

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа по теме «Аналитические исследования буровых промывочных жидкостей для бурения скважин в глинистых горных породах» содержит 70 страниц текстового документа, 5 рисунков, 4 таблицы, 54 использованных источника.

БУРОВЫЕ ПРОМЫВОЧНЫЕ ЖИДКОСТИ, НАБУХАНИЕ ГЛИНИСТЫХ ГОРНЫХ ПОРОД, МИНЕРОЛОГИЯ ГЛИН, ИОННЫЙ ОБМЕН, ГИДРАТАЦИЯ ГЛИНИСТЫХ МИНРАЛОВ, ИНГИБИРУЮЩИЕ БУРОВЫЕ РАСТВОРЫ.

Объект исследования – Ванкорское нефтегазоносное месторождение

Цели исследования:

- выявление причины осложнений при бурении глинистых горных пород;
- анализ теоретической базы о структуре глинистых горных пород, ионном обмене и гидратации;
- процессы взаимодействия глинистой горной породы с водной средой;
- изучение предлагаемых буровых растворов для предотвращения технологических осложнений при бурении в глинах.

В результате исследования буровых промывочных жидкостей при бурении в глинистых горных породах были выявлены причины технологических осложнений, таких как набухание глин, кавернообразование, неустойчивость стенок скважины. Рассмотрены виды буровых промывочных жидкостей, способных ингибировать глинистые минералы. Установлено, что ни один буровой раствор не позволяет в полной мере предотвратить технологические осложнения при бурении в глинистых горных породах.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1 Анализ механизма формирования свойств горных пород в условиях образования скважин	5
1.1 Литология Ванкорского месторождения.....	5
1.2 Механизм формирования свойств глинистых пород в условиях уплотнения образования скважины	10
2. Минералогия глин.....	13
2.1 Особенности структуры глинистых минералов.....	13
2.2 Описание основных глинистых минералов Ванкорского месторождения	15
3. Ионный обмен	22
3.1 Способность глин к ионному обмену	22
3.2 Положение обмениваемых катионов	28
3.3 Скорость обменных реакций	28
3.4 Отношение к температуре.....	29
4. Процесс взаимодействия глинистых горных пород с водной средой	31
4.1 Система глина-вода.....	31
4.2 Природа адсорбированной воды	31
4.3 Состояние и свойства глинистых пород при взаимодействии с водной средой	34
4.4 Характер набухания и изменение прочности глинистых пород при взаимодействии с водой	36
5. Взаимодействие ингибирующих буровых растворов с глинистой горной породой.....	41
5.1 Мероприятия по борьбе с неустойчивостью глинистых горных пород в процессе бурения.....	42
5.2 Современные буровые растворы, предлагаемые для бурения в неустойчивых глинистых горных породах.....	44
5.3 Калиевый буровой раствор	48
5.3.1 Ингибирующий калиевый раствор на основе лигносульфонатов	49

5.3.2	Высокоингибирующий калиевый раствор на основе гуматов	50
5.4	Хлоркальциевый раствор	51
5.4.1	Хромовые соли	53
5.5	Полимерные недиспергирующие буровые растворы.....	55
5.6	Промывочные жидкости на углеводородной основе	59
ЗАКЛЮЧЕНИЕ		63
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ		65

ВВЕДЕНИЕ

75 % геологического разреза Ванкорского нефтегазоносного месторождения слагают глинистые минералы, такие как каолинит, хлорит и гидрослюда [1]. Как известно, эти глинистые минералы менее опасны, чем например, монтмориллонит. Емкость поглощения этих минералов не высокая, но, тем не менее, гидратация все же имеет место быть. При проводке скважин возникают набухание глин, закупорка коллектора. Следовательно, взаимодействие ошибочно подобранного бурового раствора с глинистыми горными породами при бурении на Ванкорском месторождении не только увеличивает вероятность появления технологических осложнений, но и уменьшает нефтеотдачу пласта. Чтобы решить проблемы, возникающие при взаимодействии системы глина - буровой раствор на Ванкорском месторождении, нужно основательно разобрать теоретическую основу гидратации глинистых минералов.

Состав и реологические свойства буровых промывочных жидкостей существенно влияют как на устойчивость стенок скважин, сложенных глинистыми частицами, так и на процесс бурения в целом. В связи с этим, целью моей работы является точный анализ теоретической базы глинистых горных пород, изучение взаимодействия существующих буровых растворов с глинистыми частицами для предотвращения появлений технологических осложнений на основе данных Ванкорского месторождения.

1 АНАЛИЗ МЕХАНИЗМА ФОРМИРОВАНИЯ СВОЙСТВ ГОРНЫХ ПОРОД В УСЛОВИЯХ ОБРАЗОВАНИЯ СКВАЖИН

1.1 Литология Ванкорского месторождения

Основанием для данной аналитической работы послужили типовые скважины Ванкорского месторождения, где по всему геологическому разрезу присутствуют глинистые отложения.

Ванкорское месторождение — перспективное нефтегазовое месторождение в Красноярском крае России, вместе с Лодочным, Тагульским и Сузунским месторождениями входит в Ванкорский блок. Расположено на севере края, включает в себя Ванкорский (Туруханский район Красноярского края) и Северо-Ванкорский (расположен на территории Таймырского Долгано-Ненецкого района) участки.

Открыто в 1988 году игарской нефтегазоразведочной экспедицией под руководством Б.М. Могилевского. В северо-восточной части Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции в 140 км от г. Игарки и в 1400 км от Красноярска, за полярным кругом, в условиях вечной мерзлоты. Первооткрыватели месторождения — В. П. Кичигин, В. И. Мартыновский, Н. А. Третьяк, С. В. Биденко, Н. П. Кузьмин, В. А. Кринин. Для разработки, эксплуатации и обслуживания месторождения были привлечены специалисты со всей страны.

21 августа 2009 года Ванкорское нефтегазоносное месторождение было запущено в промышленную эксплуатацию. Ранее добычу на Ванкоре планировалось начать в конце 2008 года, затем запуск месторождения был отложен до третьего квартала 2009 года. В церемонии начала эксплуатации Ванкора принял участие премьер-министр России Владимир Путин.

По состоянию на 31.12.2010 суммарные запасы нефти по категориям АВС1 и С2 российской классификации на месторождении составляют 3,5 млрд баррелей (490 млн т), газа — около 74 млрд м³. В 2011 году на месторождении

было добыто 15 млн т нефти. Достижение проектной мощности — 70 тыс. т нефти в сутки (порядка 25 млн т в год) — ожидается в 2014 году.

Расчетный период эксплуатации месторождения — 35 лет. Проектная мощность трубопровода составляет около 30 миллионов тонн в год, по состоянию на август 2009 года выручка от проекта — 80 миллиардов долларов.

С точки зрения технического освоения по состоянию на август 2009 года согласно данным специалистов «Ванкорнефти» на месторождении было пробурено 88 скважин, 44 из них – эксплуатационные. По состоянию на август 2009 года нефтяники Ванкора добывали 18 тысяч тонн нефти в сутки. Добыча нефти на 2012 год ведется на уровне 18 миллионов тонн против 15 миллионов тонн в 2011 году. Рост добычи будет обеспечен бурением новых скважин с применением передовых методов и технологий разработки. Нефть поступает в нефтепровод «Ванкор-Пурпе» и затем в систему «Транснефти».

Всего на месторождении пробурено 425 эксплуатационных скважин, из которых 307 – горизонтальные. Поставки нефти с месторождения планируется осуществлять на Дальний Восток страны через Восточный нефтепровод. Во второй половине 2009 года был введен в тестовую эксплуатацию 556-километровый нефтепровод Ванкор-Пурпе диаметром 820 мм, связывающий месторождение с магистральным нефтепроводом «Транснефти» [2].

Тип коллектора горизонтальной типовой скважины Ванкорского месторождения представлен переслаиванием песчаников, алевролитов и аргиллитов. Литологический разрез месторождения (таблица 1) осложнен тем, что в нем по всему стволу скважины преобладают глинистые разности пород.

Таблица 1 – Литологическая характеристика разреза скважины (по вертикали)

Индекс стандарт, подразд	Интервал вертикали		Горная порода		Стандартное описание горной породы: полное название, характерные признаки (структура текстура минеральный состав)
	от	до	краткое название	% в инт.	
1	2	3	4	5	6
Q	0	100	Супесь	25	пески, глины, супеси, суглинки с

Окончание таблицы 1

1	2	3	4	5	6
			Суглинки Пески Глины	25 25 25	галькой изверженных пород.
K ₂ tn	100	525	Пески Алевриты Глины	25 50 25	Пески серые, желтовато-серые, плотные, глинистые. Алевриты светло-серые, слюдистые. Глины темно-серые, зеленовато-серые.
K ₂ sp	525	585	Пески Алевриты Глины	10 20 70	Пески серые, желтовато-серые, плотные, глинистые. Алевриты светло-серые, слюдистые. Глины темно-серые, зеленовато-серые.
K ₂ ns	585	943	Алевриты Глины Пески	50 25 25	Алевриты серые, серо-зеленые плотные. Глины темно-серые.
K ₂ dr	943	1046	Глины Алевриты	80 20	Глины темно-серые, с зеленоватым оттенком, алевритистые. Алевриты серые, зеленовато-серые, прослоями глауконитовые.
K ₂ dl	1046	1416	Песчаники Алевролиты Аргиллиты	45 30 25	Песчаники серые, светло-серые, разномзернистые. Алевролиты и аргиллиты зеленовато-серые, кварцополешчатые.
K ₂	1416	1916	Алевролиты Песчаники Аргиллиты Угли	25 35 35 5	Алевролиты серые тонкозернистые, плотные, массивные. Песчаники серые, желтовато-серые. Аргиллиты темно-серые, тонкослоистые, плитчатые. Угли бурые

Таблица 2 – Минералогический состав глинистой фракции пород на основе рентгеноструктурного анализа по скважине

Глубина по бурению	Литологическое описание	Содержание глинистых минералов, %			
		каолинит	хлорит	гидро-слюда	смешанно-слоистые образования
1	2	3	4	5	6
285	песчаник ср-м/з алевритистый слабоглинистый слабоизвестковистый	73	12	13	2
315	песчаник м/з алевритистый слабоглинистый	76	12	9	3
465	песчаник ср-м/з алевритистый слабоглинистый	74	14	6	6

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6
520	песчаник м/з алевритовый глинистый известковый	52	20	23	5
595	песчаник м/з алевритовый слабоглинистый	65	17	13	5
640	песчаник м/з алевритовый слабоглинистый известковый	34	25	36	5
735	алевролит песчанистый глинистый	52	23	22	3
820	алевролит слабопесчанистый глинистый	26	48	25	1
975	песчаний м/з алевритовый слабоглинистый известковый	71	11	18	0
1035	песчаник алевритовый слабоглинистый известковистый	64	13	22	1
1220	песчаник м/з алевритовый слабоглинистый	74	12	13	1
1320	песчаник м/з алевритовый слабоглинистый известковистый	71	11	16	2
1480	песчаник м/з алевритистый известковистый	74	7	17	2
1570	песчаник м/з алевритовый слабоглинистый	65	17	17	1
1660	песчаник м/з алевритовый слабоглинистый	72	15	12	1
1796	алевролит песчаный известковый	32	24	42	2
1885	алевролит песчаный глинистый слабо- известковистый	67	17	15	1
1961	алевролит песчаный слабоглинистый	59	22	18	1

Окончание таблицы 2

1	2	3	4	5	6
	известковистый				

Возможные осложнения по стволу скважины при бурении и их характеристики представлены в таблицах 3 и 4.

Таблица 3 – Поглощения бурового раствора

Индекс стратиграфического подразделения	Вертикальные глубины		Максимальная интенсивность поглощения	Имеется ли потеря циркуляции	Условия возникновения
	от (верх)	до (низ)			
1	2	3	4	5	6
K _{2ns}	585	943	частичное	нет	При прохождении песчаных пластов за счет естественной фильтрации в пласт
K _{1dl}	1046	1416	частичное	нет	
K _{1jak}	1721	1806	частичное	нет	

Таблица 4-Прочие возможные осложнения

Индекс стратиграфического подразделения	Интервал		Вид осложнения	Характеристика осложнения
	от	до		
1	2	3	4	5
K _{2sp}	0	500	обвалы стенок скважины. Прихват инструмента. Кавернообразования Сужение ствола скважины	При нарушении технологии бурения ММП
K _{2dl}	905	1000	обвалы стенок скважины. Прихват инструмента. Кавернообразования	При нахождении глинистых пород, при их набухании и обваливании вследствие некачественного бурового раствора
K _{1jak}	1630	1680	Сужение ствола скважины. Прихват инструмента	В интервалах поглощений за счет образования глинистой корки

На Ванкорском месторождении используются буровые промывочные жидкости на водной или углеводородной основе. В процессе бурения частицы выбуренной породы, в составе которых присутствуют глинистые частицы, значительно изменяют свойства бурового раствора. Продуктивность скважины может снизиться в результате воздействия фильтра неверно подобранного бурового раствора на глинистые частицы, присутствующие в пласте.

1.2 Механизм формирования свойств глинистых пород в условиях уплотнения образования скважины

Устойчивость стенок скважины, представленных глинистыми отложениями, определяется физико-химическим состоянием глин, которые формируются под воздействием водной фазы бурового раствора.

Система буровой раствор – глинистая порода сопровождается высоким поглощением воды с выделением энергии, приводящей к разуплотнению глинистой породы до 50% и более, сопротивление разрушения снижается до 70%. Кроме этого, в случаях, если породы ограничены и их объемное расширение предупреждено, то развиваются внутренние напряжения набухания, достигающие значений, превышающих сопротивляемость разрушению. Такое поведение обусловлено особенностями глинистых горных пород [3-5].

