

УДК 622.248.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ НА ГИДРАТАЦИЮ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ ПРИ БУРЕНИИ СКВАЖИН НА ПРИМЕРЕ ТАЛНАХСКОГО РУДНОГО УЗЛА

Неверов Александр Леонидович,

канд. техн. наук, доцент каф. бурения нефтяных и газовых скважин
института нефти и газа ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный
университет», Россия, 660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79.
E-mail: neveroff_man@mail.ru

Рожков Владимир Павлович,

д-р техн. наук, профессор каф. бурения нефтяных и газовых скважин
института нефти и газа ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный
университет», Россия, 660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79.
E-mail: sfu.ttr@yandex.ru

Каратаев Дмитрий Давидович,

начальник производственно-технологического отдела
ООО «Норильскгеология», Россия, 663330, г. Норильск, а/я 889.
E-mail: dd.karataev@norilskgeology.ru

Неверов Александр Александрович,

магистрант каф. технической физики Института космических исследований
и высоких технологий ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный
аэрокосмический университет им. академика М.Ф. Решетнева»,
Россия, 660014 г. Красноярск, пр. им. газеты «Красноярский рабочий», 31.
E-mail: aaneverov@gmail.com

Актуальность работы обусловлена необходимостью исследований и разработки промысловых жидкостей для бурения геолого-разведочных скважин в сложных горно-геологических условиях Талнахского рудного узла.

Цель работы: исследование влияния водных растворов простых солей и полиэлектролитов на гидратацию глинистых минералов при бурении скважин комплексами со съемными керноприемниками (КССК) на Талнахском рудном узле.

Методы исследования: методы рентген-флюоресцентной спектроскопии, электронной микроскопии, рентгеноспектрального, спектроскопического и томографического анализа для определения минерального состава глинистых горных пород; гидратация глинистых минералов на тестере продольного набухания.

Результаты. Проведены исследования гидратации монтмориллонита и иллита в растворах простых солей, водорастворимых полимерах и их комбинациях. Трансляционное движение молекул воды за счет наличия иона K^+ , обладающего отрицательной гидратацией, приводит к увеличению скорости проникновения молекул воды в поровое пространство глинистых минералов, независимо от их типов. В концентрированных растворах простых солей трансляционное движение молекул воды остается более интенсивным по сравнению с чистой водой, что приводит к дестабилизации горных пород, содержащих в своем составе глинистые минералы. Независимо от типа раствора пористость и проницаемость оказывают влияние на изменение линейных размеров глинистых образцов, что подтверждается графиками исследуемых образцов, изготовленных при разных давлениях. Полианионы и поликатионы способствуют более быстрому проникновению молекул воды в поровое пространство и далее в межплоскостное пространство глинистых минералов, что приводит практически к неограниченному набуханию. Скорость гидратации глинистых минералов замедляется в растворах, содержащих гидратирующиеся катионы (Ca^{2+} , Mg^{2+}), стабилизация наступает за более длительный период, чем в случае с ионом калия.

Ключевые слова:

Гидратация, глинистый минерал, трансляционное движение молекул воды, степень набухания, самодиффузия воды, концентрированный раствор.

Основные особенности строения Талнахского рудного узла

В геолого-структурном отношении Талнахский рудный узел (ТРУ) относится к юго-западному флангу Хараелахской мульды, рассеченной с севера на юг Норильско-Хараелахским глубинным разломом – основной рудоконтролирующей структурой размещения дифференцированных рудоносных интрузий. Для ТРУ характерно интенсивное

проявление разрывной тектоники различных порядков и связанной с этим трещиноватости. Наиболее трещиноваты рассланцованные породы тунгусской серии, наименее – толстоплитчатые карбонаты девона. Ниже отметки 700 м руды и породы отнесены к удароопасным. По степени трещиноватости руды и породы ТРУ делятся на четыре категории от слаботрещиноватых до раздробленных, характеризующихся средним размером ребра эле-

ментарного блока от $\leq 0,2$ до $\leq 0,05$ м. В осадочных породах чаще всего встречаются пологие трещины, в сплошных рудах – крутопадающие. Трещины чаще всего заполнены глинистыми минералами типа хлорита, гидрослюд, смешанослойными образованиями. С приближением к структурному нарушению трещиноватость пород увеличивается, образуя зону повышенной трещиноватости шириной, равной 0,2–0,5 амплитуды смещения по данному разлому. Как правило, такие зоны ассиметричны: мощность зоны в висячем боку нарушения в 3–8 раз больше, чем в лежащем. Зоны высокой или повышенной трещиноватости мощностью до 5 м отмечены в кровле и реже в почве сплошных руд [1].

Опробование глубоких горизонтов осуществляется посредством бурения скважин комплексами со съёмными керноприемниками (КССК). При бурении горных пород разведочнинской свиты ($D_{1\text{rz}}$), тунгусской серии (C_2-P_2) и рудоносных интрузий возникают проблемы, связанные с обрушением горных пород.

Организация экспериментальных исследований

Для уточнения вещественного состава осадочных горных пород были отобраны 29 образцов керна аргиллита и хлорита с 5 скважин (ЗФ-53, ЗФ-56, ЗФ-48, РТ-11, РТ-17), глубина отбора 886–1565 м. Исследование вещественного состава и строения пород проводилось в КНЦ СО РАН и Институте горного дела, геологии и геотехнологий СФУ. Определение элементного состава проводилось на рентген-флуоресцентном спектрометре BRUKER S2 Ranger (детектируемые элементы с Na до U). Электронно-микроскопическое изучение и микроанализ выполнены на сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM3000 с рентгеноспектральным анализатором BRUKER XFlash 430 H (детектируемые элементы от B до Am). Порошковые дифрактограммы образцов были сняты на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker (линейный детектор VANTEC, Cu-K α -излучение). Микроскопические исследования в проходящем свете выполнены с использованием микроскопа Axioskop 40 A Pol. Спектроскопические и томографические анализы были выполнены с помощью ЯМР микротомографа на основе Bruker AVANCE DPX 200. Для получения спектров по ядрам ^1H и томографических изображений образцы распиливались сухим пилением до параллелепипедов нужных размеров (20×20×30 мм). Для исследований взаимодействия с водой образцы помещались вертикально в контейнер с дистиллированной водой с глубиной погружения 3 мм.

Анализ структуры образцов пород и её связи с процессом бурения.

Формулирование задачи исследований

Аналитические исследования образцов горных пород позволили выявить основные причины неустойчивости стенок скважин, сложенных глини-

стыми горными породами (аргиллитами, хлоритами). Наличие тектонических нарушений в рудных зонах снижает устойчивость пород вне зависимости от их минерального состава (трещины выполнены хлоритом, относящийся к подклассу листовых (слоистых) силикатов, по активности в физико-химических процессах хлорит схож с иллитом) [2–4].

По результатам микроскопического (оптического и СЭМ) и рентгенофазового анализа для аргиллитов разведочнинской свиты характерно преобладание мусковита (50–77 %), кварца (8–28 %), шамозита и монтмориллонита (1–19 %, определялись совместно), плагиоклаза (0–6,4 %). Ориентировка слоистых силикатов (мусковит, шамозит, монтмориллонит) субпараллельная слоистости, благодаря чему аргиллиты обладают пониженной устойчивостью к сдвиговым деформациям вдоль плоскости их ориентировки. С учётом высокого литостатического давления, связанного с глубиной залегания, это является одной из причин разрушения глинистых горных пород.

Свойства глинистых пород, представленных смешанно-слоистыми соединениями, обусловлены составляющими их структурами. Во всех образцах обнаружена фаза монтмориллонита, которая определяет коллоидно-химическую активность, набухание, способность к повышенной гидратации [5–8]. Способность к набуханию подтверждено дополнительными рентгеновскими исследованиями на нескольких исследуемых образцах. При пропитке их водой или, наоборот, нагревании и испарении воды рефлексы фазы монтмориллонита смещаются относительно рефлексов шамозита, указывая на изменение кристаллической решетки и внедрение/выход молекул воды из решетки кристаллов. По оценкам весовая доля монтмориллонита составляет 3–10 %. Р. Грим [3] показал, что примеси монтмориллонита (~ 5 %) в глинах различного состава обуславливают сильное увеличение верхних пределов пластичности. Беспорядочное чередование этих минералов в глинистой породе чревато осложнениями в скважине.

По типу взаимодействия с водой образцы разделены на группы: водоупорные (проникновение воды внутрь образца не обнаруживается), пропитываемые (происходит проникновение воды внутрь порового пространства, размер пор 0,1–5 мкм), разрушаемые (происходит взаимодействие воды и материала породы). Взаимодействие с водой разрушаемых образцов приводит к появлению третьего состояния присутствующей в образце воды (помимо свободного и связанного), близкого по свойствам к состоянию воды в образцах монтмориллонитовой глины [9].

