

ВОДА, ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЛИНЫ И ПОРОД ЕЕ СОДЕРЖАЩИХ

ШАРАФУТДИНОВ З.З., sharafutdinov@gtp-jsc.ru
ОАО «ГИПРОТРУБОПРОВОД»

Одним из необходимых условий строительства скважин является обеспечение устойчивости ствола скважины и предупреждение поглощения и гидроразрыва горных пород, грунтов в процессе бурения. Для этого осуществляют прочностные расчеты состояния ствола скважины. Они имеют цель определить допустимые давления в процессе бурения и прогнозировать возможные осложнения, связанные с изменением давления. Исходя из этого расчетам состояния ствола скважины для предупреждения осыпей, обвалов, пластического деформирования ствола скважины, а также определению давления раскрытия поглощения уделяется чрезвычайно большое внимание [1].

Однако все эти расчеты в ряде случаев требуют эмпирического корректирования. Это во многом предопределено теоретическими представлениями, описывающими состояние горных пород в скважине, используемое при рассмотрении прочностного состояния стенок скважины. Основной моделью, рассматривающей прочностное состояние горной породы, является модель, в которой рассматривается некоторое твердое тело с зернистой или дырочной структурой. Зернистая модель характерна для обломочных, нецементированных горных пород с точечным контактом обломков. Согласно модели о дырчатой структуре не структурные элементы породы являются флюидом, насыщающим породу. Данные представления зачастую распространяют и на описание поведения различных видов глин, дополнительно привлекая к ним также и представления о поровом давлении, действующем в глинах с увеличением глубины их залегания.

Однако такой теоретический подход требует уточнения ряда положений. На наш взгляд, данные уточнения будут касаться поведения воды в составе глины, глинодержащих пород. Это обусловлено следующим. Глина и ее частицы являются чрезвычайно гидрофильными веществами. Глина всегда насыщена водою, но количество воды и ее состояние зависят от термодинамических условий нахождения воды в составе глины. Частицы глины не создают отдельных кристаллизационных контактов между собою, как, например, кристаллы карбоната кальция в известняках, а свою взаимосвязь осуществляют через воду. Поэтому теоретические представления, описывающие состояние глины и аналитический материал, используемый для расчета прочностного состояния стенок скважи-

ны, требуют уточнения. В связи с этим более детально рассмотрим структуру глины и возможное состояния воды в ней.

Глина. На наш взгляд [2], глина представляет собой переплетение двух независимых объёмных сеток, состоящих из полимеризованных гидратов глинозема и кремнезема. Элементы одной сетки заполняют пустоты другой и, наоборот. Сопрягающиеся сетки взаимно упрочняются за счёт компенсации дисперсионных сил. Элементы одной сетки связаны с другой дисперсионными силами. Атомы алюминия и кремния химически связываются только с атомами кислорода, которые одной химической связью соединены с атомом кремния или алюминия, а тремя гибридными ковалентно – водородными связями соединены с соседними по сетке атомами кислорода. Величина элементарных частиц глины и их строение определяется соотношением алюминия и кремния в материнской магматической породе: если больше кремния, то глинозема не хватает для заполнения полостей всего кремнезема, поэтому частицы глины будут мелкими и окруженными слоем гидратированного силикагеля. Такие частицы при осаждении дают монтмориллонитовые глины. С увеличением отношения алюминия к кремнию в материнской породе размер элементарной частицы глины будет возрастать, а свойства глины будут меняться дискретно в направлении от монтмориллонита к каолиниту. Если больше алюмогеля, то периферия будет состоять из алюмогеля и при осаждении получаются бокситы. Недостаток гидрата окиси алюминия может компенсироваться гидратами других металлов: железа, кальция, магния и т.д. На содержание связываемой глиной воды большое влияние оказывают соотношения $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ и примеси окислов других элементов.

Основные свойства глины зависят от свойств геля кремнезема. Физические свойства водного кремнезема во многом зависят от количественного соотношения между кремнеземом и водой. Водный кремнезем состава $\text{SiO}_2 \cdot 300\text{H}_2\text{O}$ – легкоподвижная жидкость, при соотношении $\text{SiO}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – это уже ломкое вещество, а $\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – твердое тело, легко измельчающееся в порошок.