Глинистая горная порода составляет основную массу осадочных горных пород(70-75%). В отличие от других горных пород, глина при контакте с водой претерпевает значительные физико-химические изменения, начинает переходить из одного физического состояния в другое, например, от твердого тела в грубые дисперсии. Поэтому бурение в глинистых породах зачастую сопровождается осложнениями и авариями. При контакте глины с небольшим количеством воды, она продолжает находиться в твердом состоянии и обладать большой прочностью; при содержании большого количества воды глины переходят в текучую консистенцию, способны растекаться и обретают свойства

вязкой жидкости. Этот факт говорит о том, что свойства глинистых пород зависят в первую очередь от их влажности. При этом глинистые горные породы рассматриваются как гетерогенная физически и химически активная система, в которой составляющие ее компоненты находятся в постоянном взаимодействии с внешней средой. Эти постоянные активные взаимодействия по своей природе приводят к таким процессам, как гидратация, дегидратация, набухание, ионный обмен и др., вызывающие изменение механических и физических свойств [6-8].

Строение, современный состав и свойства глинистых пород определяются условиями протекания литологических процессов. С помощью лабораторно-стендового и естественного формирования свойств глинистых пород установлены стадии развития осадочных пород[9]:

Первая стадия- стадия слабого уплотнения, относительно непродолжительная, соответствующая глинистому телу с пористостью 80%. Вытеснение воды из промежутков между частицами, слагающими осадок, происходит свободно до соприкосновения друг с другом глинистых частиц.

Вторая стадия- затрудненного уплотнения, пористость составляет 45%. В процессе уплотнения происходит перегруппировка зерен и более тесная их упаковка, порода теряет пластичность.

Третья стадия- уплотнение глин, пористость 35%. Происходит дальнейшее уплотнение осадка.

Четвертая стадия- стадия отвердения, образования аргиллито-подобных структур. Пористость 8-10%, твердые минералы деформируются до тех пор, пока не исчезнет пористость. При повышении температуры и давления адсорбированная вода переходит в химически связанную.

Для уплотнения глинистых пород характерна естественная влажность в пределах от 3-4% до 12-14%. В достаточно молодых осадках влажность может варьироваться до 25%. Такие глины склонны к пластическому течению при вскрытии их бурением [10,11].

С увеличением глубины залегания глины уплотняются, становятся более хрупкими и при разрушении образуют чешуйчатые угловатые обломки.

Образование микро- и макротрещин по стволу скважины может происходить при вскрытии любой разновидности пород, в особенности в хрупкопластичных. Сами по себе эти трещины не являются причиной потери устойчивости стенок скважины, но они инициируют развитие физико-механических процессов по поверхностям трещин и плоскостям скольжения, снижают сопротивляемость породы нагрузкам. Эти факторы, при определенных условиях, являются причиной возникновения осложнений при бурении.

2 МИНЕРАЛОГИЯ ГЛИН

Геологи считают, что максимальный размер глинистых частиц 2 мкм, поэтому практически все они по своим размерам относятся к коллоидам. В природе глины встречаются в виде неоднородной смеси мелкоизмельченных минералов, таких как кварц, полевой шпат, кальцит, пирит и т.д., но большую часть коллоидоактивных компонентов глин составляют один или несколько видов глинистых минералов. В идентификации и классификации глин обычный химический анализ играет лишь вспомогательную роль. Глинистые минералы имеют кристаллическое строение; атомная структура их кристаллов является самым важным фактором, определяющим их свойства.

Идентификацию и классификацию глин осуществляют главным образом путем анализа рентгенограмм и адсорбционных спектров, а также посредством дифференциального термического анализа. Большинство глин по своему строению напоминает слюду. Чешуйки глин состоят из мельчайших кристаллических пластинок, образующих пакет, в котором базальные (основные) поверхности параллельны.

2.1 Особенности структуры глинистых минералов

Структурный слой глинистых минералов может состоять из двух- одной тетраэдрической и одной октаэдрической (минералы групп каолинита), из трех- двух тетраэдрических и одной октаэдрической (минералы групп гидрослюды), из четырех-двух тетраэдрических и двух октаэдрических (минералы групп хлорита) сеток [12].

В соответствии с этим, для структурных слоев приняты обозначения 1:1, 2:1, 2:1:1, показывающие соотношение октаэдрических сеток к тетраэдрическим в одном слое. Кроме того, в природе широко распространены смешанослойные глины, которые образовались в результате неупорядоченного чередования структурных слоев нескольких видов минералов.

Отличительной чертой глинистых минералов является широко развитый изоморфизм, с которым связан ряд важнейших особенностей их состава, строения и энергетического состояния. Замещение катионов приводит к нарушению электронейтральности кристаллической структуры, к появлению у структуры избыточного отрицательного заряда [13].

Возникающий при изоморфизме дефицит положительных зарядов, в структуре глин, компенсируется катионами: натрия, калия, кальция, магния и др, которые фиксируются на внешних гранях кристаллической решетки. С вхождением катионов в межслоевой комплекс повышается прочность структуры минерала за счет появления ионно-электростатических сил между катионом и отрицательно заряженными поверхностями структурных слоев. В то же время гидратируемость катионов-компенсаторов приводит к увеличению гидрофильности как внутренних, так и внешних базальных поверхностей минерала, что значительно сказывается на физико-химических свойствах всего минерала.

С особенностью кристаллохимического строения глинистых минералов связаны такие свойства, как удельная поверхность, емкость ионного обмена, поглотительная способность и так далее.

Значение удельной поверхности глинистых минералов изменяется в очень широких пределах. У минералов типа каолинит «жесткая» кристаллическая структура, не обладающая внутрикристаллическим набуханием. Удельная поверхность его 3-15 м² на 1 г сухого минерала, а более дисперсные минералы, такие как хлорит и гидрослюда- в несколько раз больше [14].

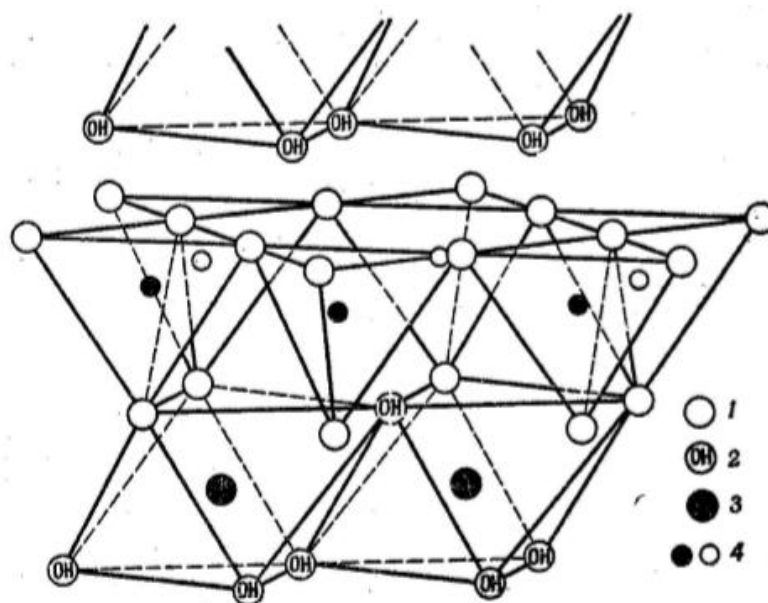
Плотность глинистых минералов, таких как гидрослюда и смешанослойные глины, варьируется в значительных пределах из-за изоморфных замещений. Так же плотность глинистых минералов изменяется в зависимости от степени их гидратации. Так плотность гидрослюды может изменяться от 2,6 до 3,1 г/см³.

Наличие у глинистых минералов слабых молекулярных и водородных связей в кристаллической решетке обуславливает низкую твердость, не превышающую 3 по шкале Мооса [15].

2.2 Описание основных глинистых минералов Ванкорского месторождения

1. Каолинит

Химический состав: $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$; содержит 39,5% Al_2O_3 , 46,5% SiO_2 и 14% H_2O .



1 – атом кислорода, 2 – гидроксилы, 3 – атомы алюминия, 4 – атомы кремния

Рисунок 1 – Схема кристаллической решетки каолинита (по Грюнеру)

Каолинит – основной компонент многих глин. Образуется при каолинизации (выветривании и гидротермальном изменении полевошпатовых пород). Каолинит представляет собой двухслойную глину.

Отдельные чешуйки каолинита бесцветны, сплошные массы белые. Блеск чешуек перламутровый, сплошных скоплений – матовый. Спайность весьма совершенная. Твёрдость по шкале Мооса 2,5 –

3, плотность 2,58 - 2,63 г/см³, жирный на ощупь. Образует землистые массы, в которых при больших увеличениях и, особенно под электронным микроскопом обнаруживаются мелкие шестигранные кристаллы. При нагревании до 500 – 600°C каолинит теряет воду, а при 1000 – 1200°C разлагается с выделением тепла, превращаясь вначале в силлиманит или кианит, а затем в муллит. Выделяющаяся при этом вода имеет важную роль в гидротермальных процессах.

Один тетраэдрический подслой связан с октаэдрическим обычным способом так, что гидроксилы на поверхности октаэдрического подслоя располагаются против атомов кислорода на поверхности тетраэдрического подслоя следующего слоя. В связи с тем, что молекулы воды и катионы не могут проникать в межпакетное пространство, каолинит трудно диспергируется, имеет малую емкость обмена $3 \cdot 10^{-3} \dots 15 \cdot 10^{-3}$ моль/100 г, приходящуюся на внешние механически разорванные грани (разрыв связей Si–O–Si, OH–Al–OH), и очень слабо набухает. Изоморфные замещения незначительны или вообще отсутствуют, а на основных поверхностях адсорбируется очень мало катионов либо такой адсорбции вообще не происходит. Неудивительно поэтому, что большинство каолинитов встречается в виде крупных, хорошо упорядоченных кристаллов, которые нелегко диспергировать в воде в виде мелких частиц. Ширина этих кристаллов изменяется от 0,3 до 4 мкм, а толщина — от 0,05 до 2 мкм[16].

2. Хлориты

Хлориты – семейство распространённых породообразующих минералов подкласса слоистых силикатов, главным образом основные силикаты и алюмосиликаты Mg и Fe с общей формулой $(Mg, Fe)_3[Al, Si)_4O_{10}(OH)_2] \cdot 3(Mg, Fe)(OH)_2$. Mg может частично или полностью замещаться Fe^{3+} и Fe^{2+} , отчасти также Mn^{2+} , Cr, Ni, Ti, V, Cu, Zn, Li. Кристаллическая структура хлоритов представляет собой чередование трёхслойных пакетов (пачек) и промежуточных гидроксидных слоев. Каждый пакет включает 2 плоские сетки из сцепленных $[SiO_4]$ - и $[AlO_4]$ -тетраэдров и разделяющий их

слои октаэдров $Mg(O, OH)_6$ или $Al(O, OH)_6$. Промежуточные слои построены из октаэдров $(Mg, Fe^{2+})(OH)_6$ (бруситовый слой) или $Al(OH)_6$ (гиббситовый слой). Симметрия хлоритов обычно соответствует моноклинной сингонии. В силу особенностей структуры хлоритов, они часто образуют смешанослойные минералы типа тальк – хлорит, хлорит – вермикулит(корренсит), хлорит – монтмориллонит (тосудит), хлорит – серпентин и др. По соотношению Fe^{3+} и Fe^{2+} различают ортохлориты (неокисленные; содержат менее 4% Fe_2O_3) и лептохлориты (богатые Fe_2O_3). Номенклатура их базируется на железистости хлоритов и числе атомов Al в тетраэдрах (на формульную единицу), отчасти также на различиях в степени заселённости катионами октаэдрического слоя. Так, например, по железистости все хлориты подразделяются на магнезиальные (до 25%), магнезиально-железистые (25-75%) и железистые (свыше 75%).

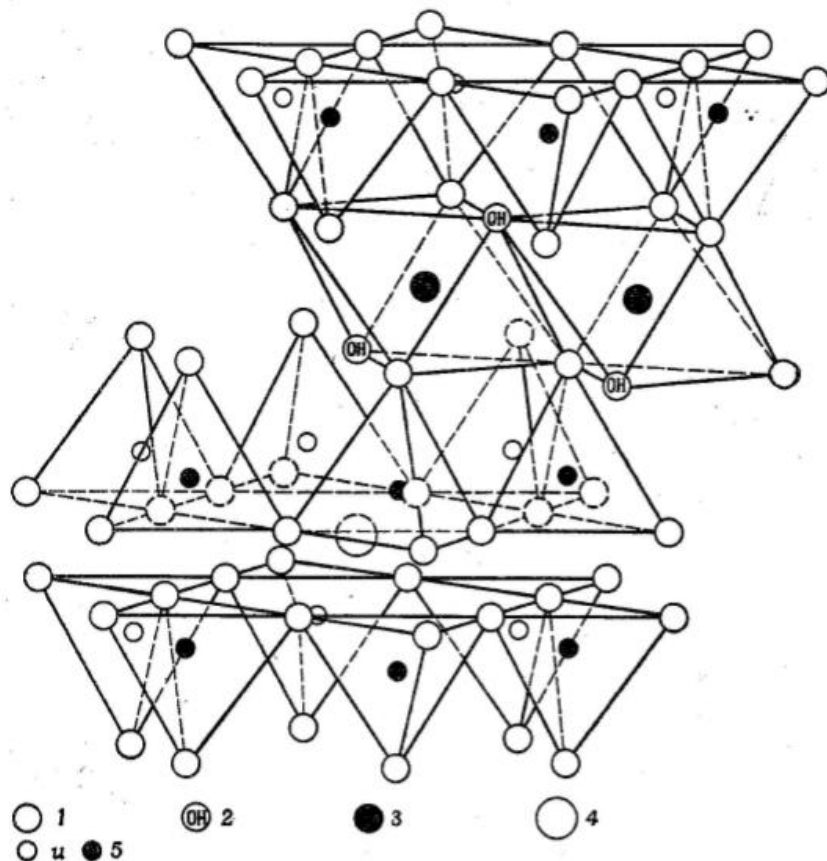
Хлориты характеризуются слюдоподобным обликом кристаллов (пластинчатых, таблитчатых, бочонковидных), совершенной спайностью в одном направлении (по базису), низкой твердостью (1,5-2,5). Листочки хлоритов, в отличие от слюд, гибки, но не упруги. Цвет хлоритов обычно зелёный или красный различных оттенков. Блеск стеклянный, на плоскостях спайности – до перламутрового; иногда тусклый. Плотность хлоритов 2600-3300 кг/м³.