Для ТРУ характерно отсутствие четкой связи между прочностью аргиллитов и глубиной их залегания. Кавернообразование и геологические осложнения возможны в широком диапазоне глубин от 700 до 2000 м [10]. Аргиллиты отличаются обилием мелких зерел скольжения. По плоско-

стям плитчатости отмечены борозды скольжения с глинками трения. Разрушение аргиллитов при взаимодействии с буровыми растворами на водной основе связано с их минеральным составом.

В работе [5] показано, что растирание приводит к изменению размеров частиц, увеличению поверхности и числа нарушенных связей глинистых и неглинистых минералов и как следствие к увеличению емкости катионного обмена. Аналогичное явление наблюдается при разрушении глинистых горных пород алмазными импрегнированными коронками. При вскрытии глинистых горных пород (аргиллит, хлорит) горизонтальные напряжения на стенке скважины снимаются и обезвоженные глинистые породы начинают адсорбировать воду из бурового раствора [11]. При бурении глинистых горных пород на ТРУ с применением полимер-солевых растворов происходит разрушение стенок скважины посредством осыпания твердых обломков, в результате чего диаметр ствола увеличивается, а тяжелая фракция оседает на дно скважины. Вода проникает в микропоры и микротрещины, способствуя раскрытию трещин, гидратации глинистых минералов с образованием площадок скольжения и как следствие приводит к обрушению стенок скважин.

На основании лабораторных исследований образцов глинистых горных пород ТРУ авторы пришли к выводу, что наиболее часто встречается гидрослюда, хлорит и в небольших количествах монтмориллонит (3–10 %). Поэтому для лабораторных исследований были выбраны мономинеральные глины двух минералогических типов: монтмориллонитовые Таганского месторождения [12] и иллитовые фирмы Бароид (API Standart Evaluation Base Clay). Вопросу изучения гидратации глинистых минералов посвящено очень много исследований, тем не менее в области исследования взаимодействия глинистых горных пород с буровыми растворами различных составов этот вопрос остается недостаточно изученным.

Краткий очерк развития представлений о структуре жидкой воды и о связанной воде глин, а также структурные модели воды представлены в работах [5, 13–15]. В настоящей работе остановимся на теоретических и экспериментальных исследованиях О.Я. Самойлова, которые были положены в основу исследований по гидратации монтмориллонитовой и иллитовой глин в различных растворах. В соответствии с представлениями, развитыми в классических работах О.Я. Самойлова [16], гидратацию ионов в растворах в общем случае необходимо рассматривать как действие ионов на трансляционное движение (активированные скачки) ближайших молекул воды в растворе. Следует рассматривать трансляционное движение молекул воды относительно иона в непосредственной его близости – обмен ближайших к иону молекул воды раствора. Если этот обмен ослаблен (происходит сравнительно редко), то гидратация иона значительна. По мере того как частота обмена увеличи-

вается, гидратация иона ослабляется. Если в растворе по соседству молекулы воды оказывается ион, то энергия активации скачков молекулы воды из одного положения равновесия в соседнее становится вместо E равной $E + \Delta E$. Величина ΔE и является количественной характеристикой гидратации. Чем больше величина ΔE , тем реже происходит обмен молекул воды, составляющих в растворе ближайшее окружение иона, и тем больше гидратация. Для некоторых ионов $\Delta E < 0$; обмен молекул воды вокруг этих ионов происходит чаще, чем такой обмен происходит вокруг молекулы воды в воде. Молекулы воды около ионов, для которых $\Delta E < 0$, становятся более подвижными, чем в чистой воде. Это явление было названо *отрицательной гидратацией*.

Описанные представления о структуре воды и водных растворов электролитов, а также новый подход к изучению гидратации ионов в водных растворах (представление об отрицательной гидратации) были, в сущности, использованы Д.С. Соколовым [17] при выяснении механизма таких физико-химических процессов, как выщелачивание и гидратация глинистых пород. Для сравнительной характеристики гидратации предложено использовать значение плотности расположения молекул воды в ближайшем окружении иона, не забывая, что в окружении иона происходит постоянная смена молекул воды. Эта плотность ρ' вычисляется по формуле

$$\rho' = \frac{n}{4\pi(r+1,38)^2} \text{Å}^{-2},$$

где n – координационное число иона; r – радиус иона в Å; 1,38 – радиус молекулы в Å и, соответственно, $4\pi(r+1,38)^2$ – поверхность первой координационной сферы в Å². Другим показателем гидратации является величина τ/τ_{H_2O} , т. е. отношение среднего времени пребывания молекул воды в положении равновесия в ближайшем к иону окружении к среднему времени пребывания молекул воды в положении равновесия в чистой воде. Значения этих показателей, определенных О.Я. Самойловым для одноатомных ионов, сведены в табл. 1, где ионы расположены в порядке убывания присущей им величины ρ' . Рассмотрение этой таблицы показывает, что к ионам, ослабляющим трансляционное движение молекул воды, находящихся в ближайшем окружении иона, относятся почти все катионы, а к ионам, усиливающим это движение, – однозарядные ионы с большим радиусом, т. е. анионы Cl⁻, Br⁻ и J⁻, а из катионов – K⁺ (табл. 1, а также цезий и рубидий, которые в таблицу не включены). Гораздо сложнее установить значения ρ' для многоатомных ионов SO₄, NO₃, HCO₃, и CO₃, которые в то же время распространены в природных водах не менее широко, чем одноатомные ионы, приведенные в табл. 1. Однако вряд ли можно сомневаться, что сущность явлений при появлении в растворах комплексных ионов остается той же, т. е. они тоже влияют на трансляционное дви-

жение молекул воды. Но при этом оказывается, что если ионы SO_4 и NO_3 должны быть отнесены к категории ионов, характеризующихся отрицательной гидратацией, т. е. усиливающих трансляционное движение ближайших молекул воды, то ионы HCO_3 и CO_3 обладают противоположными свойствами. На наличие отрицательной гидратации у ионов SO_4 и NO_3 косвенно указывают результаты более ранних экспериментальных исследований Н.К. Воскресенской и К.С. Пономаревой. Эти исследования показали, что по относительному увеличению экзотермичности растворения ионы располагаются следующим образом:

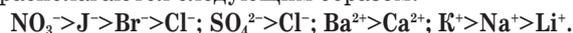


Таблица 1. Сравнительная характеристика воздействия ионов на трансляционное движение молекул в растворах при температуре 25 °С (по О.Я. Самойлову)

Table 1. Comparative analysis of ions action on molecule translational motion in solutions at 25 °C (by O.Ya. Samoylov)

Ионы Ions	r , Å	Координационное число Coordinate number	ρ' , Å ⁻²	$\tau/\tau_{\text{H}_2\text{O}}$	Примечание/Note
Li	0,78	3,8	0,065	3,0	Ионы гидратирующиеся (ослабляют трансляционное движение молекул воды) Hydrating ions (weaken the translational motion of water molecules)
Mg ²⁺	0,78	3,8	0,065	–	
Ca ²⁺	1,06	4,0	0,054	–	
Na ⁺	0,98	3,7	0,053	1,8	
Sr ²⁺	1,27	4,4	0,050	–	
Ba ²⁺	1,43	4,8	0,048	–	
H ₂ O	1,38	4,6	0,044	1	–
K ⁺	1,33	3,8	0,042	0,89	Ионы с отрицательной гидратацией Ions with negative hydration
Cl ⁻	1,81	4,4	0,035	0,65	
Br ⁻	1,96	4,8	0,034	0,59	
J ⁻	2,2	5,3	0,033	0,53	

Примечание: ρ' в Å⁻² – поверхностная плотность молекул воды в первом координационном слое.

Note: ρ' in Å⁻² is the water molecule area density in the first coordinative layer.

Повышение активационного барьера самодиффузии влечет за собой изменение макроскопических свойств жидкости. В присутствии положительно гидратированных ионов уменьшается коэффициент самодиффузии воды и ее термодинамическая активность. Основные положения рассмотренной концепции были сформулированы Самойловым для разбавленных растворов электролитов, в которых сохраняется, хотя и искаженная, структура воды. В концентрированных растворах электролитов эта теория не совсем применима, поскольку для них характерна, в смысле ближней упорядоченности, структура соответствующих кристаллогидратов. Однако те положения теории, которые касаются разделения ионов на положительно и отрицательно гидратируемые, остаются в силе и для концентрированных растворов [18].

