдрах интенсифицируют процесс. Подтверждением служат спектры фаз Му 41-2 и Му 44-2. Их значение d_{max} почти точно ложатся на кривую $d_{\text{max}} = f(\text{pM})$ при $1\text{H}_2\text{O}$. В зонах большего обводнения на спектрах фаз с $R = 0$ такие явления не наблюдаются (см. рис. 6).

Когда в иную систему поровых каналов начинает поступать вода фильтрата, где преобладают катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} , должен происходить ионный обмен. Так как коэффициент селективности двухвалентных катионов больше, чем у одновалентных, в условиях равновесия соотношение катионов Ca^{2+} к Na^{1+} в обменном комплексе при разбавлении раствора существенно изменится в пользу Ca^{2+} . За счет этого у фазы Му 42-2 фиксируется расщепление не только максимума, но и минимума (см. рис. 5, в), вызванное появлением кроме такой же, как в Му 41-2, еще и фазы с полным преобладанием $2\text{H}_2\text{O}$ в обменном комплексе пакетов смектита.

Затем при активизации микрофлоры пласта начинается внедрение сеток по границам наноблоков и появление фаз с фактором ближнего порядка $R = 3$. При анализе разностных спектров глинистой фракции из многих образцов частично обводненных зон установлено, что при найденных значениях pM положения локальных максимумов d_{max} на экспериментальном спектре всегда попадают точно на кривые $d_{\text{max}} = f(\text{pM})$ либо для фазы с $1\text{H}_2\text{O}$, либо для фазы с $2\text{H}_2\text{O}$ даже в пределах одного и того же образца (см.

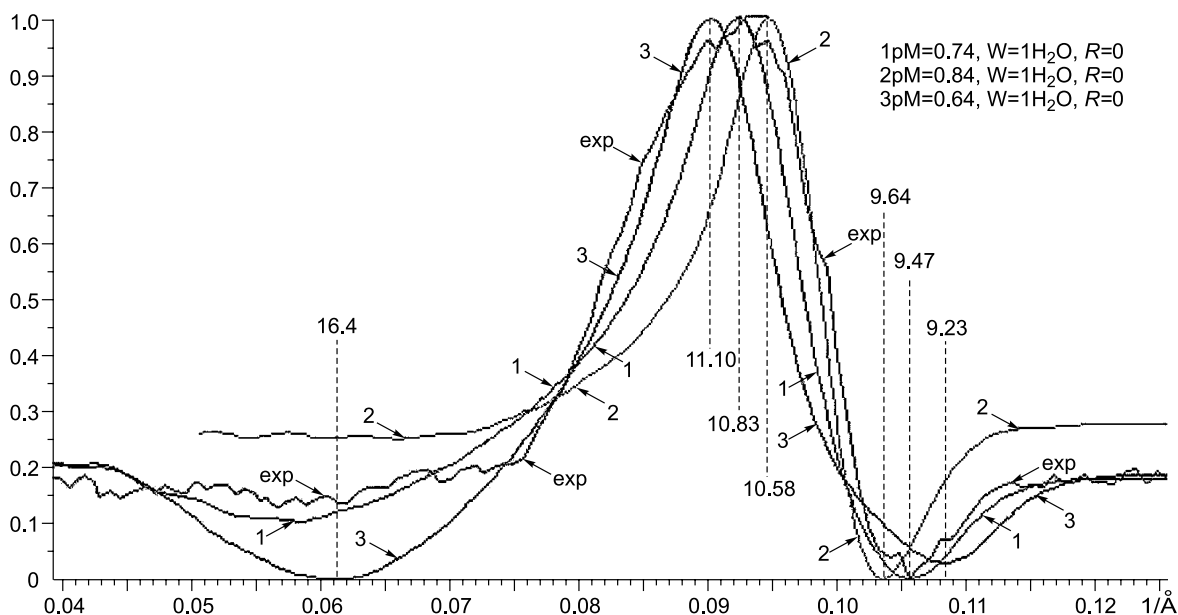


Рис. 8. Разностный спектр от слабообводненного песчаника *Mu* 49, фазы $pM > 0.7$ вместе с фазами $pM < 0.7$.

Пояснения см. в тексте.