Хлориты представляют собой группу глинистых минералов, для которых характерна структура, состоящая из перемежающихся слоев брусита и пиррофиллита с тремя подслоями. В слое брусита часть ионов Mg^{2+} замещена Al^{3+} , в результате чего возникает положительный заряд, который уравнивается отрицательным зарядом на слое, состоящем из трех подслоев; поэтому результирующий заряд очень мал. Отрицательный заряд возникает в результате замещения Si^{4+} в тетраэдрическом подслое на Al^{3+} .

деградированных хлоритах часть бруситного слоя удалена, в результате чего становятся возможными частичные межслоевая гидратация и разбухание решетки. Хлориты в природе встречаются как в макро, так и в микрокристаллической форме. В последнем случае они всегда находятся в смеси с другими минералами, что значительно затрудняет определение размера и формы их частиц [17].

3. Гидролюда

Гидролюда - группа слюдо- или хлоритоподобных минералов, которые отличаются тем, что в их составе участвует меньшее количество связующих межслоевых катионов, но зато в существенных количествах присутствуют связанные молекулы H_2O , довольно легко удаляющиеся при нагревании. Несмотря на внешние черты сходства и общность генезиса и нахождения в составе глин с представителями группы каолинита, эти минералы значительно отличаются от них по кристаллическому строению и некоторым совершенно особым физическим свойствам. Отличительной особенностью по сравнению с минералами группы каолинита здесь является то, что гиббситовый или бруситовый слой располагается между двумя слоями кремнекислородных тетраэдров. В этом отношении гидролюда близко напоминают особенности строения минералов группы талька, слюд и других им подобных по кристаллическому строению. Для гидролюд обменными являются лишь катионы, расположенные на механически разорванных ребрах (гранях) кристаллической решетки, в связи с чем обменная емкость (емкость поглощения) гидролюд составляет всего $10 \cdot 10^{-3} \dots 40 \cdot 10^{-3}$ моль/100 г.



1 – кислород, 2 – гидроксилы, 3 – алюминий, 4 – калий, 5 – кремний
(на $\frac{1}{4}$ замешен алюминием)

Рисунок 4 – Схема кристаллической решетки гидрослюда

Большинство гидрослюдов имеют в межслоевом промежутке фиксированное количество воды, замещающей катионы, так что межслоевой промежуток по величине зазора изменяется слабо. Водонасыщаемость таких гидрослюдов ограничена. Однако прогрессирующее выветривание, сводящееся главным образом к дальнейшему гидролизу ранних продуктов этого процесса, приводит постепенно к появлению минералов с высокой способностью к набуханию. Гидратация слюдов и некоторое увеличение их объема, которое значительно меньше, чем у монтмориллонита, происходит в результате ионообменных реакций на внешних механически разорванных гранях. Удельная поверхность гидрослюдов составляет $400 \dots 500 \text{ м}^2/\text{г}$ [16-17].

4. Смешанослойные глины

Многие глинистые вещества представляют смесь глинистых минералов. Смесь может состоять из дискретных частиц глинистых минералов, при этом частицы одного из глинистых минералов не ориентированы относительно соседних частиц других глинистых минералов.

Другой тип сочетания глинистых минералов выражается в переслаивании слоистых глинистых минералов; отдельные слои каждого минерального типа имеют толщину порядка одного или нескольких алюмосиликатных слоев. Возможность существования смешанно-слоистых структур объясняется тем обстоятельством, что слои различных слоистых глинистых минералов весьма сходны друг с другом по кристаллическому строению решетки.

Иногда обнаруживают пласты, состоящие из различных глинистых минералов, образующих пакеты с одинаковыми решетками. Чаще всего встречаются переслаивающиеся отложения иллита и каолинита, а также хлорита и вермикулита. Обычно последовательность в расположении этих пород отсутствует, но иногда одна и та же последовательность регулярно повторяется. Обычно смешанослойные глины диспергируются в воде легче, чем отдельные минералы, особенно это относится к случаю, когда одним из компонентов являются глинистые частицы с разбухающей решеткой [16,17].

3 ИОННЫЙ ОБМЕН ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

3.1 Способность глин к ионному обмену

Глинистые минералы обладают свойством сорбировать некоторые анионы и катионы и превращать их в обменные, то есть в ионы, способные обмениваться на другие анионы и катионы при взаимодействии в водном растворе. Обмениваемые ионы удерживаются на наружной части структурных единиц глинистых минералов, и обменные реакции обычно не воздействуют на структуру алюмо-кремнекислородных пакетов.

Величина емкости обмена измеряется в миллиэквивалентах на 1г или чаще на 100г. Один эквивалент Na^+ выраженный через Na_2O , будет иметь общий вес 31; мг-экв на 100г равен 0,031% Na_2O . Емкость обмена будет определяться в нейтральной среде, т.е при $\text{pH} = 7$.

В глинистых материалах обычными обменными катионами являются кальций, магний, водород, калий и натрий.

Емкость катионного обмена глинистых минералов (в мг-экв на 100г):

- каолинит:3-15;
- иллит:10-40;
- хлорит:10-40;
- гидрослюда:100-150;
- смешанослойные образования:20-60

Физико-химические свойства глинистых суспензий во многом определяются протекающими в них ионнообменными и адсорбционными процессами [17].

Причины катионного обмена:

- нарушение связей их краев, что обуславливает возникновение не скомпенсированных зарядов, которые уравниваются адсорбированными катионами. По мере диспергирования глинистых частиц увеличивается емкость обмена;

- замещение внутри кристаллической решетки кремния алюминием, а алюминия – магнием или другим ионом низшей валентности. Это приводит к возникновению заряда в структурной ячейке, который и уравнивается зарядом адсорбированного обменного катиона;
- замещение водорода наружного гидроксила на соответствующий катион. Некоторые гидроксильные группы обнажаются вокруг обломанных краев при нарушении связи. Эта причина ионного обмена характерна для каолинита в связи с наличием слоев гидроксидов на одной стороне базальной плоскости спайности. Малая емкость обмена каолинита связана с жесткостью его кристаллической решетки, что не позволяет катионам (и воде) проникать внутрь последней и в межслоевое пространство[18].

Число нарушенных связей и обуславливаемая этим емкость обмена будут увеличиваться с уменьшением размеров частиц. Таким образом, нарушение решетки приведет к увеличению нарушенных связей, и поэтому можно ожидать увеличение емкости катионного обмена с уменьшением степени окристаллизованности.

В каолиновых минералах нарушение связи является главной причиной обменной способности. В гидрослюдах нарушенная связь является важной причиной обменной способности, и, если эти минералы хорошо окристаллизованы и имеют относительно низкую емкость, то нарушенная связь может быть главной причиной. Замещения внутри решетки, особенно в плохо окристаллизованных образцах иллита, хлорита могут частично объяснить их обменную способность.

Установлено, что ионная замещаемость зависит от температуры; относительные количества ионов K^+ , Ca^{2+} и H^+ , способных к замещению, уменьшаются при нагревании, а количества Ca^{2+} и Mg^{2+} увеличиваются[19].

Ф.А. Овчаренко показал, что на величину обменной способности глины влияет рН среды. Истинная причина различных значений рН суспензий глинистых минералов заключается в природе поглощения иона и наличии в

суспензии растворимых солей, причем свойства глин и поведение их в водной среде в значительной степени зависят от несовершенств и дефектов кристаллической решетки глинистых минералов. В поверхностных свойствах глинистых минералов их кристаллическая структура играет более важную роль, чем природа катионов в обменных центрах. В частности, в явлениях коагуляционного структурообразования в глинистых растворах большое значение имеют несовершенства и дефекты кристаллической структуры, наиболее важное из которых — нестехиометрическое замещение ионов в кристаллической решетке, вызывает избыток или недостаток одного из компонентов по отношению к стехиометрической форме минералов, а также неравномерное распределение зарядов на поверхности кристаллов [20].

Катионы адсорбируются на базальных поверхностях кристаллов глины, компенсируя атомные замещения в кристаллической структуре. Катионы и анионы удерживаются также у ребер кристаллов благодаря тому, что разрывы в кристаллической структуре вдоль оси расстояния между некоторой плоскостью в одном слое и аналогичной плоскостью в другом слое, и приводят к разрывам валентных связей. В водной суспензии оба вида ионов могут вступать в обменные реакции с ионами основного раствора. В соответствии с законом действия масс ионообменная реакция зависит главным образом от относительной концентрации различных ионов в каждой фазе.

Обменная способность ионов тем выше, чем больше их валентность, а в пределах ионов одной валентности она тем выше, чем больше атомный вес. По способности вхождения в поглощающий комплекс катионы можно расположить в следующий ряд: $Al^{3+} > K^+ > NH_4^+ > Na^+ > Li^+$.

С увеличением объема иона возрастает его поляризуемость, которая позволяет иону ближе подойти к электрически заряженной поверхности глины, а с увеличением радиуса иона уменьшается степень его гидратации, что способствует вхождению его в адсорбционный слой поглощающего комплекса.

Исследованиями И.Н. Антипова-Каратаева установлен ряд поглощения катионов из водных растворов: $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Ca^{2+} > Ba^{2+} > Mg^{2+} > Hg^{2+}$.

Ионный обмен относится к обменной адсорбции, так как поглощение какого-либо иона обязательно сопровождается вытеснением из адсорбента одноименно заряженного иона в эквивалентных количествах [21].

Изучение ионного обмена при использовании буровых промывочных жидкостей на практике имеет большое значение. Определение влияния обменных ионов на вязкость, тиксотропию, стабильность и другие свойства. Так, на практике для регулирования pH, снижения растворимости ионов-коагуляторов, изменения гидрофильности, глинистых частиц и т.д. применяют соли Na_2CO_3 фосфаты, $CaCl_2$ и др.

Как уже отмечалось, катионы адсорбируются на базальных поверхностях кристаллов глины, компенсируя атомные замещения в кристаллической структуре. Катионы и анионы удерживаются также у ребер кристаллов благодаря тому, что разрывы в кристаллической структуре вдоль оси «с» приводят к разрывам валентных связей. В водной суспензии оба вида ионов могут вступать в обменные реакции с ионами основного раствора. В соответствии с законом действия масс ионообменная реакция зависит главным образом от относительной концентрации различных ионов в каждой фазе.

Если присутствуют два иона разной валентности, предпочтительнее адсорбируется ион с более высокой валентностью. Порядок предпочтительности адсорбции ионов обычно следующий:



Но этот порядок справедлив не для всех глинистых минералов, возможны и некоторые отклонения от него. Следует отметить, что очень сильно адсорбируется ион водорода, поэтому pH оказывает значительное влияние на катионообменные реакции. Общее количество адсорбированных катионов, выражаемое в миллиэквивалентах на 100г сухой глины, называется емкостью поглощения (ЕП), или обменной емкостью (ОЕ). ЕП изменяется в широком диапазоне даже для одной группы глинистых минералов. Около 80%

ЕП иллита приходится на базальные поверхности. У каолинита большая часть ЕП приходится на разорванные связи у ребер кристаллов. ЕП и виды катионов, находящихся в обменных положениях, являются хорошими показателями коллоидной активности глины. Глина с высокой ЕП, сильно набухает и образует вязкие суспензии при низких концентрациях глинистых частиц, особенно когда в обменном положении находится ион натрия. Напротив, каолинит сравнительно инертен независимо от вида обменных катионов. ЕП и виды обменных катионов можно определить в лабораторных условиях путем воздействия на глину избыточного объема подходящей соли, например ацетата аммония, который вытесняет как адсорбированные, так и находящиеся в поровой воде катионы. После этого другую пробу обрабатывают дистиллированной водой, чтобы вытеснить ионы только из поровой воды. Оба фильтрата анализируют на общие обменные катионы, а разность между содержанием иона ацетата и продукта выщелачивания водой дает значение миллиэквивалента каждого вида ионов, адсорбированных на глине. Суммарный миллиэквивалент всех видов катионов определяет ЕП. Приближенное определение в промышленных условиях ЕП (но не видов катионов) по адсорбции метиленовой сини. Можно приготовить глины с одним видом обменного катиона, воздействуя на них определенной солью и промывая их водой с целью удаления излишних ионов [22]. Анионообменная способность глин намного ниже их катионообменной способности; для минералов смектитовой группы она составляет 10–20 мэкв/100 г.

Анионообменную способность некоторых глинистых минералов определить трудно в связи с незначительным количеством анионов, принимающих участие в ионообменных реакциях.

Вместе с тем причину поглощения катионов К.К. Гедройц видит в поверхностной энергии и наличии у частиц электрического заряда. Исследования природы обменных реакций, проведенные в последние годы, показывают, что обмен ионов совершается как в диффузном и адсорбционном слоях мицелл, так и кристаллической решетке самих частиц. Механизм

катионного обмена во многом зависит от характера кристаллических решеток минералов. Частицы каолинита имеют жесткую кристаллическую решетку; доступ находящихся в растворе ионов в межпакетные пространства исключен. Базальные поверхности частиц каолинита электронейтральны. Поэтому обменные реакции у частиц каолинита протекают только по сколам кристаллической решетки. Отсюда емкость поглощения каолинита небольшая, 3-15 мг-экв на 100 г [23].