Содержание воды в глине зависит от условий ее образования. С течением времени временем содержание воды в глине уменьшается, вначале за счёт седиментационного уплотнения, коагуляции, затем – синерезиса геля кремнезема и глинозема. Прочность водородной связи в составе геля зависит от степени его обводнения. Вначале по мере дегидратации водородные связи упрочняются, при этом они становятся короче и жёстче. Процесс дегидратации геля завершается равновесием между дисперсионными и водородными связями. При обычных условиях полная дегидратация обычно не достигается. Для этого нужна либо высокая температура, либо высокое давление, а лучше то и другое вместе. Дегидрата-

ция глины идёт необратимо – из спеченной керамики гидратацией гель не получается. Уплотнившийся за счёт синерезиса гель обратно не пептизирует. По мере дегидратации сетка атомов геля сжимается, упрочняется и становится жёстче. По мере дегидратации геля форма атомов кремния и кислорода стремится к правильному тетраэдру, линия “O—H---O” - к прямой, угол “H-O -H”, “Si-O-H”, “O-Si-O” - к 109° . При этом связи атома кислорода гибридизируются, объёмная сетка геля становится крепче и жёстче.

Самопроизвольная дегидратация силикагеля при обычных условиях (среда в воде, близкая к нейтральной, температура и давление, близкие к стандартным) осуществляется за счёт синерезиса и заканчивается достижением равновесия между дисперсионными и водородными связями. На воздухе дегидратация геля продолжается до удаления всей физически связанной воды, но эта дегидратация геля обратима. С повышением температуры и давления гель можно полностью дегидратировать до кремнезёма. В природе кремнезём находится в аморфном состоянии и в нескольких кристаллических модификациях. Удаление химически связанной воды происходит необратимо. Гель кремнезёма независимо от степени дегидратации является изотропным.

Поэтому с течением времени глина может в значительной степени изменять свой состав и свойства, а глинистые минералы, слагающие глину, имеют много различных модификаций. Однако намного более сложными и многообразными является поведение и изменение структуры воды в глинах. Поэтому более подробно рассмотрим особенности воды.

Вода. В зависимости от термодинамических условий нахождения воды и сил, действующих на нее, она может находиться в различных состояниях. Вода способна проявлять свойства всех четырех крайних типов веществ: атомных, молекулярных, ионных, металлических. С изменением условий ее существования, изменяются и соотношение между этими свойствами с выдвиганием тех или других на передний план:

А. Между молекулами воды, как и между любыми частицами, действует дисперсионная сила. Но, если бы действовала она одна, то вода имела бы плотность 1800 кг/м^3 и вела бы себя подобно другим веществам, близким к ней по молекулярной массе: метану, этану, кислороду, азоту, окиси углерода, аргону и др. Свойствами молекулярного вещества облают отдельные молекулы воды (пар).

В. Атомы кислорода и водорода сильно различаются по электроотрицательности (3.5 и 2.1), поэтому химическая связь между ними полярна. В результате этого между молекулами воды действуют электростатические силы.

С. С увеличением диэлектрической проницаемости среды полярность химических связей возрастает. При растворении солей в воде диэлектрическая проницаемость ее повышается, что ведет к увеличению степени электролитической диссоциации ($2\text{H}_2\text{O}=\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$). Электролитическая диссоциация придает воде свойства ионных веществ.

Д. Молекула воды может дать четыре водородные связи. Поскольку водородные связи химические, то при полной их реализации вода полимеризуется (лед). Наличие водородных связей придает воде свойства атомного вещества.

Е. В жидкой воде имеется некоторое количество свободных протонов ($\text{H}_2\text{O}=\text{H}^+ + \text{OH}^-$), являющихся положительными элементарными электрическими зарядами. Концентрация их возрастает при подкислении воды, с увеличением полярности связи «О—Н», с повышением давления. Электропроводность кислот и щелочей показывает, что положение протонов в воде не фиксировано – они могут свободно мигрировать в объеме. Наличие свободных элементарных электрических зарядов придает веществу металлические свойства. У чистой жидкой воды в обычных условиях ионные и металлические свойства выражены слабо, но в некоторых растворах и экстремальных условиях, например в случае повышения давления более 200 МПа проявление их становится преобладающим.