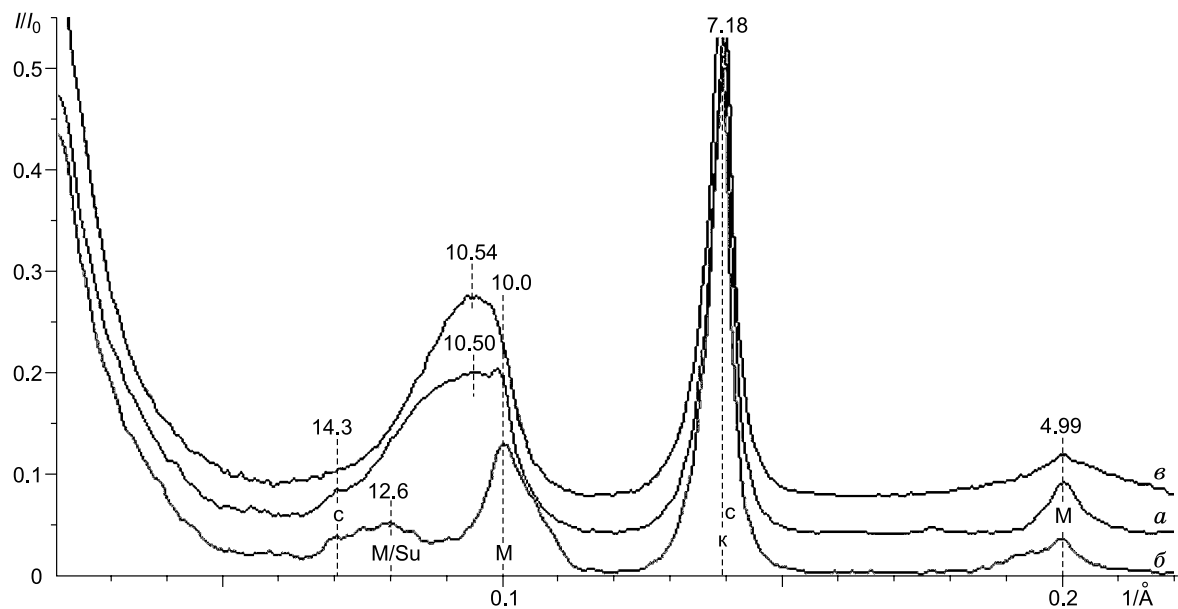


Рис. 9. Спектры базальных отражений обр. *Mu* 49.

a — воздушно-сухой препарат; *b* — с этиленгликолем, *v* — прокален, 350 °C; M/Su — смешанослойный слюда-судоит.

рис. 6). Дифракцию от фаз с $R = 3$ вызывают физически индивидуализированные частицы, имеющие структуру либо с одной, либо с двумя сетками H_2O . Ширина локальных максимумов любых фаз с $R = 3$, осложняющих спектр, много меньше, чем для фаз только с $R = 0$. Совместное присутствие фаз с $R = 3$ и разным числом сеток H_2O можно объяснить только тем, что они возникали на разных этапах трансформации, отличающихся по своей энергии и присутствующих в различных локальных объемах пространства пор одного объекта. Мы имеем дело с почти гомогенными структурами, где межслоевое пространство с 2 H_2O возникает только после образования структур с 1 H_2O . Поэтапное снижение заряда 2:1 слоя идет от $\approx 2.0 \bar{e}$ (слюда) к $\approx 1.0 \bar{e}$ (дивермикулит) до $\approx 0.2 \bar{e}$ (сметит) на элементарную ячейку (где \bar{e} — заряд электрона) в ходе замены части тетраэдрического Al^{3+} на Si^{4+} при обратной трансформации. Для

подтверждения реальности предлагаемого механизма можно использовать формулу (4) из работы [Кри-
нари, Храмченков, 2011]:

$$r = \frac{d\gamma}{dP} + q_s \frac{d\phi}{dP}. \quad (1)$$

Здесь P — давление, γ — поверхностное натяжение, ϕ — электрический потенциал, q_s — удельный заряд поверхности, $r = V/A$ — характерный размер зоны реакции. Для оценочных расчетов можно представить это уравнение в виде конечных приращений. Изменение поверхностного натяжения при образовании структур с $1\text{H}_2\text{O}$ будем считать постоянным, ($d\gamma/dP = 0$). Принимая изменения $q_s \approx 0.8 \text{ \bar{e}/nm}^2$, а $\Delta\phi \leq 20 \text{ мВ}$ и считая, что $\Delta P \approx 150 \text{ атм}$, получаем изменение $r \approx 1.8 \text{ \AA}$. При достижении этой величины действительно появится еще одна сетка H_2O , но при этом в иных локальных объемах породы могут сохраняться и структуры с $1\text{H}_2\text{O}$.