Гидрослюды имеют также жесткую кристаллическую решетку, но их базальные поверхности несут значительный отрицательный заряд, который возникает благодаря нескомпенсированности зарядов внутри кристаллической решетки при замещении Si^{4+} на Al^{3+} или Al^{3+} ионами более низкой валентности, обычно Mg^{2+} . Вследствие этого ионный обмен у гидрослюд происходит не только по сколам, но и по всей площади базальных плоскостей. Емкость поглощения гидрослюд значительно превышает емкость поглощения каолинита; величина ее составляет 10-40 мг-экв на 100 г. В обоих рассмотренных случаях обмен происходит на внешней поверхности частиц. По терминологии Г. Вигнера, это экстрамицеллярный обмен. В отличие от него может быть интрамицеллярный обмен, когда обменные ионы проникают в межпакетное пространство подвижной кристаллической решетки. Такой случай типичен для монтмориллонита [24].

Особенность действия глинистых горных пород заключается в склонности к потере их устойчивости после вскрытия. Показано, что нарушение целостности стенок скважины происходит вследствие возникновения давления со стороны глинистых горных пород. Давление со стороны глинистых горных пород обусловлено массой вышележащих слоев породы. Напряженно-деформированное состояние горных пород вблизи скважины в значительной степени изменяется вследствие физико-химического воздействия на них бурового раствора [23-25].

3.2 Положение обмениваемых катионов

В глинистых минералах, где катионный обмен определяется нарушенными связями, обмениваемые катионы удерживаются вокруг краев чешуек и удлиненных частиц. Если же обмен осуществляется благодаря замещениям в решетке, катионы размещаются главным образом на поверхности базальной плоскости. Так, в каолините катионы размещены по краям. В случае иллита, хлорита- большинство катионов находится на краях и лишь небольшая часть- на спайной поверхности.

В глинисто-водных системах, в которых количество воды значительно больше, чем необходимо для пластического состояния, обмениваемые катионы могут находиться на больших расстояниях от поверхности глинистого минерала и отделяться от нее молекулами воды. Положение обмениваемых катионов относительно поверхности глинистого минерала для данной системы не одинаково; не будет одинаковым даже относительное положение катионов одного и того же типа. Некоторые катионы будут ближе к поверхности глинистого минерала, чем другие. Тщательные исследования ионизации обмениваемых катионов, произведенные Маршалом [26], внесли ясность в эту проблему. Ионизирована, вероятно, только часть адсорбированных катионов, и процент ионизации зависит от особенностей глинистого минерала, природы катионов, количества воды (концентрации в системе глина-вода), относительной концентрации катионов, природы адсорбированных анионов.

3.3 Скорость обменных реакций

Скорость катионного обмена зависит от характера глинистого минерала, концентрации катионов, природы и концентрации анионов. В общем, реакция для каолинита протекает мгновенно. Она более медленна и требует большего времени (возможно нескольких часов) для своего полного завершения у иллитов. В связи с тем, что обмен на краях частичек у каолинита идет быстрее,

чем проникновение между слоями. В случае иллита небольшая часть обменных катионов прочно удерживается между поверхностями базальных чешуек, что замедляет реакцию.

Таблица 5 – Изменение емкости катионного обмена каолинита в зависимости от размера частиц, по Гармону и Фраулини

Размер частиц, нм	10-20	5-10	2-1	1-0,5	0,5-0,25	0,25-0,1	0,1-0,05
Емкость катионного обмена, мг-экв на 100г	2,4	2,6	3,6	3,8	3,9	5,4	9,5

Таблица 6 – Изменение емкости катионного обмена гидрослюдов в зависимости от размера частиц, по Гриму и Брэю

Наименование	Единица измерений	Значение		
Размер частиц	нм	1-0,1	0,1-0,06	\geq -0,06
Емкость катионного обмена	мг-экв на 100г	18,5	21,6	27,5

Скорость обмена у хлоритовых глинистых минералов такая же, как у иллитов. Емкость катионного обмена каолинита и иллита увеличивается с уменьшением размеров частиц.

3.4 Отношение к температуре

Согласно Келли [27], температурный эффект катионного обмена обычно невелик. Другие исследователи нашли, что реакция обмена несколько ускоряется при повышении температуры. Согласно Келли, растворимость некоторых составных частей увеличивается с увеличением температуры. В случае неразбухающих глинистых минералов наблюдается постепенное уменьшение емкости катионного обмена с повышением температуры нагревания.

В таких минералах, как каолинит и гидрослюда, в которых емкость обмена определяется главным образом нарушенными связями, с уменьшением

размеров частиц следует ожидать увеличение емкости. В случае разбухающих минералов, где большая часть обмена приходится на поверхность базальной плоскости, изменение размеров частиц должно приводить к незначительному изменению величины емкости [28,29].

4 ПРОЦЕСС ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГЛИНИСТЫХ ГОРНЫХ ПОРОД С ВОДНОЙ СРЕДОЙ

4.1 Система глина-вода

Природа низкотемпературной воды и факторы, раскрывающие ее особенности, имеют большое значение. Они в значительной степени определяют такие свойства глинистых материалов, как пластичность, вязкость, плотность и др., обуславливающие промышленное значение глинистых минералов. Таким образом, выяснение природы низкотемпературной воды имеет большое практическое значение.

Воду, теряемую глинистыми минералами при низкой температуре, в зависимости от ее отношения к минеральным компонентам и температуре глинистых минералов можно подразделить на три типа:

- 1) Вода в порах, на поверхности и по краям отдельных частиц минералов, из которых состоит глинистый материал;
- 2) Межслоевая вода между слоями элементарной ячейки (вода, обуславливающая разбухание таких глинистых минералов, как монтмориллонит);
- 3) Вода, которая находится в трубчатых каналах между удлинёнными структурными единицами минералов [30].

Для удаления воды первого типа обычно требуется небольшая энергия, и высушивание при температуре, которая несколько выше, чем обычная комнатная, уже достаточно для ее почти полного удаления. Для полного удаления воды второго и третьего типов требуется определенное количество энергии.

4.2 Природа адсорбированной воды

Лангмюр, Терцаги, Харди и другие показали, что вода, которая удерживается непосредственно на поверхности глинистых частичек, находится

в ином физическом состоянии, чем капельножидкая вода, менее плотная и вязкая [31].

Специфические особенности, которые отличают ее от обычно воды, обуславливаются относительно более короткими расстояниями от поверхности глинистой частички порядка 3-10 молекулярных слоев воды, т.е. 8-28 ангстрем.

Возможная толщина «необычной» воды иногда значительно изменяется даже для данного глинистого минерала, и переход от необычной воды к обычной может быть быстрым или постепенным в зависимости от факторов. Возможная толщина необычной, или так называемой не жидкой, воды относительно мала на неправильных поверхностях, какими являются поверхности, окружающее края глинистых минералов.

Терцаги и многие другие при объяснении природы первоначально адсорбированной воды основывались на дипольном характере молекулы воды; последняя имеет положительные и отрицательные заряды, центры которых не совпадают. Так как поверхность глинистой частички обычно заряжена отрицательно, положительные концы молекул воды обращены в сторону глинистой поверхности, а отрицательные- от поверхности частицы. Начальный слой состоит из молекул воды, ориентированных в одном и том же направлении. Согласно этой концепции, первый слой дипольно-ориентированных молекул образует новую поверхность отрицательных зарядом, на которой может быть построен другой слой полностью ориентированных молекул воды. Этот процесс наслаивания не может продолжаться неограниченно, так как молекулы воды обладают тепловой энергией и стремятся быть в состоянии непрерывного движения [32].

В соответствии с классической концепцией коллоидальной теории движение, полученное в результате тепловой энергии, будет препятствовать правильной ориентировке. Следовательно, в каждый данный момент на определенном расстоянии от поверхности некоторые молекулы будут ориентированы под прямым углом к поверхности. В следующий момент эти молекулы сдвинутся, но их место займут другие. Степень ориентировки

молекул, расположенных на поверхности глинистого минерала, будет уменьшаться в сторону от поверхности, так как относительный эффект теплового движения становится больше [20,32,33].

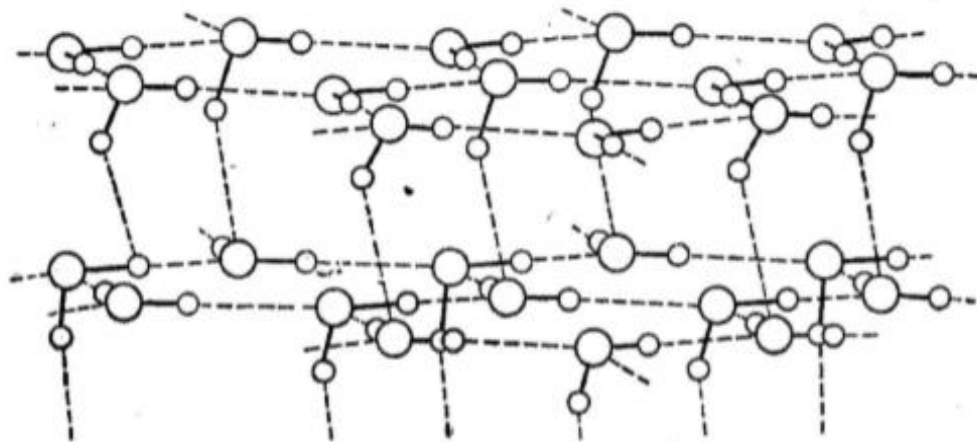


Рисунок 5 – Конфигурация адсорбированной воды, примыкающей к базальной плоскости поверхности глинистого минерала

При изучении свойств системы глина-вода становится ясно, что характер первоначально адсорбированной воды отличается от характера капельно-жидкой воды. Теория Грима о связывающем действии глины и воды в формовочных песках основана на предположении о не жидкой природе первоначально адсорбированной воды. Она объясняет многие свойства глинистых минералов. Грим показал, что пластические свойства глины легко объяснить, допустив некоторые изменения в физическом состоянии адсорбированной воды. Так, в случае смеси песок-глина-вода максимальная связывающая сила развивается тогда, когда песок и глина смочены чрезвычайно ограниченным количеством воды. При небольшом отклонении относительного количества воды в ту или другую сторону от оптимального ее содержания связь сильно уменьшается. Это может быть легко объяснено, если учесть, что максимальная связь развивается тогда, когда смесь содержит максимальное количество воды, которое сожжет создать определенную конфигурацию. Дополнительная вода будет иметь частично свойства жидкой воды. Она сильно ослабляет связь между песчинками. Подобным образом развивается оптимальная пластичность, когда к сухой глине прибавлено

определенное количество воды. Если вода добавляется маленькими порциями к сухой порошковой глине, легко определить количество воды, необходимое для увеличения пластичности. Таким образом, пластичность увеличивается, когда добавлено необходимое и достаточное количество воды, чтобы удовлетворить потребность всех поверхностей, пригодных для воды с определенной конфигурацией, плюс еще небольшое количество воды, которая будет развивать мало определенную или совсем неопределенную конфигурацию молекул воды [33-35].

4.3 Состояние и свойства глинистых пород при взаимодействии с водной средой

При формировании свойств горных пород водные растворы имеют большое значение. Вода участвует в процессах теплопереноса, массопереноса, в обогащении и выщелачивании определенными веществами горных пород.

Взаимодействие воды с глинистой породой рассматривается с позиции молекулярно-кинетической теории гидратации ионов О. Я. Самойлова [36]. Она заключается в том, что гидратацию ионов рассматривают как влияние ионов на трансляционное движение ближайших молекул воды и поляризацию более удаленных, то есть рассматривается «ближняя» и «дальняя» гидратация ионов. Эффективное связывание ионами ближайших молекул воды называется положительной гидратацией.

Способы описания механизма взаимодействия молекул воды, с поверхностью минералов множество. Некоторые авторы (В.С. Шаров, Л.И. Кульчицкий) отстаивают свои взгляды на химическом взаимодействии поверхностных минералов с водной средой. Некоторые авторы придерживаются физического механизма взаимодействия поверхности минерала с водой. Наиболее достоверным является физико-химический подход к оценке свойства связывания воды с поверхностными силами минералов (Р. Грим) [16]. Отсутствие единой точки зрения на природу взаимодействия воды с

поверхностью глинистых минералов привело к разработке классификации форм влаги:

- 1) связанная вода – обусловлена кристаллической структурой минерала (химическая связь 940 кДж/моль);
- 2) адсорбционно-связанная поверхностью (физико-химическая связь 84кДж/моль);
- 3) вода переходного состояния (от связанной к свободной) осмотически поглощенная;
- 4) свободная вода (в жидком состоянии).

Рассмотренные формы воды обусловлены энергией их связи с поверхностью и механизмом ее образования. Так, свободная вода обладает свойствами обычной жидкой воды, но она может содержать растворенные соли, газ и другие вещества. По данным Ф.Д. Овчаренко плотность связанной воды глинистых минералов несколько превосходит плотность обычной жидкой воды (1,2-2,4-3,4 г/см³).

Воздействие поверхностных сил сказывается и на поляризуемости молекул воды вблизи поверхности, т.е на величине их диэлектрической проницаемости, т.е на величине их диэлектрической проницаемости.

Основным фактором, влияющим на состояние и свойства глинистых пород, является взаимодействие ее компонентов, это и обуславливает ряд различных физико-химических явлений и процессов [12].

Как известно, изменение концентрации вещества на границе раздела фаз при поглощении молекул пара твердым телом называется адсорбцией, которая характеризуется количеством адсорбированного вещества, приходящегося либо на единицу поверхности, либо на единицу объема, либо на единицу весовой массы вещества. Глинистые породы представляют собой типичные полярные адсорбенты, которые активно взаимодействуют с растворителем-водой и водными растворами. Адсорбция ионом может происходить лишь в результате взаимодействия их с растворами, содержащими многовалентные ионы большого радиуса (анионы). В этом случае адсорбционные ионы, как правило,

становятся потенциалопределяющими для данной поверхности и за счет электрических сил способны удерживать вблизи нее некоторое количество противоионов, образуя двойной электрический слой (ДЭС).