Не меньший интерес представляет вопрос о характере воздействия на структуру воды избыточного протона, т. е. свободного водородного иона,

чему посвящены две специальные работы О.Я. Самойлова. Этот ион имеет особую природу, так как в водных растворах избыточные протоны располагаются внутри электронных орбит молекул воды и не закреплены за определенными молекулами воды с образованием устойчивых ионов H_3O^+ , а постоянно перемещаются от одной молекулы к другой. При этом движение избыточных протонов имеет скачкообразный характер. Избыточные протоны сообщают молекулам воды некоторый небольшой положительный заряд. Существование этого заряда приводит к тому, что в растворе кислоты (наличие избыточных протонов) молекулы воды, гидратирующие катионы растворяемых солей, получают от них дополнительное отталкивание. Вместе с тем молекулы воды в растворе кислоты получают некоторое дополнительное притяжение к анионам растворяемых солей. Однако в силу большего радиуса анионов взаимодействие с катионом, т. е. отталкивание, превалирует. Тем самым избыточные протоны не только сами очень быстро (скачкообразно) перемещаются от одной молекулы к другой, но, по-видимому, их присутствие усиливает трансляционное движение самих молекул воды. Важно ещё раз подчеркнуть, что различные ионы оказывают различное влияние на интенсивность теплового трансляционного движения молекул раствора, разделяясь на две крупные категории: 1) ионы, ослабляющие это движение, – большинство катионов, и анионы HCO_3^- и CO_3^{2-} ; 2) ионы, усиливающие движение, – большинство анионов, избыточный протон и некоторые катионы. При этом ионы, входящие в каждую из этих категорий и даже обладающие одной и той же величиной заряда, являются неодинаковыми в отношении степени их воздействия на трансляционное движение молекул воды раствора.

Анализ вышеизложенного материала позволяет предположить, что растворяющая способность воды и водных растворов электролитов существенным образом связана с трансляционным движением молекул воды и ионов, входящих в структуру водного раствора. При этом необходимо сразу же отметить, что указанная связь более отчетливо выступает тогда, когда процесс растворения не сопровождается образованием в растворе новых комплексных ионов. В водных растворах большинства нейтральных солей – серной, азотной и галоидных кислот – присутствуют ионы, оказывающие различное действие на трансляционное движение молекул воды. Одни из них (катионы) ослабляют это движение, другие (анионы), наоборот, усиливают его. При этом в силу больших значений координационных чисел у анионов усиление трансляционного движения будет превалировать над противоположным действием большинства катионов. По этой причине растворяющая способность водных растворов солей больше, чем у чистой воды. Так как степень действия различных ионов на трансляционное движение молекул воды неодинакова, то и влияние тех или иных солей на раство-

ряющую способность вод различно. Отметим, что соответствие растворяющей способности растворов различных солей по порядку расположения ионов, по степени и характеру их влияния на структуру воды может нарушаться также за счет других явлений. Например, при гидролизе солей сильных кислот и слабых оснований за счет появления в растворе свободных протонов будет происходить дополнительное усиление трансляционного движения молекул воды. Снижение растворяющей способности концентрированных растворов обычно происходит постепенно, и она ещё длительное время остается более высокой по сравнению с растворяющей способностью чистой воды. В концентрированных растворах солей трансляционное движение молекул воды остается более интенсивным по сравнению с чистой водой, но в то же время по мере роста концентрации катионов и анионов оно все более и более подавляется их взаимодействием между собой [19].

Целью данной работы является исследование влияния водных растворов простых солей и полиэлектролитов на гидратацию глинистых минералов при бурении скважин комплексами КССК на ТРУ.

Проведение исследований

Для проведения лабораторных работ по исследованию гидратации глинистых горных пород изготавливали таблетки из монтмориллонитовой глины Таганского месторождения (ММГ) и иллитового глинопорошка, предоставленного фирмой Бароид (США). Таблетки прессовали на компакторе OFITE при различном давлении (10,34; 20,68; 31,03; 41,37 МПа) в течение 30 минут, что позволяло получать таблетки с различной проницаемостью (табл. 2).

Таблица 2. Проницаемость глинистых таблеток, спрессованных на компакторе OFITE

Table 2. Permeability of clay tablets, pressed on compactor OFITE

Тип глины Clay type	Проницаемость (мД) глинистых таблеток, спрессованных под разным давлением (МПа) Permeability (mD) of clay tablets, pressed under different pressure (MPa)			
	10,34	20,68	31,03	41,37
Монтмориллонит Montmorillonite	26,40	2,080	0,087	0,066
Иллит Illite	0,360	0,199	0,127	0,112

Исследования проводили на тестере продольного набухания фирмы OFITE. Таблетки закладывали в испытательные ячейки и заливали раствором. Программное обеспечение позволяет исследовать процесс гидратации в автоматическом режиме в течение длительного времени. На рис. 1–5 представлены графические зависимости изменения линейных размеров исследуемых образцов в дистиллированной воде, растворах простых солей высо-

кой концентрации и в полиэлектролитных растворах.

Выводы

Экспериментальный материал позволил сделать следующие выводы:

1. Независимо от типа раствора пористость и проницаемость оказывает влияние на изменение линейных размеров глинистых образцов, что подтверждается графиками исследуемых образцов, изготовленных при разных давлениях. Так, образцы, спрессованные при давлении 10,34 МПа в дистиллированной воде, разрушались и частично осыпались на дно испытательной ячейки, поэтому наблюдалась заниженная величина прочности.
2. Скорость гидратации образцов в растворах простых солей выше, чем в дистиллированной воде, что хорошо согласуется с [20, 21]. Электролиты, разрушая структуру воды, возникающую вблизи гидрофильных поверхностей, понижают ее вязкость в граничном слое.
3. Более высокая скорость гидратации наблюдалась в растворах хлористого калия, что вполне согласуется с теорией О.Я. Самойлова. Трансляционное движение молекул воды за счет наличия иона K^+ , обладающего отрицательной гидратацией, приводит к увеличению скорости проникновения молекул воды в поровое пространство, а затем в межплоскостное пространство монтмориллонита. Наблюдается отчетливо три этапа: 1) кристаллическое набухание ММГ до увеличения межбазисного расстояния d_{001} до 15,87 Å; 2) осмотическое набухание; 3) стабилизация процесса и прекращение гидратации за счет встраивания иона калия в кислородном листе.
4. В концентрированных растворах простых солей трансляционное движение молекул воды остается более интенсивным по сравнению с чистой водой, что приводит к дестабилизации глинистого образца на первой стадии и стабилизации на второй за счет обменных реакций, что достаточно хорошо согласуется с представлениями Д.С. Соколова [17] о растворяющей способности насыщенных растворов.
5. Скорость гидратации глинистых минералов замедляется в растворах, содержащих гидратирующие катионы (Ca^{2+} , Mg^{2+}), но это не приводит в конечном итоге к стабилизации глины, т. к. гидратная оболочка препятствует взаимодействию катиона и глинистого минерала. Стабилизация наступает за более длительный период, чем в случае с ионом калия. Наблюдается два механизма: обменные реакции с катионами глины и, как следствие, переход натриевой формы в кальциевую; и второй – при применении хлористого натрия, – уменьшение размеров двойного электрического слоя и, как следствие, стабилизация изменения линейных размеров образца [22].

6. Гидратация образцов, спрессованных из иллитового порошка в дистиллированной воде и различных растворах, показала, что наблюдается микроагрегатное набухание, адсорбция воды происходит только на внешних поверхностях микроагрегатов. Это объясняется строением кристаллической решетки иллита.
7. Гидратация иллита в среде растворов, содержащих гидратируемые и негидратируемые катионы, подтвердила постулат о трансляционном движении молекул воды.
8. Гидратация ММГ в среде раствора, содержащего крупный поликатион ($pH=3,9$), подтвердила положение о повышении трансляционного движения молекул воды за счет свободного иона H^+ . Величина набухания превышает аналогичные величины в среде простых солей и в дистиллированной воде.
9. Анализ представленного экспериментального материала, подтвердил положение о том, что все анионы интенсифицируют процесс трансляционного движения молекул воды и тем самым ускоряют процесс взаимодействия молекул воды с глинистыми минералами.
10. Теория О.Я. Самойлова о гидратации ионов и трансляционном движении молекул воды объясняет парадоксальный факт более высокой скорости и большего увеличения линейных размеров образцов глин, в растворах анионных и катионных полимеров с большой молекулярной массой. Полианионы и поликатионы способствуют более быстрому проникновению молекул воды в поровое пространство и далее в межплоскостное пространство глинистых минералов, что приводит практически к неограниченному набуханию.
11. Увеличение плотности раствора за счет насыщения солями не приводит к замедлению скорости гидратации, а наоборот приводит к росту скорости поглощения молекул воды. Ранее [23, 24] экспериментально доказано, что при увеличении концентрации электролита эффективные коэффициенты диффузии растворенных веществ резко возрастают. Это было особенно заметно, когда радиус пор в исследованных силикагелях был менее 30 \AA . Почти все монтмориллонитовые глины имеют в основном радиусы пор $10\text{--}25 \text{ \AA}$, а адсорбенты смешанной структуры имеют поры размерами $20\text{--}70 \text{ \AA}$. Такой факт подтвердил выводы Б.В. Дерягина [25] о том, что электролиты разрушают структуру воды в граничном слое.
12. Глинистые образцы, погруженные в солевые растворы, в т. ч. соленасыщенные ($NaCl$, KCl , KNO_3 , $CaCl_2$, $MgCl_2$), распадаются на отдельные микроагрегаты в течение первых минут (1–40), за счет агрегирования глинистых пластинок и, соответственно, увеличения размера пор и проницаемости. При погружении аналогичных образцов в полиэлектролитные растворы наблюдается неограниченное набухание. Это объяс-

няет явление, которое протекает при перебурировании глинистых горных пород, например, агиллитов.