Вполне вероятно, что дальнейшая дегградация фаз с $R = 3$ будет, прежде всего, нарушать строгую последовательность наложения слоев слюды и промежутков смектита в упорядоченно смешанослойных структурах с появлением переходных между $R = 3$ и $R = 0$ фаз. Максимум дифракции на спектре с этиленгликолем, как и на разностном спектре, должен смещаться от рефлекса 005 фазы с $R = 3$ к 002 смектита с этиленгликолем, т.е. в сторону меньших значений d_{max} (см. рис. 2). Из рис. 6 видно, что в образцах, содержащих фазы с $R = 3$ и $2\text{H}_2\text{O}$ (Му 44—Му 46), появляются фазы с $R = 0$ и $2\text{H}_2\text{O}$, для которых точки, отвечающие значению d_{max} во всем диапазоне рМ, локализованы на линии, смещенной вниз параллельно кривой $d_{\text{max}} = f(\text{pM})$ с $R = 3$ и $2\text{H}_2\text{O}$, подтверждая реальность этого механизма.

Фазы других образцов, отвечающие теоретическим спектрам с $R = 0$ и $2\text{H}_2\text{O}$, характеризуются значениями d_{max} , расположенными значительно ближе к кривой $d_{\text{max}} = f(\text{pM})$ для $1\text{H}_2\text{O}$, чем для $2\text{H}_2\text{O}$. Это указывает на значительный вклад от пакетов смектита с толщиной $< 14 \text{ \AA}$. Исключением служит фаза Ab 28-2, где другие фазы образца имеют высокую долю лабильных компонент (см. рис. 6; 7, б).

Физико-математическое описание трансформации минеральных фаз в породе за счет техногенных воздействий почти не развито. Наиболее близка ему теория уплотнения пород за счет фильтрационного отжима подземных флюидов (теория фильтрационной консолидации) [Николаевский, 2010]. Однако она не позволяет описывать процессы трансформации для фаз минерального скелета коллектора. Предлагается альтернативный подход к анализу рассматриваемых явлений. При описании процессов, сопровождающих смену гидрохимического режима пласта, интуитивно полагалось, что они должны проявляться непосредственно вблизи фронта заводнения. Но из приведенных выше данных следует, что изменения структур минеральных фаз происходят в зоне, существенно удаленной от фронта заводнения, фиксируемой данными ГИС, а перенос реагентов осуществляется не только фильтрацией, но и другими механизмами. Тогда воспользуемся методом, развитым в книге [Храмченков, 2003], где показано, что трансформацию любой составляющей горной породы можно выразить уравнением вида

$$\dot{\theta} = \text{div}(D \cdot \nabla \theta) + \sigma_{\theta}, \quad (2)$$

где θ параметр структуры, характеризующий степень трансформации, включая отношение частиц с различными R (точка обозначает производную по времени). Вид источника σ_{θ} определяется конкретным условием процесса трансформации. Коэффициент D близок по природе коэффициенту диффузии, представляя собой комбинацию проницаемости и реологических характеристик пористого скелета с флюидом при наличии эффектов перкаляции. Некоторые решения уравнения (2) рассмотрены в монографии [Трубецков и др., 2005]. С помощью уравнения (2) возможно, в том числе, описывать обратную трансформацию слюд, так как оно включает анализ объектов, вид которых задают процессы синтеза и разложения фаз (образования зон с разной структурой минералов, например). В изучаемых объектах, для простоты, источник σ_{θ} может выражать зависимость, для которой уравнение (2) называется уравнением Фишера:

$$\sigma_{\theta} = \lambda(\theta - \theta_{\infty}). \quad (3)$$

Тогда в одномерном случае, вдоль или нормально к простиранию пласта, задача перемещения реакционной зоны сводится к решению уравнения

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + F(u), \quad D \geq 0, \quad (4)$$

где x — координата точки на плоскости, u — плотность реагирующих объектов в точке x на момент времени t , D — параметр, эквивалентный коэффициенту диффузии. В нашем случае функция $F(u) = -\chi u$, где $\chi = 1/t_a$ — постоянная скорости трансформации. Рассмотрим симметричную задачу с радиальной координатой $r \geq 0$ и функцией $u(r, t)$, которая удовлетворяет уравнению

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\chi u + D \left(\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial r} \right), \quad u(r, 0) = \delta(r), \quad u(\infty, t) = 0. \quad (5)$$