Практически для глинистых грунтов наибольшее значение представляет катионный обмен. По величине катионно-обменной способности, измеряемой емкостью обмена, Ф.Д. Овчаренко поделил глинистые минералы на группы: 15-80 мг. экв. На 100г - гидрослюды, хлорит и др., 3-15 мг. экв., на 100г- каолинит, галлаузит и др. Емкость обмена зависит от рН среды [25].

Процесс фильтрации в глинах значительно усложнен. Тонкодисперсная мелкодисперсная среда с большой поверхностью частиц характеризуется появлением межмолекулярных сил и поверхностных явлений. С этим связаны низкая проницаемость глин.

4.4 Характер набухания и изменение прочности глинистых пород при взаимодействии с водой

Все физико-химические процессы взаимодействия глин с водой, увеличение их объема, давления обобщено в понятие «набухание глинистых пород».

Результат действия всей суммы физико-химических процессов взаимодействия глины с водой, которое проявляется в увеличении влажности, объема частиц, давления, обобщено в понятии «набухание глинистых пород». Природу набухания глинистых пород, исходя из трудов Б.В. Дерягина и др. авторов о расклинивающем давлении тонким слоем жидкости (воды), можно объяснить на основе учета термодинамических и механических свойств тонких слоев воды, содержащихся в природе.

Влияние состава глинистых пород на процесс их набухания связано, главным образом, с величиной их удельной поверхности, а также с количеством и видом обменных ионов т.е. с величинами их поверхностной и ионной активности. Чем выше удельная поверхность глин и глинистых

минералов, больше их емкость обмена и степень диссоциации обменных ионов (катионов), тем выше набухание таких пород. Следовательно, по способности глинистых минералов к набуханию их можно расположить в ряд:

Монтмориллонитовые >гидрослюдистые>каолинитовые.

При близких величинах удельной поверхности и емкости обмена набухаемость глинистых грунтов определяется валентностью обменных катионов и величиной их радиуса. Чем ниже валентность катиона и меньше его радиус при одной и той же валентности, тем менее значительно его взаимодействие с поверхностью минерала, больше диссоциация и выше осмотическое набухание глин в целом. Роль обменных катионов возрастает при набухании минералов с раздвижной кристаллической решеткой (типа монтмориллонита), обладающих внутрикристаллическим набуханием и большой емкостью обмена [37].

Повышение дисперсности глинистых пород приводит также к росту их набухания в результате увеличения удельной поверхности и емкости обмена. Этим объясняется также подобный процесс у глинистых минералов с несовершенной кристаллической структурой. Присутствие неглинистых минералов снижает величину набухания глинистых грунтов, уменьшая удельную поверхность и поверхностную ионную активность породы. На набухание глинистых пород оказывают большое влияние структурно-текстурные особенности глин: структурные связи, тип структуры, плотность и сложность ориентированности их текстуры. Нарушение природных структурных связей приводят, как правило, к увеличению набухания глинистых пород (при той же плотности образца). Свойство глин изменять свою набухаемость при нарушении ее сложения по сравнению с естественным состоянием характеризует чувствительность к набуханию, обусловленную обратимостью или, наоборот, прочностью и водостойкостью структурных связей [37,38].

Способность глинистых пород дополнительно набухать при определенных условиях проявляется не только в случае нарушения их

структурных связей, но и при взаимодействии с водой и разбавленными растворами электролитов малоувлажненных, а также сильно уплотненных пород. Чем ниже влажность потенциально набухающего грунта, тем больше проявляется процесс поглощения им влаги рост его набухания. Для глинистых пород нарушенного сложения деформации набухания пропорциональна их исходной объемной массе.

Глинистые породы слоистой текстуры обладают ярко выраженной анизотропией набухания, и наиболее отчетливо это свойство проявляется при набухании сланцеватых глин. При этом наибольшее набухание таких глин происходит по направлению, перпендикулярному их слоистости. Однако в глинах с хаотическим распределением структурных элементов набухаемость ниже, чем с ориентированным расположением частиц.

Большое значение для прогноза набухаемости глинистых пород при изменении гидрохимических условий имеет влияние состава и концентрации растворов электролитов. Роль этого фактора следует рассматривать также с точки зрения влияния раствора электролита на степень диссоциации обменных ионов вблизи поверхности твердых частиц, обеспечивающих осмотический процесс гидратации глин [39].

В общем случае увеличение концентрации раствора электролита подавляет процесс набухания глинистых пород. Однако, при замещении двух- и трехвалентных катионов глины на одновалентные катионы малого радиуса (Na^+ , Li^+) из контактирующего раствора набухание увеличивается и с ростом концентрации смеси вплоть до 0,1 н.

Отмечено влияние pH раствора на набухание глинистых пород. Причем, максимум этих величин, по данным Р.И. Злочевской и др., приходится на концентрации раствора HCl и NaOH , близкие 0,001 н, соответствующие $\text{pH}=3(\text{HCl})$ и $\text{pH}=11(\text{NaOH})$. Закономерности набухания глин в кислых, щелочных растворах достаточно низких концентраций (до 1 н) в диапазоне pH от 0,3 до 3 (HCl) и от 11 до 13,8 (NaOH) близких к таковым для нейтральных растворов (HCl) тех же концентраций, и определяются количеством активных

обменных катионов (для щелочных растворов) и анионам (для кислых растворов) практически не влияет на процесс набухания глин. При больших концентрациях растворов кислот и щелочей (>1 н) происходит разрушение алюмосиликатного ядра глинистых минералов на новые химические вещества [37].

Как следует из теории расклинивающего давления и экспериментальных данных, осмотическое набухание в глинистых породах можно ограничить или совершенно предотвратить с помощью приложения внешнего давления. Нагрузка уравнивающая набухание образца, характеризует его максимальное давление набухания при данной плотности. Относительная величина набухания глинистых пород изменяется в зависимости от давления по экспоненциальному закону, причем наиболее резкое уменьшение ее происходит при давлении до 0,2 МПа. В основном, закономерности величин набухаемости глинистых пород, находящихся под нагрузкой, зависят от тех же факторов, что и свободное набухание.

Роль температуры при набухании глинистых пород изучена недостаточно, однако Злочевская, Королев [38] считают, что повышение температуры приводит к росту набухания глинистых пород.

Таким образом, набухание - объемное изменение глинистых пород является следствием гидратации, характеризующийся термодинамическим потенциалом (давлением) влаги обусловленной совместным действием адсорбционных, осмотических и капиллярных сил. Существенное приращение объема грунта происходит на стадии, обусловленной осмотическими силами, возникающими вблизи поверхности глинистых частиц, и характерно для нарушенных (искусственных) образцов, а максимальные гидратационные напряжения, приводящие к разуплотнению и разупрочнению глин, присущи адсорбционными силами.

Многочисленные исследования характера взаимодействия воды с глинистыми породами показали, что прочность уплотненной глины при увлажнении (набухании) является однозначной функцией влажности. Образцы

глины при влажности, равной $1/20$ от (максимальной гигроскопичности), имеют наибольшую прочность. Этот факт объясняется тем, что при этой влажности происходит частичная нейтрализация отталкивающего действия одноименных поверхностных ионов, что обеспечивает наибольшую эффективность молекулярного взаимодействия частиц[39,40].

Ближайшей технологической задачей бурения является создание таких буровых промывочных сред, которые обеспечили бы повышение устойчивости стенок скважин, сложенных глинистыми сланцами, снижение гидравлических сопротивлений, повышение термостойкости и солестойкости, улучшение буримости горных пород.

5 ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИНГИБИРУЮЩИХ БУРОВЫХ РАСТВОРОВ С ГЛИНИСТОЙ ГОРНОЙ ПОРОДОЙ

Механизм ингибирования глин заключается в следующем:

- 1) на поверхности глины усиливается адсорбция ионов Ca^{2+} , K^+ , Ba^{2+} , N^{4+} и ими замещаются вакантные участки в кристалли ческой решетке породы;
- 2) при катионном обмене активируются ранее пассивные глин или поверхности глинистых частиц;
- 3) ослабляются анизотропия и анизометрия частиц в результате появления на глине замещенных экспонированных участков;
- 4) повышается заряд глинистых частиц, возникают контактная и жидкостная коагуляция глинистых частиц.

Подавить процесс набухания глин можно физико-химическими методами, именно этот процесс и называется ингибированием. Это достигается с применением в растворах электролитов (солей) в определенных концентрациях, превышающих порог коагуляции. Такие системы созданы для предупреждения аварий и осложнений, связанных с осыпями и обвалами неустойчивых глин. Этот вид осложнений при бурении вызывает наибольшие потери, которые нередко заканчиваются ликвидацией скважин, поэтому трудно переоценить роль буровых растворов в решении этой нелегкой задачи.

Успех предупреждения осыпей и обвалов глинистых пород в различных геологических условиях полностью зависит от правильного выбора типа бурового раствора, его состава и свойств.

Поведение потенциально неустойчивых глин определяется двумя основными факторами - физико-химическим и физическим. Первый фактор является основным, и его сущность заключается в характере (механизме) физико-химического взаимодействия бурового раствора и его фильтрата с разбуриваемыми глинами.

Однако полностью решить проблему ликвидации осложнений и повышения устойчивости стенок скважин при бурении в неустойчивых глинистых породах методами ингибирования пока еще не удалось. Ожидаемый эффект от применения ингибированных растворов для глинистого комплекса пород оказался недостаточным. Увлажнение глин фильтрами ингибированных растворов замедляло их гидратацию, набухание и разупрочнение, но не предупреждало в дальнейшем развитие этих процессов

5.1 Мероприятия по борьбе с неустойчивостью глинистых горных пород в процессе бурения

Значительный вклад в разработку мероприятий по борьбе с неустойчивостью глинистых горных пород, вскрываемых в процессе бурения внесли: Аветисян Н.Г., Ангелопуло О.К., Андерсон Б.А., Леонов Е.Г., из зарубежных авторов можно выделить Дж.Р. Грей, Г.С.Г. Дарли, С.Р. Тан, Martin E. Chenevert.

Особенность действия глинистых горных пород заключается в склонности к потере их устойчивости после вскрытия [41]. В работах [41,42-44] показано, что нарушение целостности стенок скважины происходит вследствие возникновения давления со стороны глинистых горных пород. Давление со стороны глинистых горных пород обусловлено массой вышележащих слоев породы. Напряженно-деформированное состояние горных пород вблизи скважины в значительной степени изменяется вследствие физико-химического воздействия на них бурового раствора [44]. Значительную роль в передаче горного давления играет влажность породы. Например, глина при влажности более 10% проявляет высокую пластичность и передает горное давление почти на полную величину. В ряде работ [45,46] выявлено, что наличие каверн в стволе скважины усиливает нарушение устойчивости существования глинистых горных пород.

Начиная с 60-х годов специалисты, занимающиеся буровыми промывочными жидкостями, установили, что большинство случаев нестабильного состояния пород связано с наличием глинистых минералов в их составе, из способности к значительному увеличению своего объема в процессе гидратации при воздействии бурового раствора.

Затем уже изучали не только влияние плотности бурового раствора на устойчивость глины, но и влияние минералогического состава глины в горных породах, процессов набухания. Данный вопрос, несмотря на его детальные и многочисленные исследования, остается недостаточно изученным.

А.И. Пеньков, изучая скорость впитывания воды глиной, выделил преимущества использования акриловых полимеров с хлористым калием. Так же, отметил значительное повышение эффективности устойчивости глинистых пород [47]. Подобные технические решения показали свою эффективность на месторождениях Западной Сибири.

О.К. Ангелопуло, В.Э. Аваков для оценки ингибирующей способности бурового раствора предложили использовать наибольшее значение фильтроотдачи, при которой значимо проявление ингибирующего эффекта[48].

Городнов В.Д. считает, что на устойчивость глинистых пород сильно влияет их влажность и величина водоотдачи бурового раствора. В слабоувлажненных глинистых породах при их смачивании возникают дополнительные напряжения, обусловленные набуханием, что способствует разупрочнению[22].

Основной функцией буровых растворов на водной основе при бурении в глинах является контроль над процессами их гидратации и набухания. В патенте 1931 года Loomis утверждал, что буровой раствор на основе хлористого кальция уменьшает набухание глин. В дальнейшем начали применять другие электролиты, широкое распространение получил силикат натрия, различные виды поверхностноактивных веществ, неэлектролитов.

В.С. Новиков утверждает в своей монографии [40] , что используя ингибированные буровые промывочные жидкости, решить проблему

предотвращения осложнений при бурении в глинистых горных породах невозможно. Применение нефтеэмульсионного раствора не позволило предотвратить осложнения и прихваты. Увеличение плотности раствора и снижение фильтрации так же не предотвратило осложнений при бурении.

Известно техническое решение, направленное на стабилизацию стенок скважины, которое основывается на применении неорганических полимеров, таких как жидкое стекло. Данные методы стабилизации разрабатывались В.Д. Городновым и В.И. Крыловым. Хотя они и получили широкое распространение, методы не всегда успешно применимы в связи с горно-технологическими условиями[22].

Выше перечисленные методы разработки буровых промывочных жидкостей не всегда эффективны. Специалисты недостаточно внимания уделяют горно-геологическим условиям при разбуривании месторождений. На сегодняшний день, ни один раствор не может быть одинаково эффективен к различным типам глин, находящимся на месторождении.

Значительное число специалистов разрабатывают растворы для конкретных нефтегазодобывающих районов страны. Но, по большей части, данные работы являются модификацией ранее найденных решений или же в них повторно используются технико-технологические решения международных сервисных компаний, разрабатываемых буровые промывочные жидкости.

Существующее множество разработок буровых растворов, используемых для анализа состояния глины, не позволяют в полной мере решать задачи проводки скважин в глинистых горных породах, полностью исключая технологических ошибок в процессе бурения.

