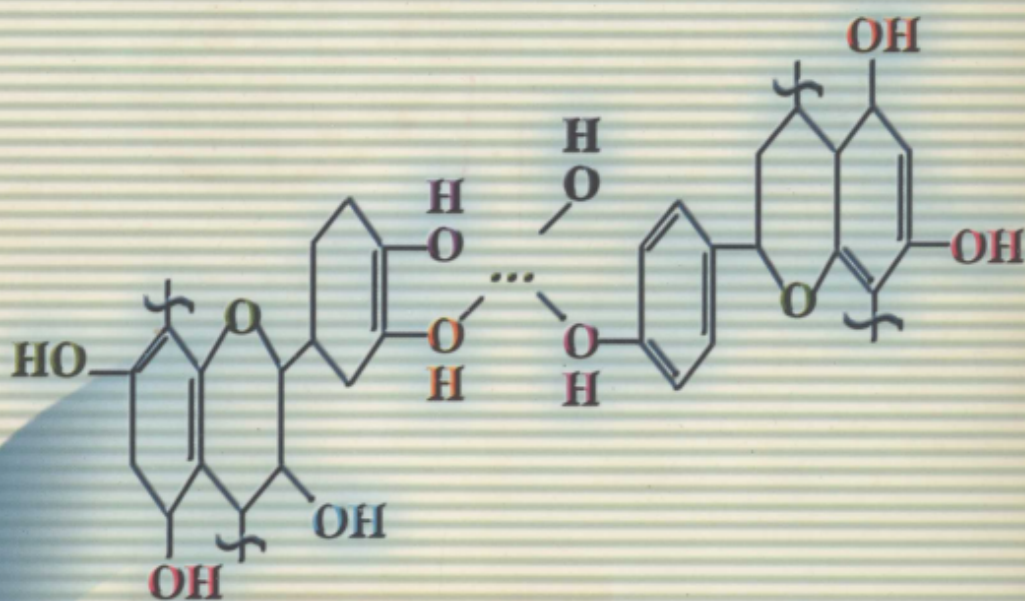


钻井液处理剂

及其作用原理

● 王平全 周世良 编著



石油工业出版社

钻井液处理剂及其作用原理

王平全 周世良 编著

石油工业出版社

内 容 提 要

本书介绍了粘土、水及粘土与水相互作用的内在联系等基本知识,着重论述了钻井液主要常用处理剂及其主要作用原理(机理);并逐一介绍了水基钻井液用各种无机处理剂、高聚物降滤失剂、稀释剂、增粘剂、抑制剂、絮凝剂、植物胶类、润滑剂、泡沫剂、消泡剂、有机盐及完井液用高聚物增粘剂、粘土稳定剂、桥接剂、无机盐等处理剂的物化性质、基本特性、化学改性的基本原理、合成方法和生产工艺及发挥效能的主要作用原理(机理)

本书可作为土壤、矿冶、隧道、建筑业、陶瓷、井壁稳定、钻井液、化工等部门的科技人员、大专院校有关专业的师生使用和参考。

图书在版编目(CIP)数据

钻井液处理剂及其作用原理/王平全,周世良编著.
北京:石油工业出版社,2003.9

ISBN 7-5021-4390-4

I. 钻…

II. ①王… ②周…

III. 钻井液—处理剂

IV. TE254

中国版本图书馆CIP数据核字(2003)第083981号

石油工业出版社出版

(100011 北京安定门外安华里二区一号楼)

河北省徐水县印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所发行

*

787×1092毫米16开本20印张512千字印1—600册

2003年9月北京第1版 2003年9月河北第1次印刷

ISBN 7-5021-4390-4/TE·3072

定价:68.00元

序

《钻井液处理剂及其作用原理》是由西南石油学院王平全博士（副教授）和中国石油化工股份有限公司南方勘探开发分公司周世良高级工程师共同编著的。本书全面地反映了国内外钻井液处理剂的使用情况和最新发展状况，系统地论述了钻井液处理剂作用原理（机理），同时还阐述了粘土矿物、水的基本结构和基本特征及粘土矿物与水相互作用的内在联系，为读者全面理解钻井液处理剂作用原理提供了清晰的思路，全书内容和整体格局在广度和深度上超出了以往零零碎碎的刊物杂志文章和课堂接受的知识，对指导生产、揭示处理剂作用规律、改进处理剂和自我完善钻井液体系及其实用技术有着十分重要的理论意义和学术价值。

本书的主要贡献是：阐述了粘土矿物、水的基本结构和基本特征及粘土矿物与水相互作用的内在联系以及处理剂与它们之间的特殊关系；表明了水基钻井液性能与处理剂之间的关系；很有层次地介绍了处理剂的物化性质、基本特性、化学改性的基本原理、合成方法和生产工艺及发挥效能的主要作用原理（机理）。

本书具有理论性强、逻辑性强、实用性强、时代性强的特点，不失为从事土壤、矿冶、隧道、建筑业、陶瓷、井壁稳定、钻井液、化工等工程科技人员和大专院校有关专业技术人员最新、最实用的一本论著。