Особое влияние на строение и свойства воды оказывают водородные связи. Образованию водородных связей помогают электростатические силы, а мешают дисперсионные силы и тепловое движение. Образование водородной связи начинается с электростатического взаимодействия. Электростатическая связь при приближении молекул возникает мгновенно и не требует при этом от них жесткой взаимной ориентации. Водородная связь, как химическая образуется во времени, требует предварительной активации и жесткой взаимной ориентации связываемых ею частиц. Если бы в воде полностью реализовались все водородные связи, то она, во-первых, затвердела бы, во – вторых увеличилась в объеме (разрыхлилась). Дисперсионные силы и тепловое движение этому случится, не позволяют. Жидкая вода плотнее твердой. Это означает, что дисперсионные силы и тепловое движение не дают полностью реализоваться водородным связям. Дисперсионные силы в воде реализуются за счет ослабления и искривления водородных связей, а также заполнения пустот свободными молекулами воды. Компромисс между дисперсионными и водородными связями разрешается за счет того, что часть воды полностью реализует водородные связи и становится полимерной, а часть ее в молекулярном виде является наполнителем полимерной воды.

У полимерной части воды реализованы водородные и дисперсионные связи, у мономерной воды – только дисперсионные. Поэтому энергия полимерной воды ниже мономерной, и молекулы из полостей стремятся перейти в сетку, что и происходит при удобном случае. Однако при этом уменьшается степень заполнения полостей, а дисперсионные силы переводят эквивалентное количество воды из полимерного состояния в мономерное. В результате этой борьбы непрерывно происходит полимеризация и деполимеризация, что обуславливает ее текучесть, диффузию, электропроводность и все остальные свойства. Нагревание смещает это равновесие в пользу деполимеризации.

В случае образования водородными включениями (газовые гидраты и т.п), взаимодействия с атомами Si, Al, Fe, Cr и т.д. имеет место *гидратная полимеризация* [2]. Гидратный полимер возникает в результате возрастания у воды полярности валентных связей. По мере увеличения полярности химических связей в воде поделенные электронные пары приближаются к атомам кислорода, а по мере увеличения прочности водородных связей неподеленные электронные пары удаляются от атома кислорода. Когда состояние всех четырех электронных пар атома кислорода выравниваются, происходит sp^3 гибридизация их орбиталей. При этом свойства водородных и валентных связей становятся одинаковыми, а между ними образуется прочная гидратную связь ($O^{-2} - H^{+1} - O^{-2}$). Благодаря этому, в воде образуется прочная жесткая тетраэдрическая сетка из ионов кислорода, каждый из которых связан с четырьмя соседними гидратными связями. В результате вода превращается в жесткое твердое тело. Такое затвердевание воды мы называем гидратной полимеризацией. Гидратный полимер похож на атомное тело, т.к. его элементарными частицами являются атомы, скрепленные прочными и жесткими химическими связями; похож на ионное тело, т.к. атомы ионизированы и связаны электростатическими силами; похож на металлическое тело, т.к. протон является элементарной электрической частицей. Поэтому гидратная полимеризация – это нечто среднее между атомной, ионной и металлической полимеризациями. Простейшим и наименее прочным гидратным полимером является обычный лед. Из этого следует и еще один вывод о том, что гидратный полимер в зависимости от термодинамических условий его существования способен проявлять свойства всех перечисленных выше полимеров.

Данные представления позволяют уточнить представления о структуре воды в глине.

Структура воды в глине. Вода в составе глины присутствует в следующих видах. Оболочка глины, состоящая из гидратированного силикагеля, заполнена мономерами воды или катионами металлов (катионно-обменный комплекс). Примерный вид по-

добного факта приведен на рис. 1. В последующем слое находится гидратная вода, сформированная на основе донорно-акцепторного взаимодействия воды с гидратированной силикагелевой оболочкой глины. Следующей формой состояния воды, является присутствие ее в виде оболочки из молекул воды, скрепленной водородными связями и названа нами *гелевой*. Образование гелевой оболочки обусловлено квантуемостью связей гидратного полимера. Сетки гидратной и гелевой воды наполнены мономерами H_2O для повышения своей устойчивости, но их прочность падает с отдалением от гидратного слоя воды.