4.5 Современные буровые растворы, предлагаемые для бурения в неустойчивых глинистых горных породах

Проблему ингибирования гидратации глин специалисты решают путем добавления в буровой раствор ингибирующих компонентов, таких как известь,

хлористый кальций, гипс, гидроокись бария, хлористый калий а так же анионоактивные поверхностно-активные вещества, содержащие ионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ . Идея создания таких буровых растворов заключается в получении дисперсных систем с регулируемой коагуляцией, фильтраты которых могли бы модифицировать глины, переводя натриевые их формы в кальциевые, или же снижать их гидрофильность к водной среде.

Гайдаров М. М. в своей работе [31] исследовал буровые растворы для проводки скважин в глинистых и солевых отложениях. Строительство скважин в сложных геологических условиях с использованием существующих буровых растворов сопряжено со следующими проблемами:

- перерасходом материалов и времени, особенно при использовании минерализованных, высокоминерализованных и углеводородных растворов;
- низкой эффективностью углеводородных растворов и сложностью управления их свойствами;
- потерей устойчивости глинистых пород в стволе скважины из-за неудовлетворительных ингибирующих свойств растворов;
- низкой эффективностью утяжеленных растворов плотностью более 2300 кг/м^3 из-за сложности управления их свойствами.

Для получения буровых растворов с различными дисперсионными средами предлагались различные конструкции гидравлических и механических диспергаторов (активаторов), однако они не обеспечили требуемого снижения материальных и временных затрат. Особенностью бурения в мощных солевых отложениях является то, что в процессе углубления скважины не наблюдается увеличения структурно-реологических показателей промывочного агента, и пополнение объема производится добавкой свежеприготовленного раствора с аналогичным составом и свойствами. Приготовление свежего высокоминерализованного раствора требует больших затрат времени и материалов. Аналогичная ситуация складывается и при использовании углеводородных растворов. В таких случаях буровики зачастую допускают

ошибку, производя пополнение объема раствора периодическими разбавлениями. Если при этом используемый буровой раствор является утяжеленным, то через определенное число разбавлений наблюдается не только выпадение барита, но и могут возникнуть серьезные осложнения из-за изменения структурно-реологических показателей и плотности. Практический опыт показывает, что повышение структурно-реологических показателей минерализованных, высокоминерализованных и углеводородных растворов в этих условиях - задача не простая, требующая высокой квалификации персонала, больших затрат времени и материалов

В последние годы разработки новых буровых растворов при бурении в глинистых горных породах предлагаются зарубежными сервисными компаниями. Советские специалисты пользуются разработками двадцатого века или повторяют разработки иностранных сервисных компаний. Это обусловлено отсутствием современного технологического оборудования и ликвидацией научно-исследовательских организаций.

Направлением, не утеревшим своей технической новизны в создании буровых промывочных жидкостях, обеспечивающим стабилизацию глинистых пород, являются гликольсодержащие буровые растворы. Специалисты утверждают, что буровой раствор, содержащий гликоли- экологически безопасен, по сравнению с растворами на нефтяной основе. Недостатками известных реагентов являются отсутствие у фильтрата бурового раствора гидрофобизирующих свойств, а так же низкий коэффициент восстановления первоначальной проницаемости коллектора. Следовательно, технико-экономические показатели при бурении снижаются, что не приемлемо для большинства буровых кампаний.

Рядом специалистов российских компаний предлагается использовать утяжеленные буровые растворы, не содержащие твердую фазу, при бурении в глинистых горных породах. Они утяжеляются при помощи солей низкомолекулярных органических кислот в виде формиата или ацетата.

Чаще всего в практике бурения не применяют специальные буровые растворы, используется модификация базовых растворов специальными добавками, способствующими некоторой стабилизации глинистых пород [48].

Применение буровых растворов на водной основе не в полной мере позволяют обеспечить устойчивость глинистых горных пород в процессе бурения. Этим осложняется выбор решений, обеспечивающий строительство скважин на высоком технико-экономическом уровне. При этом предлагается использовать буровые промывочные жидкости на углеводородной основе, либо на основе эмульсий. Использование углеводородных жидкостей как буровой раствор требует решения серьезных экологических задач, связанных с их утилизацией. Решением таких задач предлагается в качестве дисперсионной среды буровых растворов использовать экологически безопасные, нетоксичные соединения. Растворы на подобной основе называются синтетические буровые растворы на углеводородной основе.

Термин «синтетические» означает, что среда этого раствора создана искусственным синтетическим путем. Минус использования таких растворов это их высокая стоимость.

Буровые растворы, предлагаемые различными специалистами и компаниями, не описывают, для бурения в каких типах глин они предназначены. Как правило, упоминается лишь то, что крайним случаем для бурения в глинах считаются буровые растворы на углеводородной основе, на основе эмульсий и синтетические растворы. Точных рекомендаций по применяемым буровым жидкостям в тех или иных горно-геологических условиях не существует.

Современные исследования в области разработок составов и технологии применения ингибирующих типов буровых растворов направлены на предельное ограничение процессов гидратации и диспергирования глинистых пород. Данная задача может быть решена модификацией дисперсионной среды бурового раствора, модификацией поверхности глинистых минералов,

модификацией обменного комплекса глинистых пород, капсулированием пород полимерами.

4.6 Калиевый буровой раствор

Из числа известных ингибирующих растворов наиболее эффективным является калиевый раствор. Уникальность этого раствора заключается в том, что ион калия, в сравнение с другими катионами, обладает особым ингибирующим действием. Калиевые буровые растворы применяют при промывке скважин в глинистых сланцах, обеспечивая длительную устойчивость стенок скважин. Повышение устойчивости глин на стенках скважин в этом случае обусловлено образованием полупроницаемой полимерглинистой мембраны и взаимодействием иона K^+ с глиной. Входя в межплоскостные пакеты глин, ион K^+ увеличивает плотность их заряда, скрепляет слои между собой и препятствует дальнейшей гидратации и разупрочнению глинистых пород.

Во-первых, он подавляет процесс набухания глин, адсорбируясь в достаточном количестве на базальных плоскостях, и полностью нейтрализует заряд поверхности. Ион калия является практически негидратируемым катионом, за счет чего достигается надежная коагуляция плоскостей глины. Во-вторых, малый размер гидратированного катиона калия позволяет ему проникать в особые места кристаллической решетки глин и необратимо нейтрализовать отрицательный заряд поверхности глины. В результате такого химического взаимодействия происходят изменения минералогической природы глин, которые превращаются в водонечувствительный минерал – довольно хорошо окристаллизованную гидрослюда. Этот процесс практически необратим. Интенсивность такого процесса насыщения глины ионами калия зависит от концентрации данных ионов, примесей других солей, температуры и величины рН. Дешевым и доступным источником ионов калия является хлористый калий. Оптимальная концентрация этого ингибитора в растворе

колеблется от 5 до 12% и зависит от физико-химических свойств разбуриваемых глин и концентрации других солей (неизбежные примеси), которые замедляют действие ионов калия. Для эффективного ингибирования необходимо, чтобы концентрация хлорида калия не менее, чем в 3 раза превышала концентрацию других солей (NaCl, Na₂SO₄, CaSO₄). Так, если калиевый раствор готовится на морской воде (концентрация солей 3-3,5%), содержание хлористого калия в растворе должно быть 10-12%. Важным условием является величина pH, которую необходимо поддерживать на уровне 9-10. Интенсивность ингибирования возрастает с повышением температуры.

Все указанные условия выполнимы в процессе бурения, поэтому калиевые растворы широко и успешно применяются. В последние годы разработан ряд дополнительных органических ингибиторов, усиливающих действие калиевого раствора.

Это - полиакриламид низкого и высокого молекулярного веса (ИКСТАБ), сульфированный асфальт (ИКМАК) и гликоли различного строения и молекулярного веса (ИКГЛИК). Из их числа наиболее эффективно усиливают ингибирующую способность калиевого раствора гликоли за счет дальнейшего и более глубокого снижения степени гидратации глин.

4.6.1 Ингибирующий калиевый раствор на основе лигносульфонатов

В этом растворе в качестве основного реагента - регулятора свойств (водоотдачи и вязкости) – используется поликонденсированный лигносульфонатный реагент ИКЛИГ-2. Отличительная особенность этого раствора состоит в том, что реагент ИКЛИГ-2 обладает универсальным действием: умеренно разжижает раствор и снижает водоотдачу. Особенно эффективна комбинация ИКЛИГ-2 с полисахаридным реагентом ЭКОПАК. Глинистая корка раствора, содержащего лигносульфонатный реагент отличается низким напряжением сдвига, что очень важно для предупреждения затяжек и прихватов, особенно в наклонных и горизонтальных стволах. Кроме

того, этот раствор отличается повышенной термостойкостью (130-140°C) и стабильностью свойств во времени.

Состав раствора, кг/м³

Бентонит, 20 - 30

NaOH, 1 – 2 (регулятор pH)

KCl, 50

ИКЛИГ, - 2 30 – 40 (регулятор водоотдачи)

ЭКОПАК-R(SL), 3 – 5 (регулятор водоотдачи)

ИКДЕФОМ, 0,3 (пеногаситель)

ИКЛУБ, 3 – 5 (смазывающая добавка)

5.3.2 Высокоингибирующий калиевый раствор на основе гуматов (ВИКР)

Этот раствор обладает тройным ингибирующим действием.

Во-первых, хлорид калия как электролит при концентрации более 2% подавляет процессы набухания глин.

Во-вторых, ионы калия, проникая в кристаллическую решетку, меняют природу глин, делая их водонечувствительными.

В-третьих, особое ингибирующее действие в этой системе осуществляют гуматы, растворимость которых зависит от величины pH среды. Существуют критические значения pH ($pH_{кр}$), выше которых гуматы растворимы даже в минерализованном буровом растворе и активно действуют как в регулировании водоотдачи, так и структурно-механических свойств. При значениях pH ниже критического уровня, гуматы высаливаются и полностью теряют активность, раствор загустевает, водоотдача повышается. В калиевом растворе величина $pH_{кр}$ колеблется от 8,5 до 9,5, поэтому для поддержания свойств этого раствора на заданном уровне величину pH в системе регулируют на 1-1,5 единицы выше, чем $pH_{кр}$.

Процесс ингибирования глин гуматами происходит следующим образом. Фильтрат калиевого раствора, содержащий большое количество растворимых

гуматов, проникает в микротрещины глинистой породы. Процесс гидратации глин сопровождается поглощением каустической соды, и величина рН снижается до 7-7,4, что значительно ниже критического значения. В такой среде гуматы высаливаются из фильтрата (выпадают в осадок) и существенно повышают прочность сформированных ионами калия коагуляционных контактов между активными плоскостями в микротрещинах глин. В результате такого действия гуматов устойчивость глин существенно повышается.

По некоторым данным ингибирующий эффект гуматов (индекс устойчивости) составляет 60-70% от общего ингибирующего действия данной системы ВИКР.

Регулировать величину $pH_{кр}$ можно известью и КСl. С повышением концентрации этих электролитов повышается $pH_{кр}$.

Состав раствора ВИКР, кг/м³

Бентонит, 20 – 30 (структурообразователь)

NaOH, 2 - 3 (регулятор рН)

ИКГУМ, 40 (регулятор водоотдачи, разжижитель, ингибитор глин)

КСl 50

ИКЛИГ,-1 10 (разжижитель, регулятор свойств корки)

ИКДЕФОМ, 0,3 (пеногоситель)

ИКЛУБ, 3 – 5 (смазывающая добавка)

Несмотря на все достоинства применения калиевого бурового раствора, применение таких систем не дает возможности полностью избежать осыпей неустойчивых глин особенно в сложных геологических условиях.

4.7 Хлоркальциевый раствор

Хлоркальциевый раствор (ХКР) – ингибирующий кальциевый раствор, содержащий в качестве ингибирующей добавки хлорид кальция.

В. Вейс, Р. Грейвс и В. Холл разработали рецептуру хлоркальциевой промывочной жидкости и показали, что при содержании ионов кальция более

400 мг/л эта система наряду с повышенной глиноемкостью приобретает способность упрочнять глинистые породы. Хлористый кальций – хорошо растворимый реагент и чаще поставляется в буровые организации в виде раствора плотностью 1,26-1,28 г/см³, что соответствует содержанию 28-30% CaCl₂. В хлоркальциевые промывочные жидкости его вводят в количествах 0,25-1,7 %, что соответствует содержанию в фильтрате примерно от 400 до 5000 мг/л ионов кальция.

Установлено, что оптимальное содержание катионов кальция, при котором достигается ингибирование, составляет 3000-5000 мг/л. Хлоркальциевые растворы наиболее эффективны при разбурировании аргиллитов. Присутствие в фильтрате бурового раствора ионов кальция способствует значительному сокращению осыпей и обвалов при разбурировании неустойчивых аргиллитоподобных отложений.

Вследствие высокого содержания ионов кальция такие системы называют также высококальциевыми промывочными растворами (ХКР). Повышение содержания ионов кальция в фильтрате от 400 до 3500 мг/л вызывает увеличение ингибирующего и крепящего эффекта. Дальнейшее увеличение содержания ионов кальция, достигающее 5000 мг/л и более, по мнению Э. Г. Кистера, не сказывается на ингибировании и нежелательно из-за трудностей регулирования водоотдачи, реологических свойств и возрастания электропроводности.

Введение хлористого кальция в промывочную жидкость обуславливает снижение величины рН, что объясняется вытеснением ионов водорода из ионообменного комплекса глин. Хлоркальциевые промывочные жидкости с низкими значениями рН (6,0-7,0) поддаются стабилизации только лигносульфонатами. Вследствие низких значений рН замедляется и снижается катионный обмен и, следовательно, не полностью достигается основная цель применения - кальцинирование глинистых пород с приданием последним пониженной гидрофильности и способности к набуханию. Поэтому для активации ионообменных процессов величину рН ХКР стремятся

поддерживать в щелочной области (8-10 и более). Применение каустика для этих целей, как это делалось в первый период применения ХКР, нецелесообразно, так как он, реагируя с хлористым кальцием, все равно образует гидроксид кальция. Поэтому для регулирования pH ВКР применяют известь [52].