西南石油学院 罗平亚院士

2003年8月28日

前 言

随着石油、天然气及地质勘探开发的飞速发展,现代钻井技术对钻井液提出了更高更新的要求。对钻井液的要求主要有三个方面:一是优选优配简化钻井液体系,降低钻井液成本,防止钻井过程中各种复杂问题的发生,如井塌、卡钻、井喷、井漏等,尤其是保护井壁;二是随着人们对环保意识的提高,要求钻井液无毒、无污染,保护环境,可排放;三是保护油气层,提高油气井产量。作为钻井液重要组成部分的化学处理剂,其性能的优劣将直接影响钻井液的工艺技术和使用效果,而且,化学处理剂的发展水平、研究深度和广度还代表着钻井液的发展水平。因此,要完善、发展钻井液体系及其配套技术和弄清钻井液的工艺技术及使用效果,就必须积极研制和开发新型、高效、多功能的化学处理剂,并从基础理论上研究它同钻井液相互作用的胶化实质和作用原理(机理)。为此,综合这些问题,特意编写了《钻井液处理剂及其作用原理》这本书,这是多年来从事土壤、井壁稳定、钻井液、化工、油田助剂开发、生产与应用等工程技术人员和大专院校专业技术人员翘首期盼的愿望和共识。

本书的主要目的是介绍水基钻井液用各种无机处理剂、高聚物降滤失剂、稀释剂、增粘剂、抑制剂、絮凝剂、植物胶类、润滑剂、泡沫剂、消泡剂、有机盐及完井液用高聚物增粘剂、粘土稳定剂、桥接剂、无机盐等处理剂的物化性质、基本特性、化学改性的基本原理、合成方法和生产工艺及应用范围,其中最大的优势是论述了处理剂同钻井液相互作用的胶化实质和作用原理(机理)及抗盐、抗钙(镁)、抗高温原理。

全书共14章,由王平全、周世良共同编写。其中第1章至第7章由西南石油学院王平全博士编写,包括粘土矿物、水的基本结构和基本特征及粘土矿物与水相互作用的内在联系、钻井液处理剂主要作用原理(机理)、甲酸盐处理剂、无机处理剂、高聚物类降滤失剂、高聚物类稀释剂等内容。中国石油化工股份有限公司南方勘探开发分公司周世良高级工程师结合自己的知识结构和多年来对钻井液处理剂现场应用的认识、理解,并综合吴隆杰、杨凤霞教授关于钻井液处理剂胶体化学原理的相关理论,特意介绍了增粘剂、高聚物类抑制剂、高聚物类絮凝剂、植物胶类处理剂、润滑剂、泡沫剂与消泡剂、完井液用处理剂,负责编写本书第8章至第14章内容。本书是从事土壤、井壁稳定、钻井液、化工、油田助剂开发、生产与应用等工程技术人员和大专院校专业技术人员学习的一本极有理论指导意义和学术价值的参考书。在编写过程中,难免有错误之处,还望广大读者指正,并提出宝贵意见。

中国工程院院士罗平亚教授给全书内容和实用价值提出了宝贵意见;同时,作者在全书的编写和取舍中,得到了他的精心指导和帮助,在此谨表谢意。

作 者

2003年7月

目 录

1 粘土矿物的结晶结构及基本特征	(1)
1.1 粘土矿物概念、类型及其结构化学特征	(1)
1.2 粘土矿物的微细结构及其理化特性	(4)
1.3 泥页岩分类	(6)
2 水的结构及其物化特征	(8)
3 粘土矿物与水分子的内在联系	(13)
3.1 粘土矿物电荷来源	(13)
3.2 粘土与水相互作用的活性(活化)中心	(13)
3.3 粘土与水相互作用的扩散双电层结构	(18)
4 钻井液处理剂主要作用原理(机理)	(19)
4.1 水基钻井液性能与处理剂之间的关系	(19)
4.2 处理剂研制	(19)
4.3 处理剂研究现状	(20)
4.4 分散钻井液体系常用处理剂	(20)
5 无机处理剂	(30)
5.1 膨润土改型剂和碱度控制剂	(30)
5.2 钙盐—无机絮凝剂及页岩抑制剂	(36)
5.3 氯化钠—无机絮凝剂及页岩抑制剂	(42)
5.4 钾盐—页岩抑制剂	(46)
5.5 硅酸钠—页岩抑制剂	(53)
5.6 磷酸盐—无机分散剂	(56)
5.7 重铬酸盐—高温稳定剂	(59)
5.8 H_2S 的清除剂	(60)
5.9 羟基铝—粘土稳定剂	(62)
5.10 加重剂	(68)
5.11 盐重结晶抑制剂	(70)
5.12 甲酸盐处理剂	(75)
6 高聚物类降滤失剂	(83)
6.1 腐殖酸类	(83)
6.2 纤维素类	(97)
6.3 聚丙烯腈类	(113)
6.4 聚丙烯酸盐类	(116)
6.5 树脂类	(122)
6.6 淀粉类	(131)
7 高聚物类稀释剂	(146)