Заключение

Наблюдения за процессом бурения скважин на ТРУ подтверждают вышеизложенное. По мнению Ф.Д. Овчаренко [23], вода на гидрофильных твердых поверхностях проявляет себя как поверхностно-активное вещество – сильно понижает прочность в результате адсорбции. Интенсивность осмотических потоков, таким образом, в значительной степени зависит от состава и концентрации компонентов бурового раствора. На возможное влияние осмоса, как на одну из причин обвала пород, ранее указывал В.Ф. Роджерс [26].

Наши результаты изучения действия концентрированных растворов простых солей в интервале 1–25 % на набухаемость ММГ показали малое влияние степени минерализации раствора. В случае применения более высоких концентраций, согласно теории осмотических процессов, должна соблюдаться закономерность: чем выше концентрация электролита, тем выше осмотическое давление раствора, тем дольше должен быть период устойчивости породы, контактирующей с раствором. Установлено, однако, что при дальнейшем повышении концентрации раствора не только не наблюдается снижения скорости гидратации глин, но, наоборот, разрушение породы ускоряется.

При перебурировании рудных зон происходит разрушение хлоритов алмазными резами, что можно отнести к процессу аналогичному перемалыванию глинистых минералов при механической активации в мельнице. Искусственное диспергирование глинистых минералов приводит к повышению емкости обмена, что убедительно доказано В.С. Шаровым. Это в конечном итоге способствует гидратации хлоритов и как следствие снижению прочности и разрушению.

Л.И. Кульчицкий в своей работе [5] показал, что при растирании гидрослюдистых глин более 30 минут начинает резко возрастать процесс размывания кристаллов в направлении, перпендикулярном плоскости их базисов, и, следовательно, начинает заметно увеличиваться число адсорбционных центров по местам сколов кристаллов. При этом центры адсорбции относительно катионов на поверхности углов, ребер и сколов кристаллов глинистых минералов составляют лишь небольшую часть от общего количества центров адсорбции. Эта меньшая часть активных центров поверхности глинистых минералов обладает заметно большей энергией адсорбции относительно катионов, чем преобладающая часть активных центров базальных граней кристаллов. С увеличением времени помола число наиболее активных центров адсорбции глинистых минералов увеличивается.

Первой попыткой предупредить гидратацию было использование силикатных буровых растворов, которые состояли из силиката натрия и насыщенно-

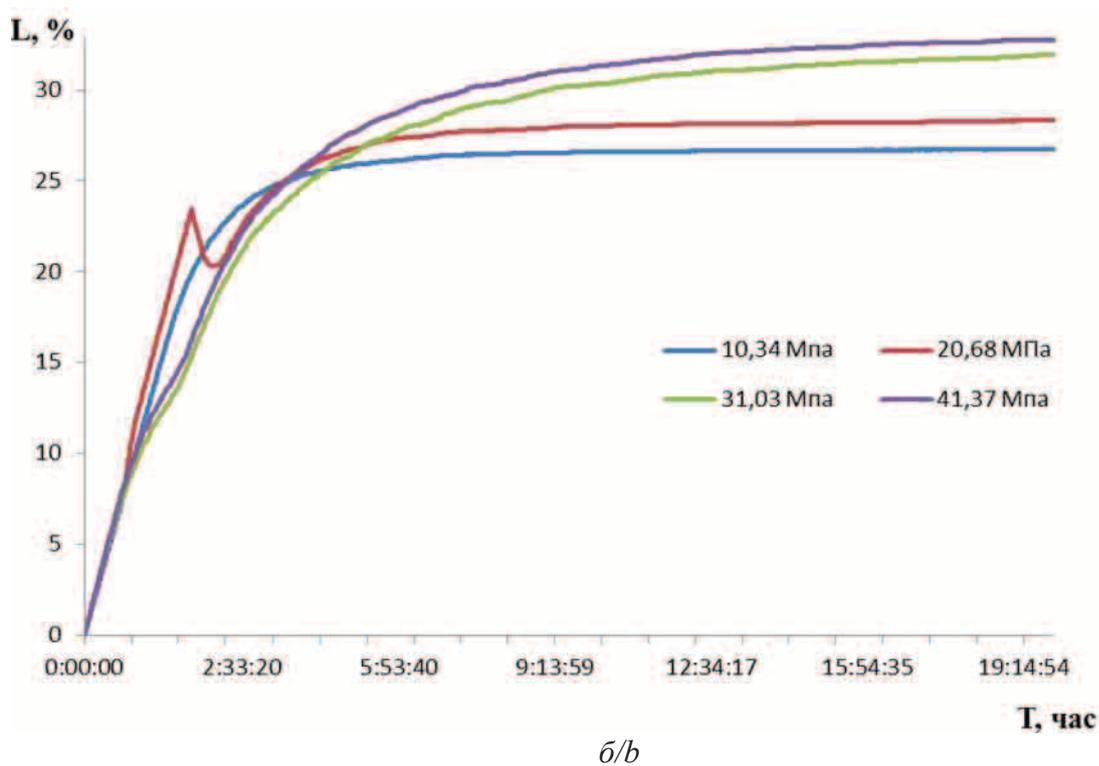
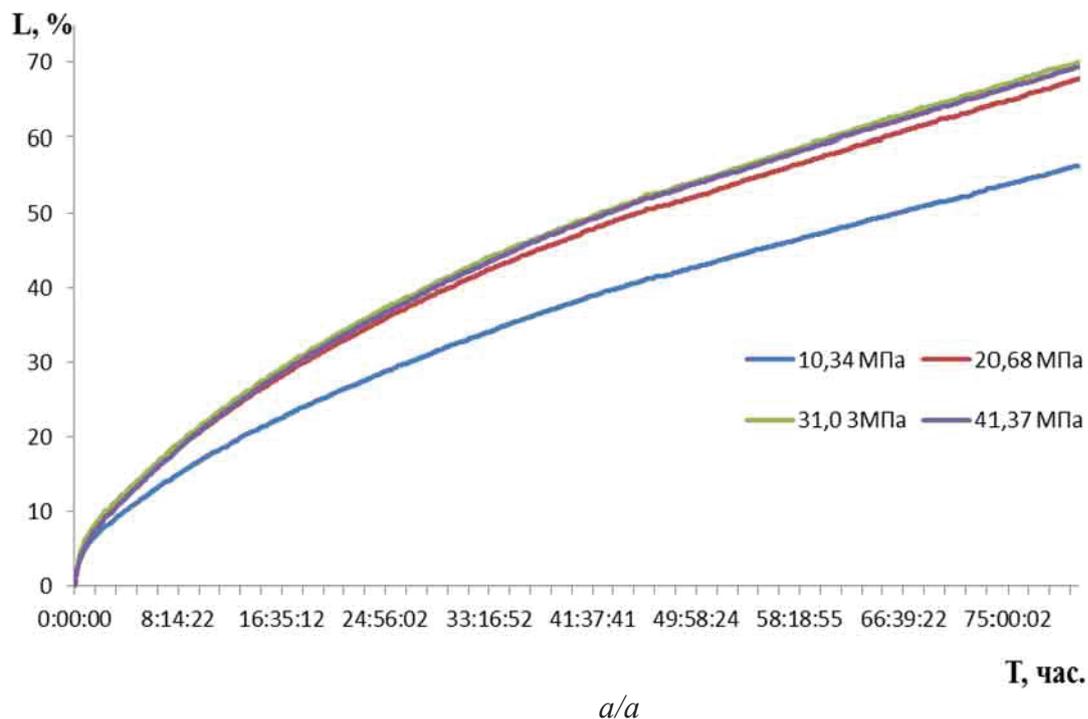
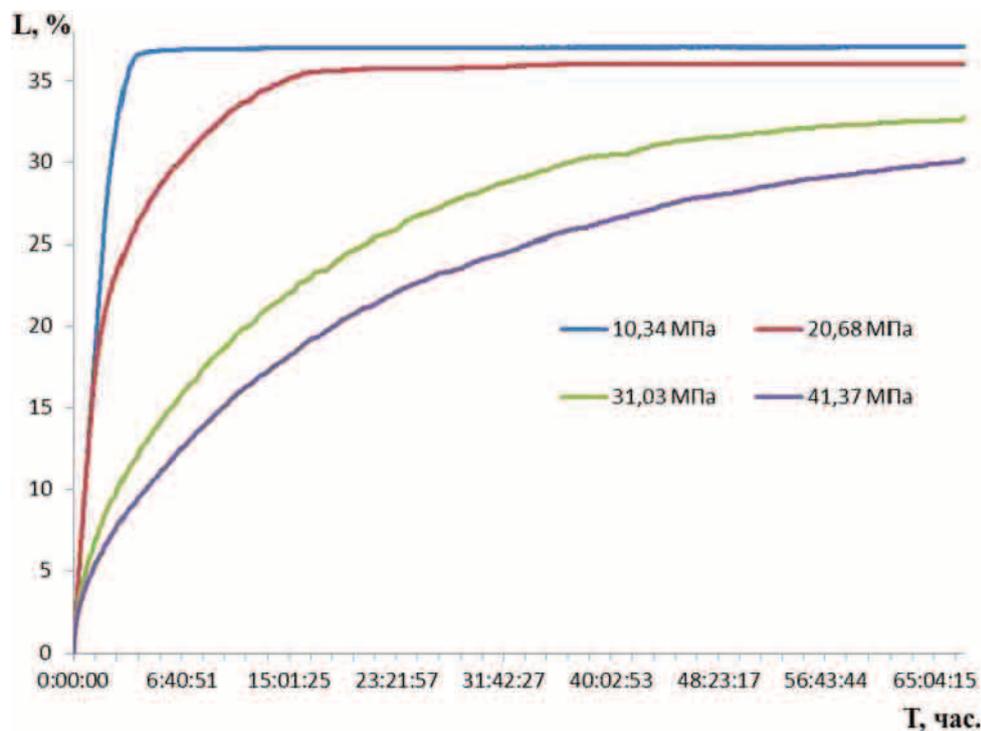
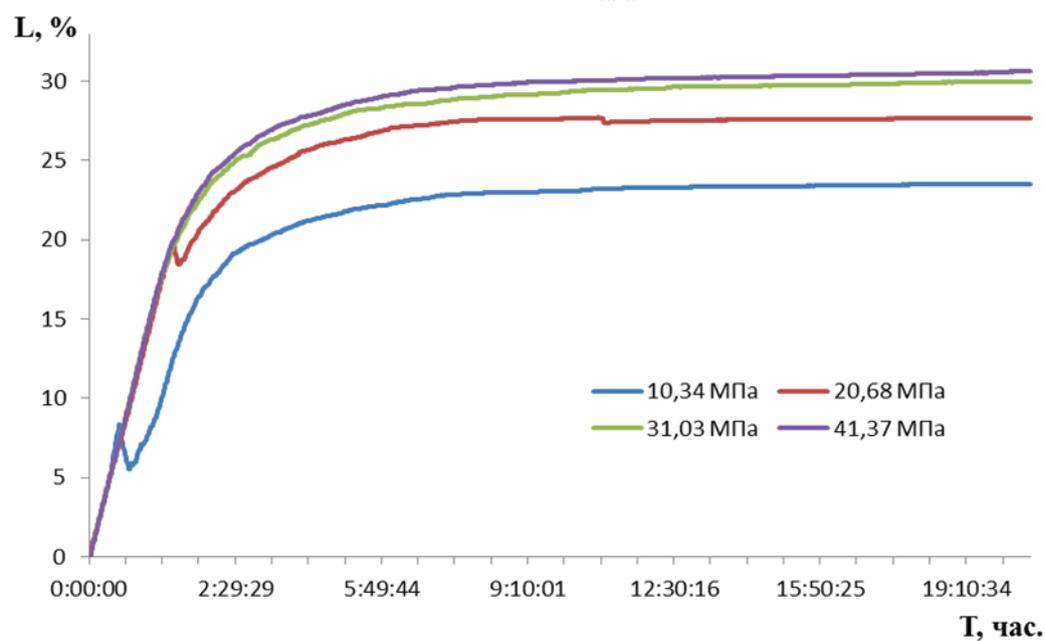