По представлениям Э. Г. Кистера, ингибирование глин хлоркальциевыми растворами следует рассматривать прежде всего как управляемый коагуляционный процесс с последующим образованием в системе увлажненной глины конденсационно-коагуляционных и кристаллизационных структур, упрочняющих структуру глины при ее увлажнении [35].

Однако несмотря на высокий ингибирующий эффект в глинах при промывке скважин хлоркальциевыми растворами водоотдача их должна быть ограничена до 6—12 мл/30 мин. Увеличение водоотдачи приводит к появлению в скважине обвалов и осыпей в глинистых сланцах вследствие объемного увлажнения массива пород.

Одним из недостатков хлоркальциевых буровых растворов является их низкая термостойкость, составляющая не более 120—125° С. При забойных температурах выше 120° С резко возрастает водоотдача и снижается кинетическая и агрегативная устойчивость системы.

4.7.1 Хромовые соли

Термостойкость не минерализованных промывочных жидкостей определяется не только типом применяемых для обработки химических реагентов-понижителей водоотдачи или вязкости и составом твердой фазы, но и в ряде случаев наличием в системе специальных добавок, которые сами по себе, т. е. без реагентов-понижителей водоотдачи или вязкости, не оказывают сколько-либо заметного влияния на вязкостные и фильтрационные свойства промывочных жидкостей. К таким добавкам в основном относятся хроматы и биохроматы натрия и калия. (Хромовые соли калия по стоимости значительно

выше, а по действию примерно аналогичны натриевым солям.) Наиболее важные химические свойства хроматов- сильная окислительная способность с восстановлением шестивалентного хрома до трехвалентного и склонность к интенсивному комплексообразованию. Окислительные свойства хроматов зависят от рН среды, наличия восстановителя и температуры. Особенно в присутствии сильных восстановителей хроматы могут окисляться в нейтральной и даже слабощелочной среде. При нагревании восстановление хроматов усиливается и проявляется даже при высоких значениях рН. Заметно ускоряется этот процесс при температуре 80°C, а при 130-150°C достигает максимума (кривая зависимости выполаживается).

При низких температурах (20-50 °С) добавки хромовых солей не способствуют разжижению или сохранению водоотдачи промывочных жидкостей во времени. Заметный эффект действия их начинается с температуры 80°C, а при более высоких температурах этот эффект усиливается.

Оптимальные добавки хромовых солей подбираются опытным путем и колеблются от сотых долей до 0,2-0,3 %. При отдельном введении хромовых солей в промывочную жидкость, стабилизированную УЩР или КССБ-1, наблюдаются снижение вязкости и сохранение водоотдачи на низком уровне на длительный период. Применение хромовых солей позволило расширить температурный предел применения таких систем от 140-150 до 200 °С и более. Недостаток таких систем – их крайне низкая солеустойчивость.

Весьма важное значение приобрели добавки хромовых солей в неминерализованные промывочные жидкости, стабилизированные акриловыми полимерами (гипан, метас, К-4, ГПАА и др.). Акриловые полимеры, благодаря углерод -углеродной связи в полимере линейного строения, обладают весьма высокой термостойкостью, превышающей в отсутствие агрессивных солей 200 °С. Однако их применение в качестве понизителей водоотдачи неминерализованных промывочных жидкостей обуславливает значительный рост вязкости последних, вплоть до неприемлемых значений.

Применение известных реагентов-понижителей вязкости, например нитролигнина, обеспечивает удовлетворительное разжижение таких систем. Однако больший эффект достигается при применении хромовых солей или оксила- продукта взаимодействия ССБ с хромовыми солями. В этом случае функция хромовых солей заключается в основном в регулировании вязкостных свойств и в меньшей мере в повышении термостойкости. Особенно значительный результат имеет место при применении хромовых солей.

При отдельной обработке хроматы применяются в виде 10 %-ных водных растворов, приготовляемых в емкостях, устанавливаемых над желобом. Следует отметить высокую токсичность хромовых солей. При попадании на кожу и слизистую оболочку они вызывают местное раздражение, иногда с образованием язв. Предельно допустимое содержание хроматов в воздухе- 0,0001 мг/л [50].

В. Д. Городновым и И. Б. Аделем [22] установлено, что добавки бихромата калия до 0,1% к растворам УЦР, КССБ обуславливают значительное снижение набухания глин. Этим, видимо, можно объяснить более положительное влияние промывочных жидкостей, содержащих хромовые соли, на устойчивость глинистых пород, слагающих стенки скважин.

5.5 Полимерные недиспергирующие буровые растворы

Это водные растворы высокомолекулярных полимеров (акрилатов, полисахаридов), структурированные малыми добавками бентонита, или без него.

Эти растворы предупреждают диспергирование разбуриваемых пород и повышение содержания твердой и глинистой фаз в растворе. Они характеризуются низким содержанием глинистой фазы, что способствует улучшению показателей бурения (повышению механической скорости проходки и проходки на долото).

Главная проблема применения полимерных недиспергирующих растворов — предотвращение обогащения их выбуренной породой. Поэтому в состав раствора вводят специальные реагенты-флокулянты селективного действия (например, гидролизованный полиакриламид — ПАА), флокулирующие кальциевую глину и грубодисперсную фракцию выбуренной породы.

Термостойкость полимерных недиспергирующих растворов зависит от применяемых полимеров. Наибольшую термостойкость (до 250 °С) имеют растворы на основе акриловых полимеров.

Полимерные растворы могут быть безглинистыми. В этом случае раствор представляет собой воду с добавкой полимера, обычно не гидролизованного ПАА, улучшающего реологические свойства воды и ее выносящую способность.

Для приготовления полимерного недиспергирующего раствора можно использовать пресный раствор, обработанный УЩР. Предварительно определяют содержание глинистой фазы, и при необходимости ее снижения раствор разбавляют водой, а затем вводят 0,5%-ный раствор ПАА.

Впервые полимерные растворы начали применяться в США в начале 60-х годов. В нашей стране полимерные буровые растворы впервые нашли применение лишь в первой половине 70-х годов. С их применением связаны работы Ахмадеева Р.С., Дедусенко Г.Д., Кистера Э.Г., Крысина Н.Н., Липкеса М.И., Скальской У.А., Нацепинской А.М., Турапова М.К., Шарипова А.У., Пенькова А.И., Хариева И.Ю., Андресона Б.А., Минхайрова К.Л. и др. В качестве полимеров использовались ГПАА, метас, гипан, реагент К-4. При необходимости в раствор добавляли ингибирующие добавки, некоторые виды отходов металлургических и химических производств.

Технологическая эффективность полимерных реагентов обусловлена целым рядом специфических характеристик, присущих только им и отличающих их от других реагентов. К этим характеристикам полимеров относят огромную молекулярную массу, конформационное и конфигурационное многообразие, определенную и вполне удовлетворительную

прочность цепи макромолекулы, а также полиэлектролитные свойства и способность к межмолекулярным взаимодействиям, т.е. поверхностную активность. Например, повсеместно применяемые неорганические реагенты имеют молекулярную массу несколько десятков условных единиц (каустическая сода – 40, кальцинированная сода – 106 и т.д.), их называют низкомолекулярными; реагенты с молекулярными массами от 500 до 5000 – олигомеры, если же вещество имеет молекулярную массу свыше 5000, его относят к полимерам (высокомолекулярным соединениям). Молекулярная масса полимеров, используемых при бурении скважин, варьирует от 10^4 до 10^7 у.е.

Многочисленными исследованиями было установлено, что полимерные растворы характеризуются псевдопластическим режимом течения, проявляющемся в том, что вязкостные свойства полимерных растворов в значительной степени зависят от скорости сдвига. Так, в диапазоне скоростей сдвига, характерном для течения в насадках долота, вязкость полимерного раствора приближается к вязкости воды. Это свойство обеспечивает снижение гидравлических сопротивлений и позволяет подводить к долоту значительно большую, по сравнению с использованием глинистого раствора, гидравлическую мощность.

Полимерные растворы с низкой вязкостью способствуют эффективному разрушению горных пород в призабойной зоне пласта в результате быстрого проникновения раствора в трещины, образующиеся при разрушении породы долотом.

В диапазоне скоростей сдвига, характерных для течения в затрубном пространстве, полимерный раствор имеет повышенную вязкость, что способствует более полному выносу выбуренной породы на поверхность и повышает устойчивость стенок скважины, за счет адсорбции полимера на породе.

Одной из причин снижения эффективности бурения является значительное превышение пластового давления в скважине над забойным т.к.,

затрудняется отделение частиц разрушенной породы от забоя. Применение же полимерных буровых растворов позволяет регулировать значение дифференциального давления и бурить при сбалансированном давлении, когда гидростатическое давление равно пластовому, или незначительно превышает его. При этом уменьшается вероятность поглощения бурового раствора и прихватов бурильной колонны.

Улучшению показателей бурения способствует смазывающая и противоизносная способность полимерных растворов за счет образования прочной адсорбционной пленки на трущихся поверхностях.

Буровые растворы, содержащие полимеры обладают ингибирующей способностью, что важно при разбуривании неустойчивых глинистых пород. Адсорбируясь на глинистых частицах, полимер препятствует их гидратации и переходу в раствор.

При вскрытии продуктивного пласта полимер частично отфильтровывается на границе скважина – пласт, образуя низко проницаемую корку (пленку) и частично проникает в приствольную зону продуктивного пласта [34]. Молекула полимера из-за отсутствия симметрии распределения электронов, является биполярной. Такие молекулы ведут себя так, если бы они были центрами положительных и отрицательных зарядов. Глинистые минералы, входящие в состав коллектора так же полярны. Если глины находятся в контакте с жидкостями, растворами, содержащими полярные вещества, то отрицательные центры на глинистых минералах притягивают положительные центры полярных веществ окружающей жидкости. Бредли показал, что полимеры, адсорбируясь на глинистых минералах, могут образовывать сложные молекулярные слои, кроме того, полимер, адсорбируемый на базальной плоскости глинистого минерала, вытесняет воду с этой поверхности. А неорганические катионы, как показал Мак-Эван, присутствующие на поверхности глинистого минерала не обязательно вытесняются адсорбцией органических молекул [5].

Таким образом, полимер, находясь в поровом пространстве и адсорбируясь на поверхности порового канала, сужает его, тем самым, снижая эффективную проницаемость, с другой стороны, адсорбируясь на глинистых минералах, входящих в состав коллектора, предотвращает их гидратацию и набухание. Применение полимерных растворов позволяет создавать малопроницаемые корки, пленки-корки, уменьшающие влагоперенос фильтрата бурового раствора в глинистые породы и тем самым, обуславливающие длительную устойчивость стенок скважины.

Недостатки полимерных растворов: низкая стойкость к действию ионов кальция и других поливалентных металлов; высокая стоимость импортных полимерных растворов (3...16 тыс. долларов за тонну) и дефицитность отечественных (потребности в полимерных реагентах удовлетворяются только на 40...50 %).

5.6 Промывочные жидкости на углеводородной основе

Буровые растворы на углеводородной основе представляют собой многокомпонентную систему, в которой дисперсионной (несущей) средой является нефть или жидкие нефтепродукты (обычно дизельное топливо), а дисперсной (взвешенной) фазой - окисленный битум, асфальт или специально обработанная глина (гидрофобизированный бентонит).

Буровые растворы на углеводородной основе не оказывают отрицательного влияния на свойства коллекторов нефти и газа, обладают смазывающей способностью: при их использовании уменьшается расход мощности на холостое вращение бурильной колонны в стволе скважины и снижается износ бурильных труб и долот. Однако стоимость приготовления таких буровых растворов довольно высока, они пожароопасны, трудно удаляются с инструмента и оборудования.

Применяют буровые растворы на углеводородной основе для повышения эффективности бурения в породах-коллекторах и сохранения их

нефтегазоотдачи на исходном уровне, а также для проводки скважин в сложных условиях при разбурировании мощных пачек набухающих глин и растворимых солей.

У эмульсионных буровых растворов дисперсионной средой является эмульсия типа «вода в нефти», а дисперсионной фазой – глина. Буровой раствор, приготовленный на основе эмульсии типа «вода в нефти», называется обращенной эмульсионной или инвертной эмульсией. Жидкая фаза такого раствора на 60...70 % состоит из нефти или нефтепродуктов, остальное - вода. Однако содержание воды в инвертной эмульсии может быть доведено до 80 % и выше, если в нее ввести специальные эмульгаторы.

Эмульсионные буровые растворы используются при бурении в глинистых отложениях и солевых толщах. Они обладают хорошими смазочными свойствами и способствуют предупреждению прихвата инструмента в скважине [42].

В работе Хуббатова А. А [43,53] рассмотрены буровые жидкости на углеводородной основе и их недостатки такие как: большой расход материалов и времени на приготовление; по углеводородным растворам вообще отсутствуют сведения о механизме влияния компонентов на их свойства, о роли компонентов, о межчастичных силах взаимодействия в жидкости и т.д. и, как следствие, отсутствует научно обоснованный метод управления технологическими показателями системы; кроме того, при использовании растворов на углеводородной основе существуют ограничения при проведении стандартных геофизических исследований в скважине; многие углеводородные растворы имеют ограничения по экологической безопасности, например такие, как пожароопасность и огромное загрязняющее воздействие на окружающую среду.