7.1	木素类稀释剂	(146)
7.2	单宁、栲胶类稀释剂	(164)
8	增粘剂	(180)
8.1	生物聚合物	(180)
8.2	羟乙基纤维素	(191)
9	高聚物类抑制剂	(198)
9.1	沥青类	(198)
9.2	腐殖酸钾	(212)
10	高聚物类絮凝剂	(215)
10.1	聚丙烯酰胺	(215)
10.2	醋酸乙烯酯—顺丁烯二酸酐共聚物	(232)
11	植物胶类处理剂	(235)
11.1	瓜尔胶	(236)
11.2	田菁胶	(237)
11.3	PW 植物胶	(240)
11.4	魔芋胶	(243)
12	润滑剂	(247)
12.1	润滑剂的类型	(247)
12.2	乳状液型润滑剂	(247)
12.3	表面活性剂水溶液—润滑钻井液	(256)
12.4	润滑剂的作用原理	(257)
13	泡沫剂与消泡剂	(268)
13.1	泡沫	(268)
13.2	常用泡沫剂	(276)
13.3	消泡剂	(283)
14	完井液用处理剂	(290)
14.1	高聚物增粘剂	(290)
14.2	有机阳离子聚合物粘土稳定剂	(297)
14.3	桥接剂	(302)
14.4	无机盐类	(303)
	参考文献	(310)

1 粘土矿物的结晶结构及基本特征

1.1 粘土矿物概念、类型及其结构化学特征

粘土的本质是粘土矿物。粘土矿物是细分散的含水的层状硅酸盐和含水的非晶质硅酸盐矿物的总称。晶质含水层状硅酸盐矿物有高岭石、蒙脱石、伊利石、绿泥石等；含水非晶质硅酸盐矿物有水铝英石、胶硅铁石等。粘土矿物决定整个粘土类土或岩石的性质，它是最活泼的组分。

粘土矿物的晶体结构主要是由两个最基本结构单元组成，即硅氧四面体和铝氧八面体，并沿 X 轴方向发展。四面体的中心是四价的硅 Si^{4+} ，而 4 个二价的氧 O^{2-} 分布于四面体的 4 个顶角，四面体的 4 个面均为等边三角形（如图 1.1 (a)），有时四面体中的氧原子为氢氧原子所代替，四面体的底面落在同一平面上，以 3 个尖顶彼此连结，第 4 个尖顶均指向同一个方向，在平面上组成六角形网格状结构或链状结构（如图 1.1 (b)），成为四面体层

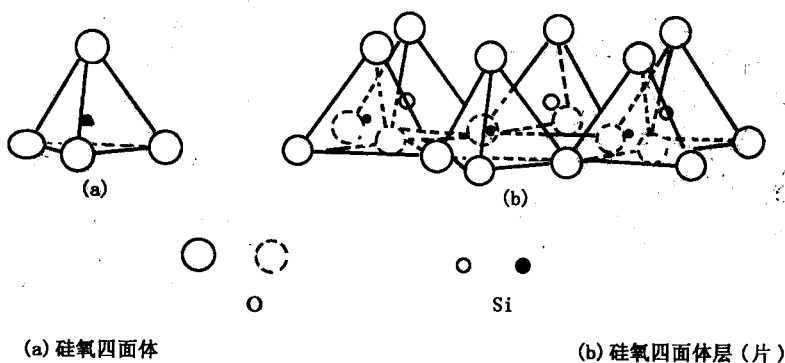


图 1.1 硅氧四面体 (a) 和硅氧四面体层（片）(b)

（片）。八面体由 6 个氧或氢氧原子以等距排列而成， Al^{3+} （或 Mg^{2+} ）居于中心（如图 1.2 (a)），八面体亦排列成层状态结构，成为八面体层（片）（如图 1.2 (b)）。

由于单位晶格的大小相近似，四面体层与八面体层很容易沿轴叠合而成为统一的结构层，此结构层称为结构单位层，简称晶层，几个结构层组成晶胞。四面体层与八面体层不同组合堆叠重复，便构成了各种粘土矿物的不同层状结构。由一个四面体层与一个八面体层

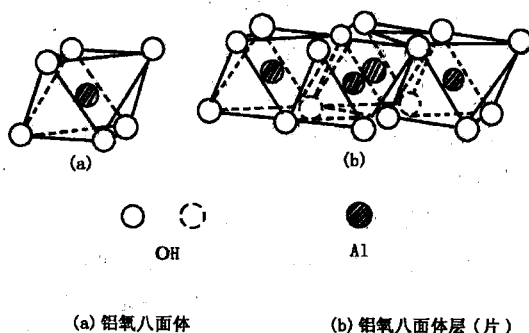


图 1.2 铝氧八面体 (a) 和铝氧八面体层（片）(b)

重复堆叠的称为 1:1 型结构单位层（如高岭石等），也称为二层型；由两个四面体层间夹一个八面体层重复堆叠的称为 2:1 型结构单位层（如蒙脱石、伊利石等），也称为三层型；在层状结构中，四面体层与八面体层间共用一个氧原子层，故四面体层与八面体层间的键力大，联结较强，但在 1:1 型或 2:1 型结构单位层间并不共用氧原子层，层间的联结较弱。