Будем искать решение (5) в виде волны, добегающей в момент времени t до верхней или нижней границы обводняемого пласта. Из рис. 5 видно, что скорость реализации этого процесса не очень велика. Или от места закачки воды, когда $t = 0$, до зоны начала трансформации по простиранию пласта, или, что более важно, от зоны, где обводнение уже фиксируется по ГИС. Тогда интеграл

$$2\pi \int_0^R u(r, t) r dr = U = \text{const}. \quad (6)$$

Здесь U — некоторое малое количество частиц за фронтом обводнения, которые находятся в зоне реакции, но не успели начать трансформацию. Решение (5), согласно [Трубецков и др., 2005], имеет вид

$$u(r, t) = \frac{1}{4\pi D t} \exp \left(-\chi t - \frac{r^2}{4Dt} \right). \quad (7)$$

Подставив (7) в (6), после несложных преобразований получим, при малости U , выражение для скорости перемещения фронта реакции [Трубецков и др., 2005]:

$$V = 2\sqrt{\chi D}. \quad (8)$$

Уравнение (8) объясняет, почему в реальном времени обратная трансформация вторичных слюд начинается задолго до момента, когда заводнение коллектора проявится в существенных изменениях физических параметров и зафиксируется данными ГИС. Значение коэффициента D определяется по формуле $D = Kk/\mu$, где K — модуль сжатия скелета горной породы, k — коэффициент проницаемости, μ — коэффициент динамической вязкости фильтрующегося флюида. Реальные параметры дают $D \approx 10^{-9}$ м²/с. Величину χ можно оценить, приняв за t_a 3 мес., которые потребовались для начала обводнения обр. Ав 28 (см. рис. 7, б). Получаем в итоге более 1 м/сут, что подтверждает многократное опережение скорости перемещения фронта реакции относительно движения фронта заводнения, для которого скорость обычно меньше 0.1 м/сут. С уменьшением проницаемости этот разрыв возрастает. Для конкретных промысловых объектов приведенные значения должны уточняться.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ И ПРАКТИЧЕСКИЕ ПРЕДЛОЖЕНИЯ

При изучении структурного облика глинистой составляющей в системах, где возможна гетерогенность и перемещение продуктов реакции, метод разностных спектров позволяет, прежде всего, оценить степень корректности применения в дальнейшем традиционных процедур фитинга для конкретных объектов. К ним, кроме продуктивных коллекторов, могут относиться почвы, водоносные пласты и слабоконсолидированные осадки при реализации в них процесса фильтрации. Кроме того, применение разностных спектров позволяет выявить отличия между однородными минералами и смешанослойными фазами [Дриц, Коссовская, 1991], поскольку собственно слюды и гидрослюды вклада в такой спектр не дают.

Рассмотренные особенности структур смешанослойных фаз отражают разные стадии обратной трансформации вторичных слюд при обводнении — от начала расщепления экстремумов на разностном спектре до исчезновения фаз с $R = 3$ и формирования преимущественно смектитового состава глинистой фракции.

Приведенные данные можно рассматривать как прямое экспериментальное подтверждение механизма отдельной двухфазной фильтрации воды и нефти в природном коллекторе, при котором обе жидкости, содержащие бактерии и их метаболиты, мигрируют по локальным, временно изолированным друг от друга каналам. С приближением к полностью обводненной зоне их объем возрастает, а количество снижается, что усиливает сепарацию частиц с различной структурой. При фильтрации в такой системе должны возникать перкаляционные эффекты, снижающие эффективную проницаемость [Hunt, Ewing, 2009], прежде всего за счет блокирования отдельных каналов наночастицами диспергированных слюд.

Очевидно, что в регулярных структурах с $R = 3$ концентрация компоненты смектита pS не может быть больше чем $1/4$. В предельном случае, при полном расщеплении на блоки, один кристалл слюды с реальной толщиной по нормали к слоям ≈ 2.5 мкм (250 \AA) продуцирует до пяти наночастиц с толщиной, равной сверхпериоду, т.е. около 50 \AA . Общая площадь их базальных поверхностей при этом возрастает в 3 раза. Дальнейшая обратная трансформация таких слюдяных блоков, выраженная в замене очередного пакета слюды на пакет смектита, ведет к образованию только фаз с $R = 0$. При равновероятном чередовании слюды и смектита минимальную толщину блока с высоким зарядом поверхности задает сум-

марная толщина двух слоев слюды, разделенных пакетом смектита, $\approx 25 \text{ \AA}$. Близкие значения дает и теоретический расчет толщины наноблоков [Кринари, Храмченков, 2011]. Следовательно, в ходе обратной трансформации суммарная активная поверхность слюд возрастает в 3—6 раз по сравнению с исходной. Это резко снижает нижний предел содержания вторичных слюд в породе, способных полностью прекратить фильтрацию, до 2—4 %. Кроме того, проводимость каналов должны снижать и частицы глин с высоким содержанием компоненты смектита, которые возникают главным образом в ходе перемещения потоком опресненных вод и коагулируют в мелких порах, сохранивших повышенную соленость.