Проанализированы различные жидкости в качестве дисперсионной среды для разработки буровых растворов на спиртовой и углеводородной основе. Анализ и исследование спиртов показывают, что для применения в буровом растворе на спиртовой основе лучше использовать многоатомный спирт-

глицерин, т.к. он экологически безопасен. При растворении спиртов в воде возникают новые водородные связи между молекулами спиртов и воды. Молекулы спиртов, также как и молекулы воды ассоциированы за счет водородных связей. Водородная связь в спиртах происходит благодаря электростатическим взаимодействиям частично положительно заряженного водорода и частично отрицательно заряженного кислорода функциональной группы спирта. С целью формирования и управления свойствами буровых растворов на спиртовой основе необходимо вводить соединения с различной степенью полярности. Для получения бурового раствора на углеводородной основе и управления его свойствами, прежде всего необходимо определить каким образом осуществляется влияние межмолекулярных и межчастичных сил на изменение структурно-реологических и фильтрационных показателей раствора. Из анализа известных межмолекулярных и межчастичных взаимодействий вытекает, что для придания углеводородной жидкости тиксотропных свойств необходимо участие в межчастичных взаимодействиях электростатических сил и сил ковалентной связи за счет внесения в углеводородную жидкость полярных соединений. Управление свойствами бурового раствора на углеводородной основе определяется его составом. Проще управлять его свойствами при содержании следующих компонентов: – дисперсионная среда (с неразветвленной цепью от C10 до C15 и разветвленной цепью от C11 до C16); – структурообразователь (органогидрофильный бентонит, известь, асбест и т.д.); – регулятор структурообразующих, реологических и фильтрационных показателей раствора: вода, водные растворы полимеров, электролитов, битум (окисленный битум, битумная мастика), госсиполовая смола, сульфол и другие полярные вещества, например, из класса высокомолекулярных карбоновых кислот и их сочетания; - утяжелитель (карбонатный или баритовый); – в качестве температурного стабилизатора синтетического бурового раствора следует применять такие соли, как ацетат натрия, кальций хлористый и формиат натрия. Обоснован выбор дисперсионной среды буровых растворов на спиртовой и углеводородной

основе с учетом безопасности для обслуживающего персонала и окружающей среды, доступности сырья и его стоимости.

На основании вышесказанного были сделаны следующие выводы:

- 1) В качестве дисперсионной среды спиртовых буровых растворов в условиях повышенных температур и в неустойчивых глинистых отложениях целесообразно использовать многоатомные спирты – глицерин, триэтиленгликоль, пропиленгликоль и др. в количестве 10-60% от объема воды.
- 2) Повышение термостойкости бурового раствора на спиртовой основе достигается за счет введения в раствор солей-электролитов.
- 3) Разработаны составы буровых растворов на спиртовой основе для строительства скважин в неустойчивых глинистых отложениях в условиях повышенных температур, отличающиеся высокими ингибирующими и коагулирующими свойствами.
- 4) Разработан состав бурового раствора для заканчивания скважин на спиртовой основе, отличающийся термостойкостью и высокими значениями эффективной вязкости.
- 5) Для замедления процессов гидролиза в углеводородной системе при температуре до 150°C с целью сохранения технологических показателей раствора в стабильном состоянии необходимо вводить формиат и ацетат натрия, хлорид кальция, сульфат алюминия.
- 6) Разработаны составы углеводородных растворов для бурения скважин в условиях повышенных температур, неустойчивых глинистых отложений и вскрытия продуктивных пластов.
- 7) Результаты исследований позволяют сформулировать научные основы управления свойствами буровых растворов на спиртовой и углеводородной основе для бурения скважин в условиях повышенных температур до 150°C и в неустойчивых глинистых отложениях [54].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Состав буровых промывочных жидкостей, применяемых при бурении на Ванкорском месторождении, практически не изменился за несколько лет. Технологические осложнения, такие как прихват бурильной колонны, обвалы стенок скважины, кавернообразования на сегодняшний день имеют место быть.

В настоящее время установлено, что все системы буровых растворов способствуют в некоторой мере гидратации, набуханию и разупрочнению глинистых сланцев, что вызывает нарушение их прочности и потерю устойчивости на стенках скважины. Существующие буровые промывочные жидкости, предлагаемые различными компаниями, не описывают, для бурения в каких глинах они предназначены.

Таким образом, проанализировав теоретические основы глинистых минералов, присутствующих на Ванкорском месторождении, целью моей дальнейшей работы будет разработка буровых промывочных жидкостей для бурения скважин в глинистых горных породах Ванкорского месторождения, обеспечивающих устойчивость ствола скважины.

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.

Постановка задач для исследования и разработки буровых промывочных жидкостей на водной основе для бурения скважин в глинистых горных породах, обеспечивающих устойчивость ствола скважины:

- 1) Исследование гидратации глинистых минералов в водных растворах:
– простых солей; акриловых полимеров с различной молекулярной массой и степенью заряда; полисахаридов; полимерсолевых; силикатных.
- 2) Исследование гидратации глинистых минералов в растворах на нефтяной основе.

- 3) Исследование реологических свойств водных растворов и растворов на нефтяной основе.
- 4) Исследование фильтрационных характеристик буровых растворов на тестере проницаемости при давлениях и температурах, максимально приближенных к реальным условиям.
- 5) По физико-химическим критериям разработать состав и исследовать свойства ингибирующих растворов.
- 6) Разработка рекомендаций по приготовлению и применению разработанных буровых растворов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Индивидуальный рабочий проект Буровых Работ горизонтальной скважины Ванкорского месторождения. 2013г-77с.
2. Статья «Ванкорское нефтегазовое месторождение» [Электронный ресурс]: ред. от 16.04.2016 // Википедия. – Режим доступа https://ru.wikipedia.org/wiki/Ванкорское_нефтегазовое_месторождение
3. Горькова И.М. Теоретические основы оценки осадочных пород в инженерно-геологических целях. -М.:Наука, 1966.-136с.
4. Денисов Н.Я. Природа прочности и деформации грунтов-М.: Стройиздат, 1972.-278с.
5. Зиангиров Р.С. Объемная деформируемость глинистых грунтов.- М.:Наука, 1979.-160с.1
6. Теоретические основы инженерной геологии. Физико-химические основы. –М.: Недра, 1985.-С.283
7. Рабинович Н.Р. Критерии устойчивости стенки скважины// Нефтяное хозяйство-1988.Вып.7.-С3.1
8. Сергеев Е.М. Инженерная геология. М. :Издательство МГУ, 1982-248с.
9. Дорофеева Т.В. Тектоническая трещиноватость горных пород и условия формирования трещинных коллекторов.-Л.: Недра, 1987-222с
- 10.Реутова Н.С., Громова В.М. К вопросу изменения состояния и свойств глинистых пород при гравитационном уплотнении и выветривании/ Формирование инженерно-геологических свойств глинистых пород в процессе литогенеза-М.:1963.-С.159-160
- 11.Белов В.П. Образование каверн при бурении скважин. М.:Недра, 1970.- С.-151
- 12.Грим Р.Е. Минералогия и практическое использование глин.-М.:Мир, 1967-С.551
- 13.Сергеев Е.М., Злочевская Р.И. О понятии «глинистый материал»// Вестник МГУ, Сер. Геология.-1966-№6.С-57-61

14. Соколов В.Н. Влияние влажности на прочность структурных связей глинистых частиц// Вестник МГУ. Сер. Геология-1973.-№6.-С.21-25
15. Ханмамедов М.А. К вопросу структурной связности глин// Азерб. Нефт. хозяйство-1982. №2-С-24-28
16. Грим Р.Е. Минералогия глин/ Издательство иностранной литературы, 1956-С.-353
17. Грей Дж.Р., Дарли Г.С.Г. Состав и свойства буровых агентов /промывочных жидкостей/, М.: Недра, 1985.-С.-241
18. Э.Г. О набухании глин/Нефтяное хозяйство/№12.-1947, С.-133
19. Краткий курс учебного пособия для инженеров по буровым растворам, Волгоград 2007.-С.-185
20. Овчаренко Ф.Д., Гидрофильность глин и глинистых минералов. Киев: изд-во АН УССР, 1961.-С.-197
21. Круглицкий Н.Н. Физико-химическая механика дисперсионных минералов. Киев: Наукова Думка, 1976.-С.-235
22. Городнов В.Д. Аналитический метод оценки набухания глинистых пород. М.: Недра, 1962.-С.232
23. Трофимов В.Т. , Королев В.А., Ю.К. Васильчук- Грунтоведение. 6-е издание.-М:издат-во МГУ, 2005-1024с.
24. Шарафутдинов З.З, Шарафутдинова Р.З. Буровые и тампонажные растворы. Теория и практика. Санкт-Петербург, издательство АПФ «Профессионал» 2006.-С.700
25. Шарафутдинова Р.З. Реология буровых растворов на водной основе/Строительство нефтяных и газовых скважин/№8, 2006-С41-47.
26. Ребендер П. А. Физико-химическая механика дисперсных структур. – В кн.: Физико-химическая механика дисперсных структур. М., 1966.
27. Круглицкий Н. Н. Физико-химические основы регулирования свойств дисперсии глинистых минералов. Киев, «Наукова думка», 1968.
28. Дерягин Б. В., Кусаков М. Экспериментальное исследование сольватации поверхностей в применении к построению математической теории

- устойчивости лиофильных коллоидов. – «Изв. АН СССР, сер.хим.», 1937, № 5
- 29.Дерягин Б. В., Карасев В. В., Зорин З. М. Граничные фазы как особое агрегатное состояние жидкостей. М., Изд-во АН СССР, 1956.
- 30.Сергеев Е.М., Злочевская В.И., Алексеенко Г.П. Современные представления о механизме взаимодействия воды с глинами в процессе набухания// Труды международного симпозиума 1971, МГУ Москва, выпуск 1, С.101-117
- 31.Гайдаров М. М-Р. Исследование и разработка буровых растворов для проводки скважин в глинистых и солевых отложениях. Автореферат. Санкт-Петербург 2010.
- 32.Филиппов Е. Ф. Разработка ингибирующего бурового раствора, обеспечивающего устойчивость глинистых разрезов и достоверную интерпретацию результатов геофизических исследований скважин. Автореферат. Краснодар 2006.
- 33.Песляк Ю. А. Поведение глин при бурении и эксплуатации скважин. – «Нефтяное хозяйство», 1960, № 11.
- 34.Федякин Н. Н. О температурном расширении воды в микрокапиллярах. – «Докл. АН СССР», 1961, т 138, № 6.
- 35.Дерягин Б. В. Структурные особенности граничных слоев. – В кн.: Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции. М., 1957.
- 36.Самойлов О.Я. О гидратации ионов в водных растворах /Изв. АН СССР. Сер. Химическая-1953. Вып2. С.242-250
- 37.Злочевская Р.И. Роль связанной воды и обменных катионов в формировании водно-физических свойств глинистых грунтов// Вестник МГУ. Сер. Геология-1969-Вып.№5-С.43-65
- 38.Злочевская Р.И., Дивисилова В.И. О взаимодействии глин с растворами электролитов в процессе набухания// Связанная вода в дисперсных системах.-М.:1972-Вып.2-С.43-65

39. Ягафарова Г.Г., Нигматуллина А.Г. Оценка степени гидрофильности глин//Технология бурения нефтяных и газовых скважин.-1983.-с.55-59
40. Новиков В.С. Физико-химические критерии оценки устойчивого состояния глинистых пород и разработка растворов для предупреждения осложнений при бурении скважин : дис. ... д-ра технич. наук : 25.00.15 / Новиков Владимир Сергеевич. – Волгоград, 2001. – 298 с.
41. Войтенко В.С. Анализ причин смятия колонн при бурении скважин/В.С. Войтенко. РНТС, сер. Бурение, №6. 1972.-С16
42. Байбюк Б.В. О влиянии на механические свойства горных пород всестороннего сжатия непосредственного контакта с жидкостями, создающими давление. Исследование физико-механических свойств горных пород применительно к задачам управления горным давлением. М.:изд. АН СССР, 1982. С 58-64.
43. Хуббатов А.А. Обоснование и разработка буровых растворов на спиртовой и углеводородной основе для бурения скважин в условиях повышенных температур и в неустойчивых глинистых отложениях: дис. ... д-ра технич. наук : 25.00.15 / Хуббатов Андрей Атласович. – Москва, 2013. – 154 с.
44. Клеттер В.Ю. Совершенствование буровых растворов для строительства скважин на акватории арктического шельфа : дис. ... д-ра технич. наук : 25.00.15 / Клеттер Владимир Юрьевич.- Уфа, 2010.-170с.
45. Юсупов И.Г. Физико-геологические исследования явлений обвалообразования неустойчивых горных пород при бурении скважины и меры их предотвращения. Дисс. На соискание учен. Степ. Канд. Техн. Наук-М.: МИНХ им. Губкина, 1966-267с
46. Сеид-Рза М.К. Устойчивость стенок скважины- М. :Недра, 1981-197с
47. Пеньков А.И. Влияние полимеров на ингибирование глин./А.И. Пеньков/ Нефтяное хозяйство, №5, 1979.-21с
48. Ангелопуло О.К. Буровые растворы для осложненных условий М.:Недра, 1988-135с

49. Пименов И. Н. Совершенствование технологии управления свойствами малоглинистых полимерных буровых растворов в неустойчивых глинистых породах. Автореферат. Ухта 2012.
50. Хуббатов А. А. Обоснование и разработка буровых растворов на спиртовой и углеводородной основе для бурения скважин в условиях повышенных температур и в неустойчивых глинистых отложениях. Автореферат. Санкт-Петербург 2013.
51. Роджерс В.Ф. Состав и свойства промывочных жидкостей для бурения нефтяных скважин / пер. с англ., 3-е изд. – М.: Недра, 1967.
52. Городнов В. Д., Адель И. Б. Набухание глин в водных растворах гипана, бихромата калия, сунилы и др. реагентов. – «Нефть и газ», 1965, № 7.
53. Егорова Е.В. Разработка ингибирующего бурового раствора для бурения в глинистых отложениях: Автореферат. Астрахань 2010
- Деминская Н.Г. Разработка технологии сохранения устойчивости литифицированных глин на основе регулируемой кольматации.. Автореферат. Ухта 2008.