在高岭石类粘土矿物中，结构单位层间为 O 与 OH（或 OH 与 OH）相邻（如图 1.3），堆叠时，在相邻两晶层之间，除了范德华（Van der waals）力增扩的静电能外，主要为表层（羟）基及氧原子之间的氢键力，将相邻两晶层紧密地结合起来，使水不易进入晶层之间。即使有表面水合能撑开晶层，但不足以克服晶层间大的内聚力，几乎无阳离子交换（阳离子交换容量很小，其 CEC 值为 3~15mg 当量/100g 干土）和类质同象置换现象，其基本层是中性的。同时，高岭石晶体基面间距（C 轴间距或 d_{001} 值）小（约 $7.2\text{\AA}$ ），没有容纳阳离子的地方，即晶层无阳离子存在。高岭石晶体只有外表面，没有内表面，比表面积很小（一般远小于 $100\text{m}^2/\text{g}$ ），被吸附的交换性阳离子（如 Na^+ 、 Ca^{2+} 等）仅存于高岭石矿物外表面，这对晶层水合无重要影响，所以高岭石是较稳定的非膨胀性粘土矿物，层间联结强，晶格活动性小，最活跃的表面是在晶体断口、破坏的及残缺部位的边缘部分，浸水后结构单位层间的距离（C 轴间距或 d_{001} 值）不变，使高岭石膨胀性和压缩性都较小，但有较好的解理面。

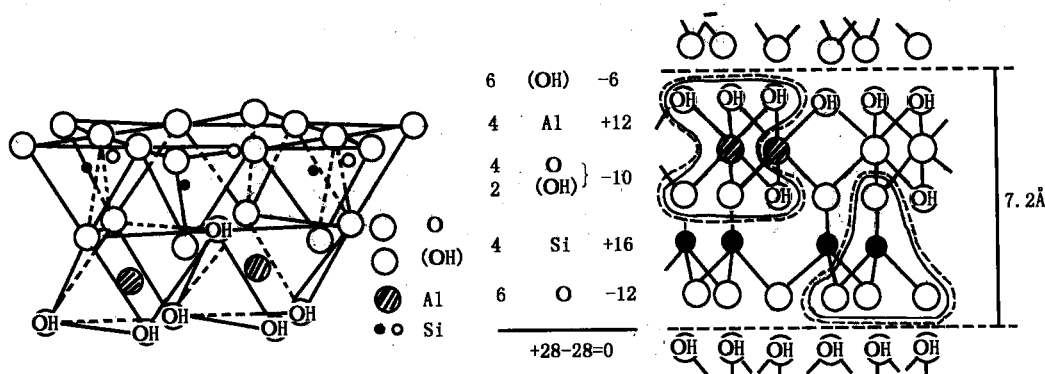


图 1.3 高岭石

蒙脱石类粘土矿物中的结构单位层间为 O 与 O（如图 1.4），相邻两晶层之间的联结力主要为范德华（Van der waals）力，层间联结极弱，易于拆开。蒙脱石既有外表面，又有内表面，比表面积大（理论值为 $800\text{m}^2/\text{g}$ 左右），其类质同象置换比较普遍，单位结构层内的阳离子（ Al^{3+} 、 Si^{4+} ）能被其他阳离子（ Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ ...）部分置换，一般发生于八面体中（高价阳离子被低价阳离子置换，如 Al^{3+} 被 Mg^{2+} 置换， Mg^{2+} 被 Na^+ 置换，有时 Al^{3+} 被 Fe^{3+} 或 Fe^{2+} 置换），也发生于四面体中（少量的 Si^{4+} 被 Al^{3+} 置换）。阳离子交换的结果，一方面是高价被低价置换后所造成的正电荷亏损，由吸附在晶体外表面和晶层间的可交换性阳离子（ Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ ...）来中和平衡，另一方面是阳离子交换后引起的电荷不均匀，八面体层内的平衡电荷（33%）大于四面体层内的平衡电荷（15%），即阳离子交换后的主要电荷在八面体上，可是它距层间阳离子远，吸引力弱，尤其是对水合阳离子更弱。因此，层间可交换性的阳离子能自由地进出，为阳离子交换提供了十分有利的条件。可见，吸附的交换性阳离子（如 Na^+ 、 Ca^{2+} 等）既存于蒙脱石晶体外表面，也充填于晶体内表面（晶层间），故蒙脱石类粘土矿物的晶格活动性极大，其晶体基面间距（C 轴间距或 d_{001} 值）