В системе глина – вода всегда существует равновесие между различными формами воды, т.е. мономерами, гелевой и гидратной водой. Механическое воздействие на влажную глину, изменение термодинамических условий ее нахождения, обработка химическими реагентами перераспределяют между собою содержание и свойства гидратной и гелевой воды [3]. Поэтому, по влажностному состоянию, принципиально можно выделить два случая, описывающих состояние глины. Первым будет являться случай насыщенность глины водою, вплоть до наличия у нее гелевой воды, а вторым будет являться случай пониженного содержания воды в глине, т.е. когда у нее присутствует только гидратная вода. В зависимости от этого должно меняться и описание поведения глины и ее физико-механических свойств под действием нагрузок, приложенных к ней.

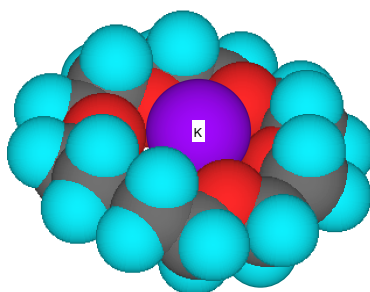


Рис. 1. Схематичное изображение частицы глины с катионами металла внутри структурных пустот полимерного гидрата кремнезема

Физико-механические свойства глины и ее поведение в стволе скважины. Общеизвестны следующие положения, характеризующие поведение различных веществ под действие внешней нагрузки. Вещества, структурные элементы которого соединены между собой валентными связями, прочны, разрушаются хрупко или хрупко пластично. Пластичность таких веществ обусловлена полярностью химических связей в веществе. Вещества, элементы которых соединены молекулярными связями, являются крайне малопрочными, а устойчивость молекулярных кристаллов небольшая. Настоящие металлы чрезвычайно пластичны, но чем больше у атома металла валентных электронов,

тем гуще и крепче электронная сетка металла и тем он прочнее. Проявление свойств пластичности у веществ, сложенных элементами между которыми действуют молекулярные или металлические связи, обусловлены отсутствием ориентации дисперсионных и электростатических сил.

Немаловажным фактором, влияющим на поведение связей, является давление. В частности давления играет определяющую роль в формировании агрегатного состояния вещества. Поэтому проанализируем поведение тел, элементы которых скреплены водородными и гидратными связями при воздействии на них внешней нагрузки.

Различные природные и искусственные тела, конгломераты, сложенные на основе водородных (гидратных) связей, в том числе и глина, под действием приложенной к ним нагрузки одновременно обладают и последовательно проявляют свойства атомного и металлического веществ. Это выражается в проявлении ими свойств упругости, пластичности (текучести). Преобладающее проявление этих свойств зависит от содержания воды в составе рассматриваемых веществ. Поэтому можно сделать вывод, что в данных веществах связи, соединяющие структурные элементы твердого тела способны изменять свое поведение и состояние под действием нагрузки. Т.е. поведение водородных связей и гидратных связей зависит от термодинамических условий их существования.

Физико-механические свойства глины определяются содержанием в ней воды. Если глина насыщена водой вплоть до наличия у нее гелевой воды, то с увеличением внешнего давления на нее она проявляет свойства текучести. Это обусловлено поведением гелевой воды. Гелевая вода представляет собой полимерную сетку воды на основе водородных связей, насыщенную своими мономерами. Поэтому при любом воздействии на глину в первую очередь изменениям состава и качественного состояния подвергается именно гелевая вода. При приложении к глине напряжений сопоставимых с ее прочностью происходит разрушение водородных связей вплоть до гидратных. Гидратная оболочка из-за наличия индукционного периода образования связей, в момент действия приложенной нагрузки как бы приобретает гидрофобность и пространственная связь между частицами глины исчезает. Они становятся не ориентированными по отношению друг к другу и слабо взаимодействуют между собой. Поэтому после приложения нагрузки глина проявляет свойства текучести. Однако картина резко изменяется, если в результате тех или иных процессов гелевая вода у глины отсутствует, а частицы глины скреплены гидратными связями.