Рис. 1. Типичная кривая степени набухания таблеток, спрессованных из ММГ (а) и иллитового глинопорошка (б) при различном давлении в дистиллированной воде

Fig. 1. Representative curve of swelling ratio of tablets pressed form montmorillonite clay deposit (MCD) (a) and illite mud powder (b) at different pressure in distilled water



a/a



б/б

Рис. 2. Типичная кривая степени набухания таблеток, спрессованных из ММГ (а) и иллитового глинопорошка (б) при различном давлении в 26 % растворе хлористого натрия

Fig. 2. Representative curve of swelling ratio of tablets pressed form MCD (a) and illite mud powder (b) at different pressure in 26 % sodium chloride solution

го раствора хлорида натрия. Эти растворы оказались настолько эффективными в отношении регулирования гидратации и диспергирования, что при разбурировании вязких глин на поверхности получали шлам с

еще видными следами зубьев долота. К сожалению, поддерживать необходимые реологические свойства силикатных буровых растворов было настолько трудно, что применения эти растворы не нашли [11].

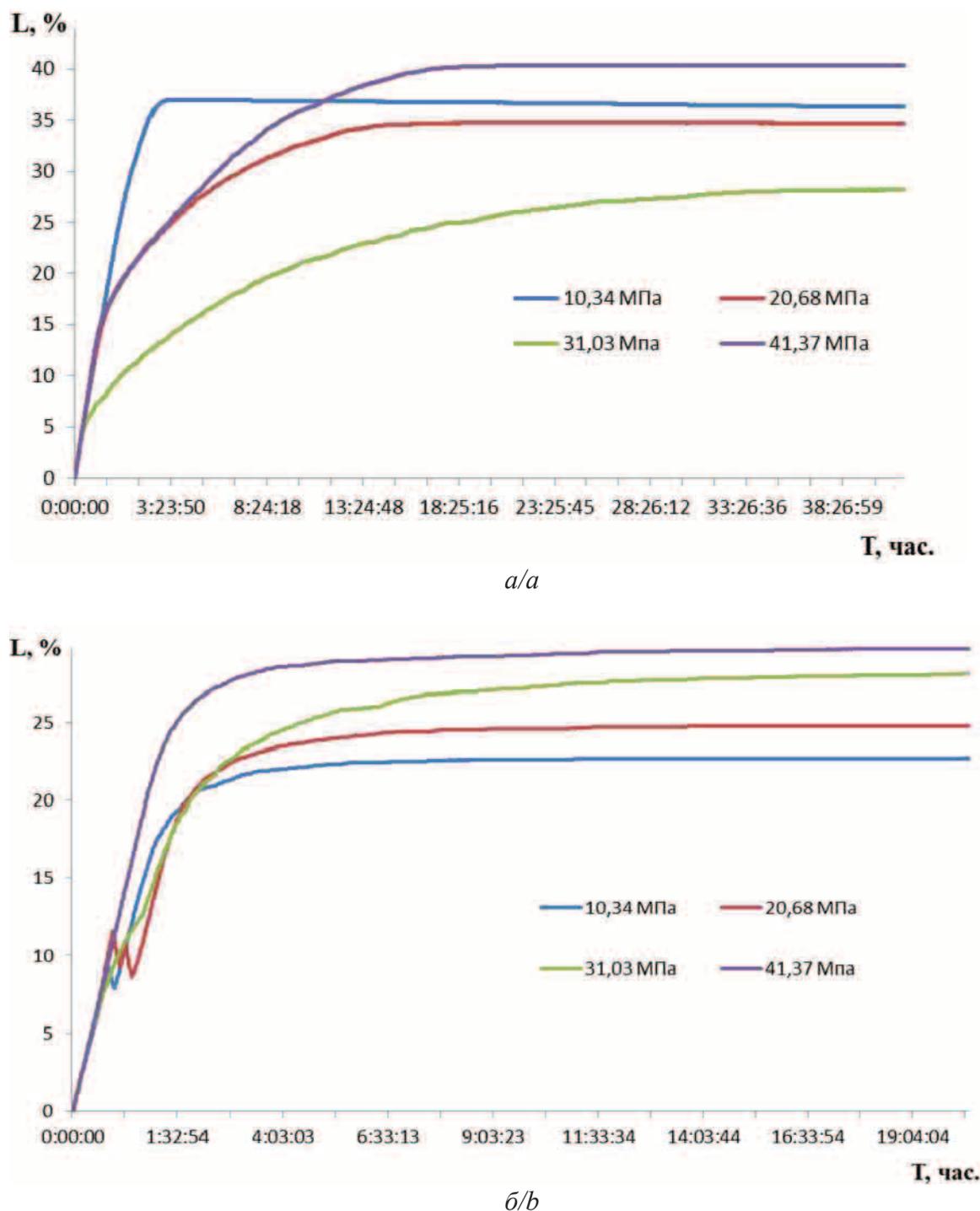
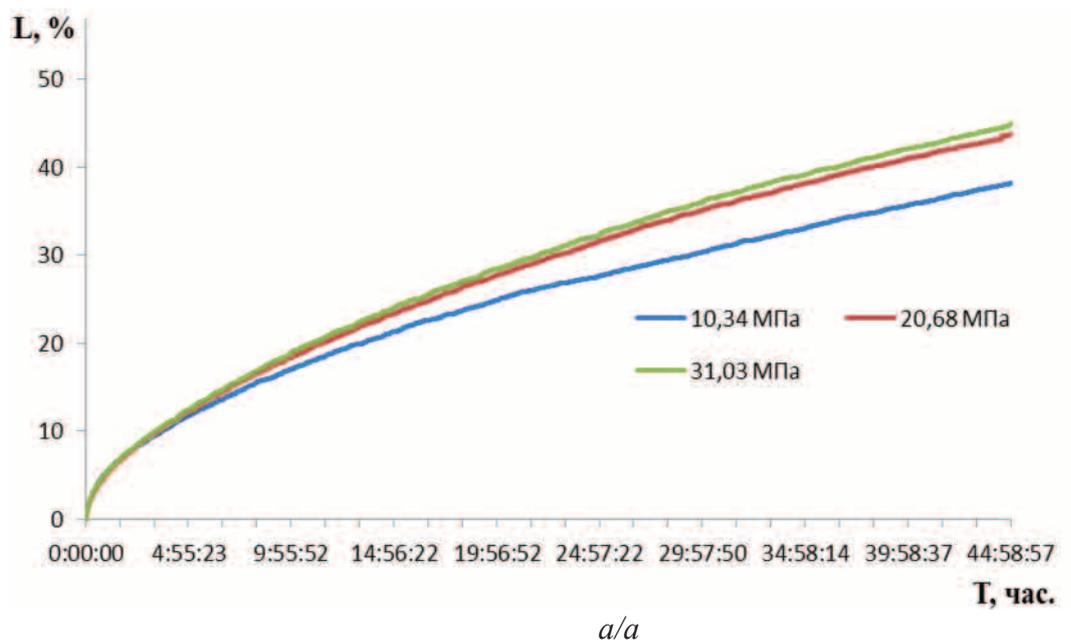