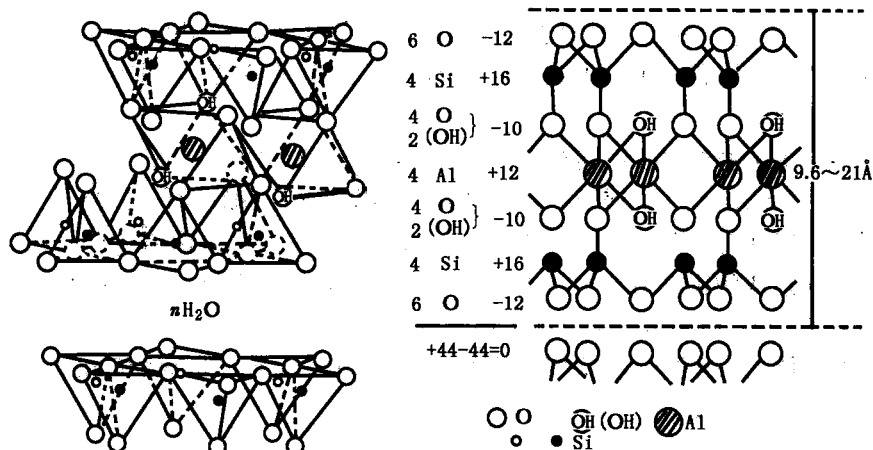


图 1.4 蒙脱石

和阳离子交换容量比高岭石大（蒙脱石类粘土矿物阳离子交换容量为 70~130mg 当量/100g 干土），层间无氢键力，仅靠范德华（Van der waals）力联系，联系弱，所以能允许交换性阳离子带着大量水分子和其他极性分子进入晶层（结构层）之间，并将其沿着 C 轴推动，表现出极强的膨胀性和极高的压缩性。蒙脱土内外表面能量具有不等价性，即表面的阳离子与一个外部表面相作用，而层间的阳离子与两个表面（内表面）相作用，结果使后者具有较多的配位数，以致使其电场应力减小及它们与其相互作用物质之间的连结减弱，因此，当蒙脱土类粘土矿物水化时，其层间阳离子的配位圈保持水分子的能力将比表面阳离子弱。

伊利石类粘土矿物与蒙脱石类粘土矿物同属于 2:1 型结构单位层，但在四面体层之间，于 O 层的六角形网眼之中央嵌有钾离子 (K^+)（如图 1.5）。伊利石阳离子交换容量比蒙脱石少，约 10~40mg 当量/100g 干粘土，其阳离子交换主要发生在 Si—O 四面体晶片内 (Si^{4+} 被 Al^{3+} 置换)，所以不平衡电荷也主要在四面体晶片内，距层间阳离子很近，当结构层中出现阳离子 K^+ 时，便被紧紧地吸附住，并恰好嵌在上下两个四面体晶片氧原子的六角

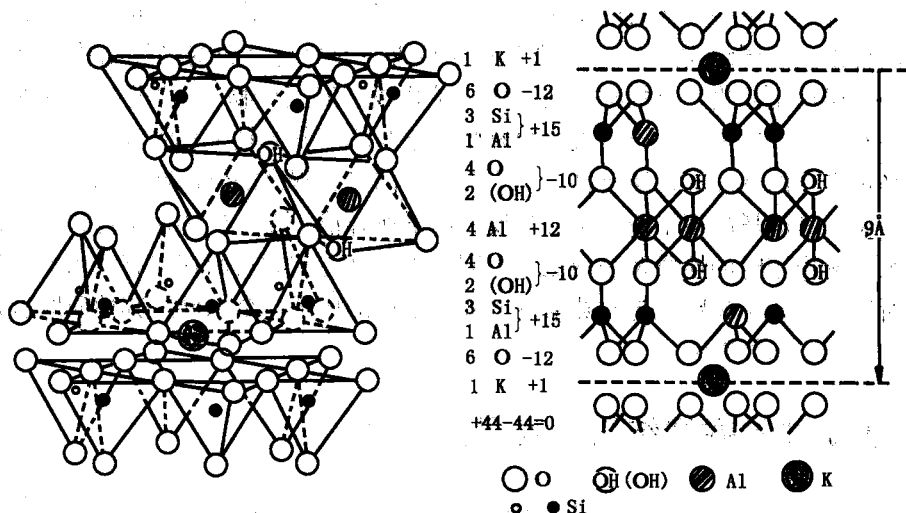


图 1.5 伊利石

形网眼中 (K^+ 离子半径约 $1.33\text{\AA}$, 两个四面体六角形网眼为 $1.34\text{\AA}$, 上下两个为 $2 \times 1.34\text{\AA}$) 形成一种强键, 致使水难以进入晶层间, 不会引起晶层的膨胀, 对水的活跃性只是在表面外部。所以, 伊利石属于非膨胀性粘土矿物, 其晶格活动、膨胀性及压缩性均介于高岭石与蒙脱石之间。

绿泥石类粘土矿物类似于伊利石结构, 即两个 $Si-O$ 四面体片夹一个八面体片, 不同之处是它多出一个氢氧镁石 (水镁石) 八面体片 (如图 1.6)。绿泥石的阳离子交换容量比蒙脱石少, 近似于伊利石。在绿泥石两个 $Si-O$ 四面体片夹一个八面体片中, 由于低价 Al^{3+} 置换高价 Si^{4+} 所造成的正电荷亏损, 由其附加在晶层间的八面体晶片中的高价阳离子 Al^{3+} 置换低价阳离子 Mg^{2+} 所赢得正电荷来平衡。可见, 绿泥石的晶层间联系力, 除了范德华引力和水镁石八面体上 OH 原子形成的氢键外, 就是阳离子交换后形成的静电力。所以, 绿泥石晶层一般不具有膨胀性。