На основе понимания природы явлений с использованием минералогических критериев возможно создание специальных методов интерпретации данных ГИС для выявления ранних стадий обводнения коллектора и реального смещения его границ при выборе оптимальных технологий добычи на конкретных объектах. Для получения разностных спектров дифракции можно использовать скважины, уплотняющие сетку эксплуатационных, — керн либо надежно привязанный шлам.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского (Приволжского) федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров.

ЛИТЕРАТУРА

Гиниятуллин К.Г., Шинкарев (мл) А.А., Шинкарев А.А., Кринари Г.А., Лыгина Т.З., Губайдуллина А.М., Мельников Л.В. Необратимая фиксация органических компонентов в лабильных промежутках как механизм кинетической стабилизации глиноорганических структур // Почвоведение, 2012, № 11, с. 1211—1225.

Дриц В.А., Сахаров Б.А. Рентгеноструктурный анализ смешанослойных минералов. М., Наука, 1976, 256 с.

Дриц В.А., Коссовская А.Г. Глинистые минералы: слюды, хлориты. М., Наука, 1991, 175 с.

Кринари Г.А., Храмченков М.Г. Трехмерная структура вторичных слюд осадочных пород: особенности и механизмы формирования // ДАН, 2008а, т. 423, № 4, с. 524—529.

Кринари Г.А., Храмченков М.Г. Образование и миграция природных наночастиц в нефтяных пластах. Казань, Изд-во Казан. ун-та, 2008б, 285 с.

Кринари Г.А., Храмченков М.Г. Обратная трансформация вторичных слюд осадочных пород: механизмы и приложения // ДАН, 2011, т. 436, № 5, с. 674—679.

Кринари Г.А., Храмченков М.Г., Мухаметшин Р.З. Причины и механизмы разрушения стенок скважин в кыновских глинах // Гидрогеология, геоэкология, инженерная геология, 2001, № 4, с. 15—22.

Кринари Г.А., Гиниятуллин К.Г., Шинкарев А.А. Абиогенная и биогенная деградация минералов: различия, механизмы и практические приложения // Зап. ВМО, 2005, т. СХХХIV, № 1, с. 17—32.

Муслимов Р.Х. Современные методы управления разработкой нефтяных месторождений с применением заводнения. Казань, Изд-во Казан. ун-та, 2003, 596 с.

Николаевский В.Н. Геомеханика. Ижевск, Изд-во Института компьютерных исследований, 2010, т. 1, 640 с.

Солотчина Э.П. Структурный типоморфизм глинистых минералов осадочных разрезов и кор выветривания. Новосибирск, Академ. изд-во «Гео», 2009, 234 с.

Трубецков Д.И., Мчеллова Е.С., Красичков Л.В. Введение в теорию самоорганизации открытых систем. М., Физматлит, 2005, 212 с.

Храмченков М.Г. Элементы физико-химической механики природных пористых сред. Казань, Изд-во Казан. мат. общ., 2003, 180 с.

Drits V.A., Tchoubar C. X-ray diffraction by disordered lamellar structures. Berlin, Springer-Verlag, 1990, 371 p.

Drits V.A., Lindgreen H., Sakharov B.A., Jakobsen H.J., Zviagina B.B. The detailed structure and origin of clay minerals at the Cretaceous / Tertiary boundary, Stevns Klint (Denmark) // Clay Miner., 2004, v. 39, p. 367—390.

Lanson B. Decomposition of experimental X-ray diffraction patterns (profile fitting): a convenient way to study clay minerals // Clays & Clay Miner., 1997, v. 40, № 1, p. 40—52.

Sakharov B.A., Lindgreen H., Salyn A.L., Drits V.A. Determination of illite-smectite structures using multispecimen X-ray diffraction profile fitting // Clays & Clay Miner., 1999, v. 47, № 5, p. 555—566.

Hunt A., Ewing R. Percolation theory for flow in porous media, Lecture Notes in Physics 771, Berlin-Heidelberg, Springer, 2009, 320 p.