Рис. 3. Типичная кривая степени набухания таблеток, спрессованных из ММГ (а) и иллитового глинопорошка (б) при различном давлении в 25 % растворе хлористого калия

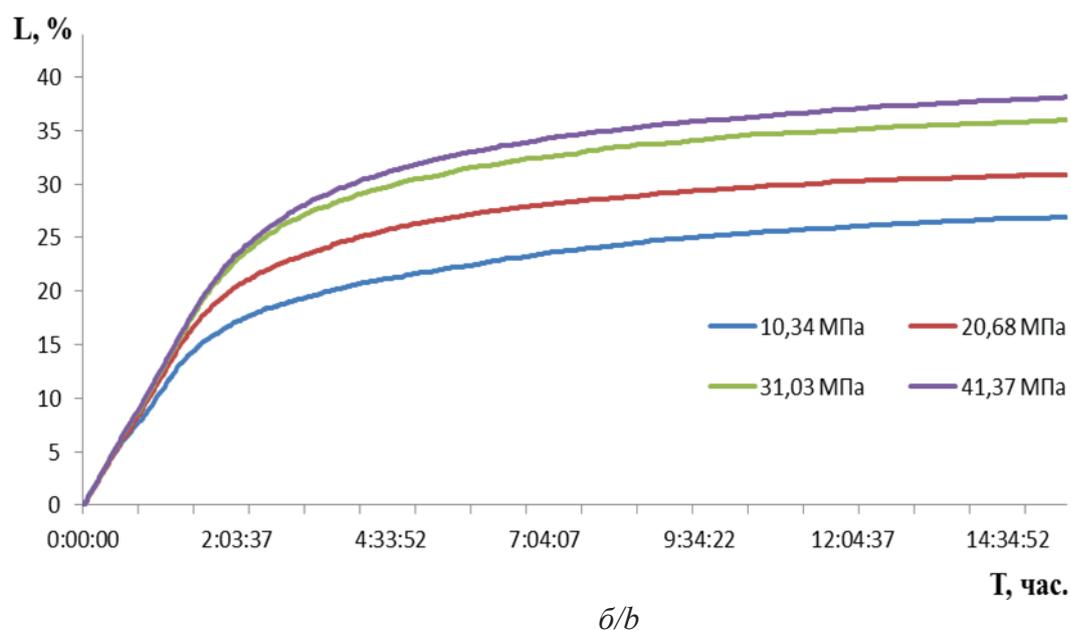
Fig. 3. Representative curve of swelling ratio of tablets pressed form MCD (a) and illite mud powder (b) at different pressure in 25 % potassium chloride solution

Практика показала, что силикатные буровые растворы эффективно повышают устойчивость стенок скважин, предотвращают обвалы и осыпи, в некоторой степени защищают забойные бурильные инструменты и обсадные колонны от коррозии. Жидкие стекла являются эффективными де-

флокулянтами, иначе говоря, в водных дисперсных системах они способны пептизировать крупные механические агломераты в мелкие частицы и таким образом снижать вязкость некоторых суспензий. В качестве дефлокулянтов растворы силикатов натрия или калия широко используются



а/а



б/б

Рис. 4. Типичная кривая степени набухания таблеток, спрессованных из ММГ (а) и иллитового глинопорошка (б) при различном давлении в 0,2 % растворе анионного полимера EZ-MUD DP (BAROID)

Fig. 4. Representative curve of swelling ratio of tablets pressed form MCD (a) and illite mud powder (b) at different pressure in 0,2 % solution of anionic polymer EZ-MUD DP (BAROID)

при бурении нефтеносных и газовых скважин в составе буровых растворов. И в зарубежной, и в отечественной нефтегазодобывающей отрасли разработан целый спектр эффективных и экологически безопасных буровых растворов на основе жидкого стекла [27]. В водных растворах поликонденсация силикатных ионов приводит к формированию частиц SiO_2 нанодисперсных размеров; в кислой среде такие первично сформированные частицы объединяются в разветвленные це-

почки, которые образуют сетку геля, пронизывающую водную фазу по всему объему. В слабощелочной среде и в присутствии электролитов частицы SiO_2 объединяются в слабосвязанные между собой агрегаты, образуя рыхлые осадки. Наиболее широкое распространение в промышленности имеют жидкие стекла – растворы силикатов натрия и калия, силикатный модуль которых находится в пределах 2,5–4 при плотности растворов от 1,3 до 1,45 г/см³ [28, 29].