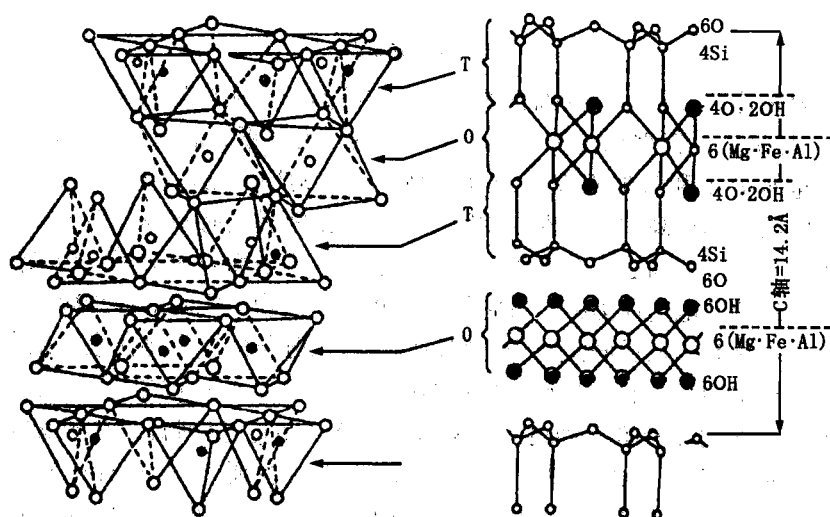


图 1.6 绿泥石

在一定条件下, 由一种形式的结构单位层, 过渡为另一种形式的结构单位层, 形成一类由两种或两种以上不同结构层, 沿 C 轴方向相间成层堆叠组合成的晶体结构, 具这类结构的矿物称为混层粘土矿物, 有的称为间层粘土矿物或“混层矿物”。这类矿物在地层中极为常见, 分为有序和无序混层粘土, 大多数是膨胀层与非膨胀层粘土相间混层。

除了平坦平行的基面外, 所有粘土矿物都有不同发育程度的侧面断口的活化表面, 微晶的角、棱部位, 其能量的不平衡由符号相反的离子所补偿。粘土矿物在结构方面的差异使它们与水及水溶液作用时的性质及表现截然不同。由于粘土矿物表面存在有对水的“活化”吸附中心, 所以在固相矿物颗粒与孔隙溶液的界面上便形成了一个水层, 其性质既有别于自由的溶液, 又不同于固相颗粒。

1.2 粘土矿物的微细结构及其理化特性

上述粘土矿物结构化学特征是最基本的理想模型, 实际上因粘土矿物晶体的缺陷带来的微细结构将影响其理化性质。粘土矿物的实际晶体结构与理想模型之间的大多数偏差与下列

几方面有关：①晶体结构中类质同像置换；②四面体和八面体晶格畸变；③四面体和八面体晶格在层中和层间相互叠置不规则。

1.2.1 粘土矿物的类质同像置换

所谓类质同像，就是矿物晶体格架中一部分阳离子被另一部分阳离子置换后，矿物的晶体结构类型保持不变，只是晶格常数、化学成分和物化性质有所改变的现象。类质同像在粘土矿物中，除了高岭石外，其他粘土矿物如伊利石簇、蒙脱石簇、绿泥石簇、混层粘土矿物等均广泛存在类质同像现象。无论是四面体晶格，还是八面体晶格均如此。粘土矿物类质同像置换的结果将导致：①异价阳离子置换后晶体结构的电荷中性被破坏和产生过剩负电荷；②矿物晶体格架中进入新的阳离子，即使这种阳离子的半径与被置换的阳离子很接近，也会引起四面体和八面体晶格几何大小的变化以及四面体阳离子位置的改变，即引起晶格常数的变化；③类质同像置换引起粘土矿物结构层过剩电荷补偿阳离子的出现，这些补偿阳离子进入结构层之间的空间，分布于晶体边棱上，从根本上影响着粘土矿物的结构特征和物理—化学性质。

1.2.2 四面体和八面体晶格畸变

1.2.2.1 八面体层阴离子晶格的畸变

层状硅酸盐的理想结构，是假设八面体顶面的一些氧原子呈六角形网格。实际上，几乎这些晶格的所有结构都变了形，并具有较为复杂的形状。二八面体粘土矿物中八面体阴离子晶格畸变的主要原因是阳离子所占据的位置不平衡。这种畸变是由八面体晶格中应力的不均匀分布造成的。该应力是由阳离子 Al^{3+} 的相同电荷相互排斥所引起的。其结果是使八面体阴离子晶格中 O—O、OH—OH 和 O—OH 键的长度发生变形：八面体的公共晶棱受到挤压力而缩短到 $2.4\sim 2.5\text{\AA}$ ，而非共同的晶棱则相反，稍许伸长至 $2.8\sim 2.9\text{\AA}$ 。个别八面体的变形引起所有八面体层结构骨架的畸变，