Гидратный полимер, скрепляющий глину в единое тело похож на атомное вещество, т.к. его элементарными частицами являются атомы, скрепленные прочными и жестки-

ми химическими связями. Он также похож на ионное тело, т.к. атомы ионизированы и связаны электростатическими силами. Он, одновременно, представляет собой и металлическое тело, т.к. протон является элементарной электрической частицей. Таким образом, гидратная связь по своим свойствам является каким то средним промежуточным положением между существующими видами связей и в зависимости от условий ее существования способна в той или иной мере проявлять свойства всех этих веществ. Подобное изменение свойств гидратной связи будет в первую очередь зависеть от качества заполнения внутренней структуры гидратной воды, т.е. от того насколько совпадает размер наполнителя с размером внутренних пустот, а также от вида атома, образовавшего данную связь (Al, Si, Fe, Cr, Ca, Ba и т.п.).

При малых величинах горного давления глина, частицы которой скреплены гидратными связями, ведет себя как тело, обладающее атомным строением. Однако данное положение следует реализовывать с поправкой на их состояние применительно к конкретным термодинамическим условиям. В первую очередь это связано с тем, что с возрастанием горного давления у гидратной связи будут усиливаться металлические свойства. Проявление металлических свойств у глины будет обусловлено тем, что при внешней нагрузке протон, в структуре гидратной воды, эстафетно меняется своим положением с соседним протоном, т.е. происходит его перескок. Этим и должно объясняться такое свойство тел, скрепленных водородными связями, как ползучесть. Поэтому можно говорить о том, что гидратная связь под действием какой либо внешней нагрузки способна проявлять свойства металлических веществ.

Металлизация гидратной связи, с увеличением давления, происходит плавно, а ее восстановление до исходного, атомного состояния будет осуществляться дискретно, скачком. Поэтому, например, вскрытие в процессе бурения глины, у которой вода в ее составе приобрела металлические свойства, может привести к реализации совершенно новых явлений. Металлизация свойств воды в первую очередь вносит свои поправки в свойства глины через «поровое давление». В процессе бурения с глины снимается влияние горного давления, поэтому у воды происходит восстановление связей из металлического состояния в атомное. В скважине это реализуется в виде резкого усиления осыпания и обвала породы с выносом большого количества шлама в виде твердых частиц игольчатой, стреловидной и чешуйчатой формы. Анализ известных практических данных показывает, что подобные явления наиболее ярко себя проявляют при глубине залегания глины более 1500 м. Ориентировочные значения горного давления, в этих условиях, могут составлять величину более 20 МПа.

В результате проведенного анализа природы глины, воды, а также их поведения применительно к горно-геологическим условиям строительства скважин можно изложить следующие соображения. Физико-механические свойства глинистых отложений в зависимости от их влажности, термодинамических условий их нахождения способны изменяться в широком диапазоне. Поэтому мероприятия, проводимые для обеспечения устойчивости вскрытых бурением глинистых отложений должны учитывать состояние воды в их объеме, а при расчетах прочностного состояния ствола скважины и ее стенок, кроме проявления горного давления данные расчеты должны учитывать содержание и изменения свойств воды в зависимости от глубины залегания глины.

ЛИТЕРАТУРА

1. Спивак А.И., Попов А.Н. Разрушение горных пород при бурении скважин.
2. Шарафутдинов З.З., Чегодаев Ф.А., Мавлютов М.Р. Гидратная полимеризация и формы ее проявления в горном деле. //Горный вестник, №4, 1998, с.153-154;
3. Управление поведением глинистых отложений при строительстве скважин /Шарафутдинов З.З., Мавлютов М.Р., Чегодаев Ф.А., Мандель А.Я. //Научно-технические достижения газовой промышленности: Сб. науч. Тр. – Уфа: Изд-во УГНТУ. 2001, С.58-77.