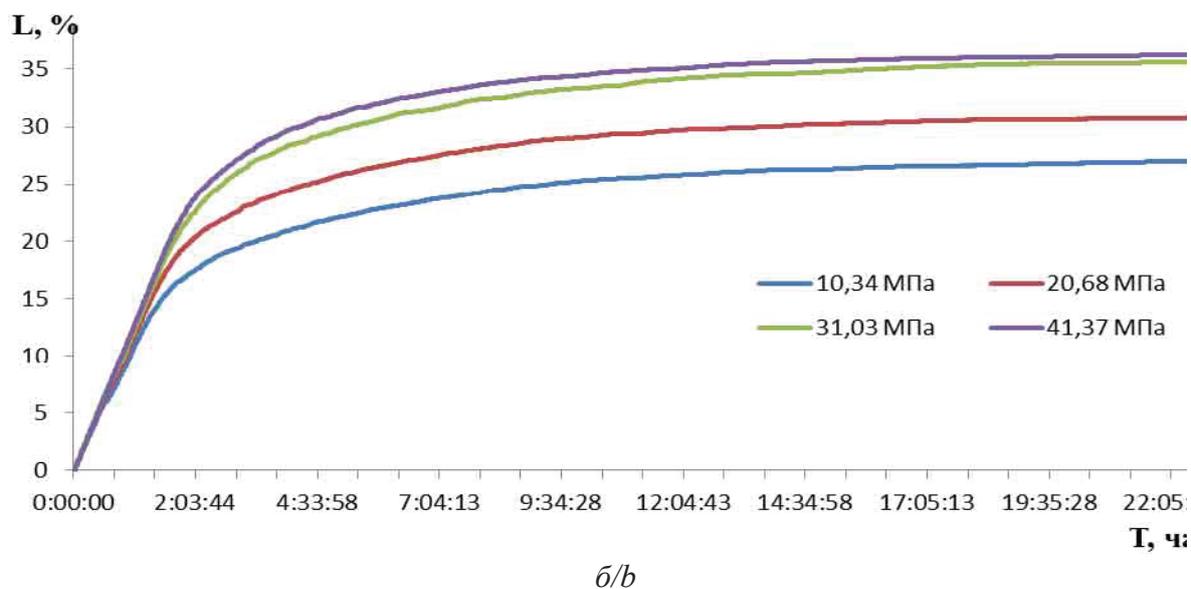
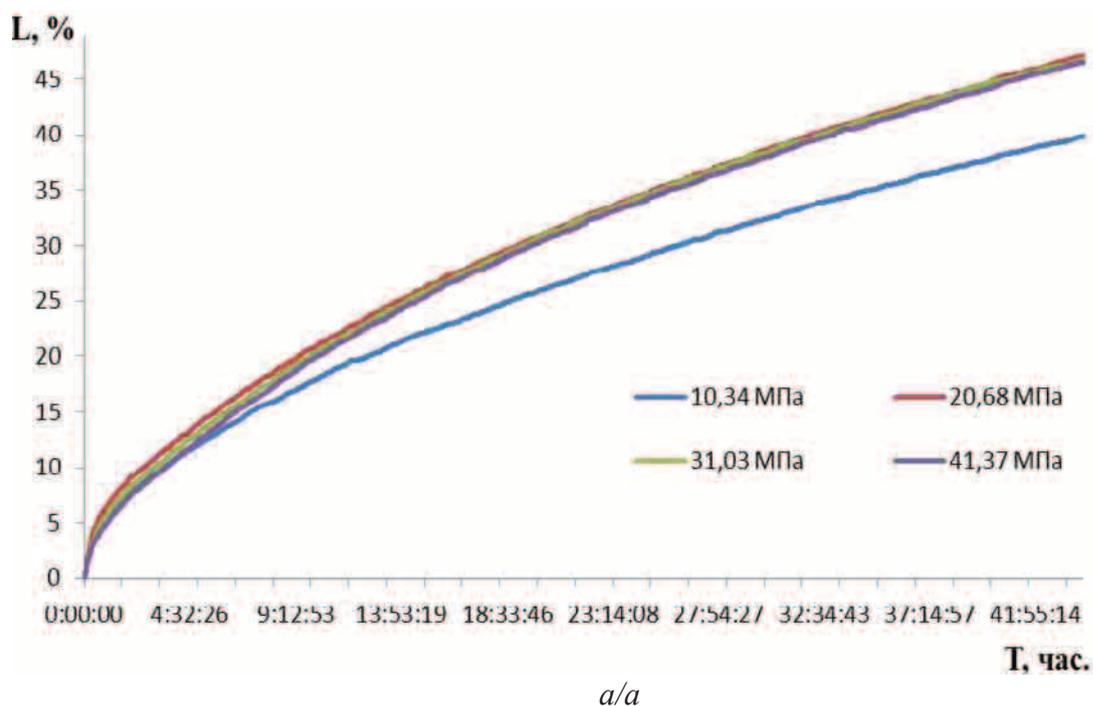


Рис. 5. Типичная кривая степени набухания таблеток, спрессованных из ММГ (а) и иллитового глинопорошка (б) при различном давлении в 0,2 % растворе катионного полимера К-6729 (Besfloc)

Fig. 5. Representative curve of swelling ratio of tablets pressed form MCD (a) and illite mud powder (b) at different pressure in 0,2 % solution of canionic polymer K-6729 (Besfloc)

Анализ изложенного материала показывает, что для стабилизации стенок скважин, сложенных глинистыми минералами, необходимо продолжить лабораторные исследования, направленные

на разработку силикатных растворов без добавок солей, что позволит получать на контакте нерастворимый силикат кальция или магния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Опарин В.Н. Зональная дезинтеграция горных пород и устойчивость подземных выработок. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008. – 278 с.
2. Грим Р.Е. Минералогия глин. – М.: Недра, 1959. – 454 с.
3. Грим Р.Е. Минералогия и практическое использование глин. – М.: Мир, 1967. – 512 с.
4. Котельников Д.Д., Конюхов А.И. Глинистые минералы осадочных пород. – М.: Недра, 1986. – 247 с.
5. Кульчицкий Л.И. Роль воды в формировании свойств глинистых пород. – М.: Недра, 1975. – 212 с.
6. Осипов В.И. Нанопленки адсорбированной воды в глинах, механизм их образования и свойства // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. – 2011. – № 4. – С. 291–305.
7. Осипов В.И. Внутрикристаллическое разбухание глинистых минералов // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. – 2011. – № 5. – С. 387–398.
8. Гизатуллин Б.И., Архипов Р.В., Сулейманова Е.А. Исследование гидратации бентонитовых глин методом ядерного магнитного резонанса // Георесурсы. – 2011. – № 6 (42). – С. 35–39.
9. Термохимическое изучение природного монтмориллонита / Л.П. Огородова, И.А. Киселева, Л.В. Мельчакова, М.Ф. Вигасина, В.В. Крупская // Геохимия. – 2013. – № 6. – С. 541–551.
10. Кудряшов Б.Б., Яковлев А.М. Бурение скважин в осложненных условиях. – М.: Недра, 1987. – 269 с.
11. Грей Дж.Р., Дарли Г.С.Г. Состав и свойства буровых агентов (промывочных жидкостей) / пер. с англ. – М.: Недра, 1985. – 509 с.
12. Сапаргалиев Е.М. Формирование, закономерности размещения и разработка новых технологий использования бентонитовых глин Восточного Казахстана: автореф. дис. ... д-ра геол.-минерал. наук. – Усть-Каменогорск, 2010. – 50 с.
13. Крестов Г.А. Термодинамика процессов в растворах. – Л.: Химия, 1984. – 272 с.
14. Королев В.А. Связанная вода в горных породах: новые факты и проблемы // Соровский образовательный журнал. – 1996. – № 9. – С. 79–85.
15. Саркисов Г.Н. Структурные модели воды // Успехи физических наук. – 2006. – Т. 176. – № 8. – С. 833–845.
16. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. – М.: Изд-во АН СССР, 1957. – 182 с.
17. Соколов Д.С. О связях между растворяющей способностью и структурой водных растворов. – М.: Гос. изд-во лит. по строительству и архитектуре, 1957. – 267 с.
18. Влияние водных растворов электролитов на механические свойства гидрофильных материалов / В.Ю. Траскин, З.Н. Скворцова, А.В. Перцов, И.М. Охупкин, Б.Ш. Кенжеев // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2008. – Т. 6. – № 2. – С. 353–365.
19. Дамаскин Б.Б. Электрохимия. 2-е изд., испр. и перераб. – М.: Химия, 2006. – 672 с.
20. Новиков В.С. Устойчивость глинистых пород при бурении скважин. – М.: Недра, 2000. – 269 с.
21. Теоретические основы инженерной геологии. Физико-химические основы / под ред. акад. Е.М. Сергеева. – М.: Недра, 1985. – 288 с.
22. Попов В.Г., Абдрахманов Р.Ф. Ионообменная концепция в генетической гидрогеохимии. – Уфа: Гилем, Башкирская энциклопедия, 2013. – 356 с.
23. Овчаренко Ф.Д. Гидрофильность глин и глинистых минералов. – Киев: Изд-во АН УССР, 1961. – 276 с.
24. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. – Киев: Наукова думка, 1975. – 351 с.
25. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. – М.: Наука, 1985. – 398 с.
26. Роджерс В.Ф. Состав и свойства промывочных жидкостей для бурения нефтяных скважин / пер. с англ., 3-е изд. – М.: Недра, 1967. – 599 с.
27. Городнов В.Д. Физико-химические методы предупреждения осложнений в бурении. 2-е изд. перераб. и доп. – М.: Недра, 1984. – 229 с.
28. Брыков А.С. Силикатные растворы и их применение. – СПб.: СПб ГТИ (ТУ), 2009. – 54 с.
29. Корнеев В.И., Данилов В.В. Жидкое и растворимое стекло. – СПб.: Стройиздат, 1996. – 216 с.

Поступила 29.05.2014 г.

UDC 622.248.3

STUDY OF SALT SOLUTIONS INFLUENCE ON CLAY MINERALS HYDRATION WHEN DRILLING WELLS ON THE EXAMPLE OF TALNAKHSKOE DEPOSITS

Aleksandr L. Neverov,

Cand. Sc., Siberian Federal University, 79, Svobodny Avenue, Krasnoyarsk, 660041, Russia. E-mail: neveroff_man@mail.ru

Vladimir P. Rozhkov,

Dr. Sc., Siberian Federal University, 79, Svobodny Avenue, Krasnoyarsk, 660041, Russia. E-mail: E-mail: sfu.ttr@yandex.ru

Dmitri D. Karataev,

Norilskgeologiya, post office box 889, Norilsk, 663330, Russia. E-mail: dd.karataev@norilskgeology.ru

Aleksandr A. Neverov,

M.F. Reshetnev Siberian State Aerospace University, 31, Avenue Gazety Kranoyarsky Rabochy, 660014, Russia. E-mail: aaneverov@gmail.com

The relevance of the discussed issue is caused by the need to study and to develop drilling fluids for boring exploratory wells in difficult geological conditions of Talnakhscoe deposits.