其表现为：①八面体顶面氧原子的规则正六角形格架被破坏，结果是理想八面体晶格 ab 面上氧原子的正六角形格架（如图 1.7 (a)）转变成实际结构为复三角形的格架（如图 1.7 (b)）；②八面体层沿 C 轴压缩，而沿 ab 轴伸展；③由于一些棱边缩短，另一些延长，充填八面体的上顶面和下底面相对于法线以相反方向旋转 $3^\circ\sim 5^\circ$ ；④类质同像也将引起八面体阴离子晶格

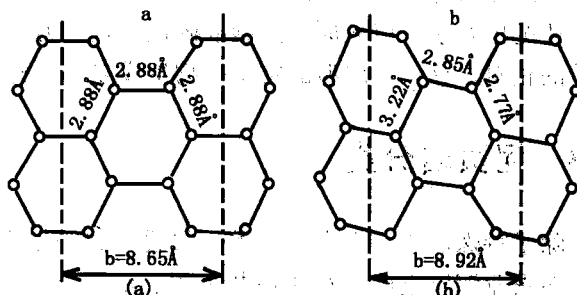


图 1.7 高岭石结构中八面体晶格氧原子顶面的复三角形格架

畸变，如类质同像引起阳离子与阴离子之间的长度改变；⑤具粗大层间阳离子 K^+ 的云母，其八面体层阴离子晶格的某些畸变，可能由于晶格的大小与四面体晶格的参数不相应，并缺少靠弯转使四面体缩短的条件之故；⑥三八面体矿物，由于所有八面体的方位都被充填，其阴离子晶格的变形较轻。

1.2.2.2 四面体晶格畸变

从大量不同程度类质同像置换的层状硅酸盐结构的实测资料看出，四面体阳离子在结构中的位置可依的 Al^{3+} 含量而改变。特别是当少量 Si_4^+ 被 Al^{3+} 置换时，四面体阳离子则从其几何中心移向四面体的底面而削弱其与顶端氧的相互联系。当四面体中有相当数量的类质同

像置换时，阳离子则移向相反方向，即向四面体的顶尖移动，说明其与基底氧的联系减弱，氧与离子补偿的联系则加强。可以预料，当八面体中类质同像置换程度很高，而四面体中的置换并不大时，则八面体和四面体共顶点上阴离子价将出现严重的不饱和。因此，四面体的阳离子可以移向这些顶点。当四面体层中类质同像置换定位时，四面体的阳离子可向四面体底面移动。这种情况与八面体负电荷仅部分被层间阳离子补偿有关。四面体负电荷的剩余部分靠八面体的阳离子补偿。在这种情况下，顶端氧靠八面体的阳离子满足了其大部分原子价，而它们与四面体阳离子的连结减弱了。当出现类质同像时，在阳离子从四面体中心迁移的同时，阳离子与氧原子间的个别距离发生了变化，四面体形状也发生畸变。阳离子从几何中心的迁移和原子间距离的改变导致四面体形状的畸变，即具类质同像置换阳离子的四面体与规则的相比较，可被拉长或缩短。四面体的畸变是通过某一棱边靠其余棱边缩短而拉长的途径造成的。

1.2.3 四面体和八面体晶格在层中和层间相互叠置不规则

粘土矿物的重要特性是存在层内和相邻层内四面体与八面体晶格相互不同接合的可能性。层与晶格相互叠置、彼此相似的多样性受以下因素控制：①相邻晶格与层的表面上，原子的对称排列，可能有好几种相互接合的方式，而其能量差别则很小；②相邻层沿层理面相互作用的能量不高。1:1型矿物如高岭石类结构中的八面体晶格可有两个互相相反的方位，而其中的每一个方位可能有三种四面体晶格的连结方式，这样，在1:1型矿物的同一层内，晶格的相互位移类型可能有六种，而且位移具有有序和无序的特性，有序位移的存在，使结构单一，而且在结晶学方面是完善的；无序位移的存在，导致均一性和结构完善程度的破坏，制约了其由三斜晶系（完整的高岭石）向假单斜晶系（非完整的高岭石）的过渡。2:1型粘土矿物，层位的各种叠置类型不太显著，因为它们按邻层的Si—O晶格和ab面上的投影一致的方式连结，这种能量不利的晶格位置是由补偿阳离子决定的，后者在层间空间中的八面体配位要求一层氧原子晶胞准确地叠置在另一层的氧晶胞上，因此，层间阳离子阻碍了层位的相对位移。三层型的粘土矿物生成多种变种的可能性大大低于二层型的结构。