The main aim of the research is to study and assess the impact of simple salts and polyelectrolyte solutions on clay minerals hydration when drilling applying complexes with retrievable core receiver on Talnakhscoe deposits.

The methods used in the study: methods of X-ray fluorescence spectrometry, electron microscopy, X-ray, spectroscopic and tomographic analysis to determine the clay mineral composition of rocks; hydration of clay minerals on the tester of longitudinal swelling.

The results. The authors have studied illite and montmorillonite hydration in simple salts solutions, water-soluble polymers and their combinations. Translational movement of water molecules due to the presence of K^+ ion which possesses negative hydration leads to increase in rate of penetration of water molecules into the pore space of clay minerals, regardless of their types. In concentrated solutions of simple salts the translational motion of water molecules is more intense in comparison with pure water, that results in destabilization of rocks containing clay minerals in their composition. Independently of the type of the solution, the porosity and permeability affect the change in linear dimensions of the clay samples, as evidenced by the graphs of the experimental samples made at different pressures. Polyanions and polycations facilitate more rapid penetration of water molecules into the pore space and further in the interlayer space of the clay minerals, which leads to virtually unlimited swelling. The rate of hydration of the clay minerals slows in solutions containing hydratable cations (Ca^{2+} , Mg^{2+}), stabilization occurs over a longer period than in the case of potassium ion.

Key words:

Hydration, clay mineral, translational motion of water molecules, degree of swelling, self-diffusion of water, concentrated solution.

REFERENCES

1. Oparin V.N. *Zonalnaya dezintegratsiya gornyykh porod i ustoychivost podzemnykh vyrabotok* [Zonal disintegration of rocks and stability of underground workings]. Novosibirsk, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences Publishing House, 2008. 278 p.
2. Grim R.E. *Mineralogiya glin* [The clay mineralogy]. Moscow, Nedra Publ., 1959. 454 p.
3. Grim R.E. *Mineralogiya i prakticheskoe ispolzovanie glin* [Mineralogy and practical use of clay]. Moscow, Mir Publ., 1967. 512 p.
4. Kotelnikov D.D., Konyukhov A.I. *Glinistyie mineraly osadochnyykh porod* [Clay minerals of sedimentary rocks]. Moscow, Nedra Publ., 1986. 247 p.
5. Kulchitsky L.I. *Rol vody v formirovani svoystv glinistykh porod* [The role of water in formation of properties of argillaceous rocks]. Moscow, Nedra Publ., 1975. 212 p.
6. Osipov V.I. Nanoplenki adsorbirannoy vody v glinah, mekhanizm ikh obrazovaniya i svoystva [Nanofilms of adsorbed water in clays, the mechanism of their formation and properties]. *Environmental Geoscience*, 2011, no. 4, pp. 291–305.
7. Osipov V.I. Vnutrikristallicheskie razbukhanie glinistykh mineralov [Intracrystalline swelling of clay minerals]. *Environmental Geoscience*, 2011, no. 5, pp. 387–398.
8. Gizatullin B.I., Arkhipov R.V., Suleymanova E.A. Issledovanie gidratatsii bentonitovykh glin metodom yadernogo magnitnogo rezonansa [Study of hydration of bentonite clays by NMR method]. *Georesources*, 2011, no. 6 (42), pp. 35–39.
9. Ogorodova L.P., Kiseleva I.A., Melchakova L.V., Vigasina M.F., Krupskaya V.V. Termokhimicheskoe izuchenie prirodnogo montmorillonita [Thermochemical study of natural montmorillonite]. *Geochemistry International*, 2013, no. 6, pp. 541–551.
10. Kudryashov B.B., Yakovlev A.M. *Burenie skvazhin v oslozhnennykh usloviyakh* [Well drilling under complicated conditions]. Moscow, Nedra Publ., 1987. 269 p.
11. Grey J.R., Darli G.S.G. *Sostav i svoystva burovykh agentov (promyvochnyykh zhidkostey)* [Composition and properties of drilling agents (drilling fluids)]. Moscow, Nedra Publ., 1985. 509 p.
12. Sapargaliev E.M. *Formirovanie, zakonmernosti razmeshcheniya i razrabotka novykh tehnology ispolzovaniya bentonitovykh glin Vostochnogo Kazakhstana. Avtoreferat Dokt. Dis.* [Formation, patterns of distribution and development of new technologies of use of bentonite clays in East Kazakhstan. Dr. Diss. Abstract]. Ust-Kamenogorsk, 2010. 50 p.
13. Krestov G.A. *Termodinamika protsessov v rastvorakh* [Thermodynamics of processes in solutions]. Leningrad, Khimiya Publ., 1984. 272 p.

14. Korolev V.A. Svyazannaya voda v gornyykh porodakh: novye fakty i problemy [Bound water in rocks: new facts and problems]. *Sovetskii obrazovatel'nyi zhurnal*, 1996, no. 9, pp. 79–85.
15. Sarkison G.N. Strukturnye modeli vody [Structural models of water]. *Advances in Physical Sciences*, 2006, no. 8, pp. 833–845.
16. Samoilov O.Ya. *Struktura vodnykh rastvorov elektrolitov i gidratsiya ionov* [Structure of aqueous solutions of electrolytes and hydration of ions]. Moscow, USSR Academy of Sciences Publishing House, 1957. 182 p.
17. Sokolov D.S. *O svyazyakh mezhdu rastvorayushchey sposobnosti i strukturoy vodnykh rastvorov* [On the connections between structure and solubility of aqueous solutions]. Moscow, State Publishing House of literature of Construction and Architecture, 1957. 267 p.
18. Traskin V.Yu., Skvortsova Z.N., Pertsov A.V., Okhapkin I.M., Kenzheev B.Sh. Vliyanie vodnykh rastvorov elektrolitov na mekhanicheskie svoystva gidrofilnykh materialov [Influence of aqueous solutions of electrolytes on mechanical properties of the hydrophilic materials]. *Nanosistemy, Nanomaterialy, Nanotekhnologii*, 2008, no. 2, pp. 353–365.
19. Damaskin B.B. *Elektrokimiya* [Electrochemistry]. Moscow, Khimiya Publ., 2006. 672 p.
20. Novikov V.S. *Ustoychivost glinistykh porod pri burenii skvazhin* [Stability of argillaceous rocks when drilling wells]. Moscow, Nedra Publ., 2000. 270 p.
21. Sergeeva E.M. *Teoreticheskie osnovy inzhenernoy geologii. Fiziko-khimicheskie osnovy* [Theoretical foundations of engineering geology. Physico-chemical basis]. Moscow, Nedra Publ., 1985. 288 p.
22. Popov V.G., Abdrakhmanov R.F. *Ionoobmennaya kontseptsiya v geneticheskoy gidrogeokhimii* [Ion-exchange concept in genetic hydrogeochemistry]. Ufa, Gilem Publ., 2013. 356 p.
23. Ovcharenko F.D. *Gidrofilnost glin i glinistykh mineralov* [Hydrophilicity of clays and clay minerals]. Kiev, Ukrainian SSR Academy of Sciences Publishing House, 1961. 275 p.
24. Tarasevich Yu.I., Ovcharenko F.D. *Adsorbtsiya na glinistykh mineralakh* [Adsorption on clay minerals]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1975. 351 p.
25. Deryagin B.V., Churaev N.V., Muller V.M. *Poverkhnostnye sily* [Surface forces]. Moscow, Nauka Publ., 1985. 398 p.
26. Rodzhers V.F. *Sostav i svoystva promyvochnykh zhidkostey dlya bureniya neftyanykh skvazhin* [Composition and properties of drilling fluids for oil drilling]. Moscow, Nedra Publ., 1967. 599 p.
27. Gorodnov V.D. *Fiziko-khimicheskie metody preduprezhdeniya oslozhneniy v burenii* [Physico-chemical methods of preventing complications in drilling]. Moscow, Nedra Publ., 1984. 229 p.
28. Brykov A.S. *Silikatnye rastvory i ikh primeneniye* [Silicate solutions and their usage]. St. Petersburg, St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University) Publ., 2009. 54 p.
29. Korneev V.I., Danilov V.V. *Zhidkoe i rastvorimoe steklo* [Liquid and water glass]. St. Petersburg, Stroyizdat Publ., 1996. 216 p.

Received: 29 May 2014.