1.3 泥页岩分类

除了特殊需要，将高岭石类、蒙脱石类等粘土矿物制备成某一特殊性能的单离子矿物外，在农业深层土壤、石油钻井工程、油藏工程、建筑业等，涉及的粘土矿物主要是泥页岩，可见，泥页岩在实际工程应用中具有显赫的地位。泥页岩是从粘土到板岩的一大类海相或湖相沉积岩的总称，由粘土矿物和非粘土矿物组成。不同地区、不同层位的泥页岩组成差别很大，泥页岩的微观结构（微裂隙及层理发育情况、粘土矿物外形结构、胶结状态等）也是非常复杂的。不同的泥页岩类型，带来的特殊作用不同，所引起的实际工程问题也就不同。人们在实际工程应用中所碰到的泥页岩有以下六大类：

第一类泥页岩包括那些蒙脱石含量高、伊利石的含量也较高的很软的泥页岩，其膨胀和分散的趋势相当强。

第二类泥页岩包括其他的软泥岩，其总的粘土含量和第一类泥页岩相当。但在此类泥页岩中，有些蒙脱土已经历了自然阳离子交换过程，钾离子取代了较弱的阳离子，形成了伊利石和间层粘土矿物。这类泥页岩的膨胀和分散的趋势比第一类泥页岩稍弱些。

第三类泥页岩主要指坍塌性的中硬页岩。由于存在自然阳离子交换过程，

这类页岩中伊利石和间层粘土矿物含量比较高。至于其中的蒙脱石含量部分，除了与间层粘土矿物伴生的那部分外，实际上已不复存在。这类页岩中有时存在微裂缝。

第四类泥页岩为易于崩塌的硬页岩。粘土部分仅占页岩的 20%~40%，而伊利石和绿泥石又占粘土成分的绝大部分。除粘土外，其余部分是由石英和长石组成的惰性基岩，其粘土部分会发生有限的膨胀和分散。有时所产生的高膨胀压差，会使页岩发生崩落和坍塌。

第五类泥页岩包括极硬的脆性页岩，其中存在有大量的微裂缝。这类页岩中，伊利石、高岭石和绿泥石的含量较高。其膨胀和分散的趋势受到限制，但在遇到流体侵入时，会沿微裂缝发生膨胀和分散。

第六类页岩指的是如煤岩这类特殊性的破碎性页岩，粘土含量极低，属惰性岩石，质轻、裂缝裂隙极为发育且连通性好，水分子极易沿裂缝裂隙渗入，导致岩体分散、崩落和坍塌。

2 水的结构及其物化特征

水是人们最熟悉的物质之一。水是无色、无臭、无味的液体。在一定条件下，它可呈流动态，也可呈气态或固态。水分子是由两个氢（H）和一个氧（O）组成的，氢原子间彼此成约 105° 存在，这样的排列造成电荷不平衡，正电荷中心在一端，而负电荷中心在另一端，因而水分子是极性分子，其结构示意图如图 2.1 所示。水分子中存在的两对孤对电子可对分子间产生氢键作用（如图 2.2 所示），其氢键的强度是由极性分子（水分子偶极矩大，极性很强）的库伦作用引起的，同时又为下列几种不同共振结构扩大了分子中电荷分离程度的结果所加强：

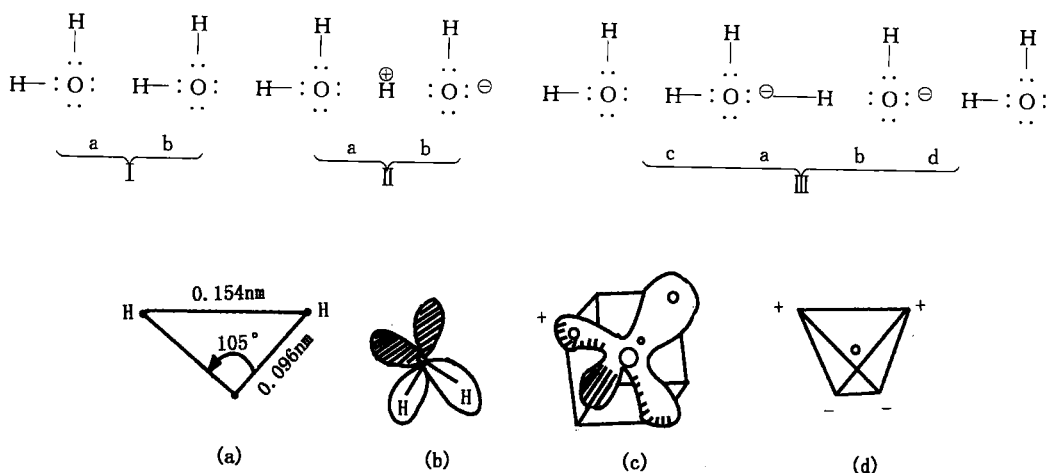


图 2.1 水分子结构示意图

(a) 等腰三角形；(b) 空间构型；(c) 电子云模型；(d) 楔形四面体

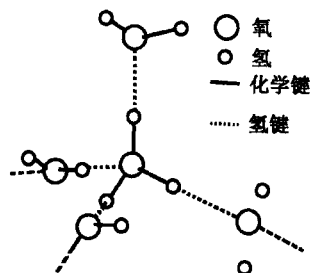


图 2.2 水分子中氢键结构

在这样的结构形式中，一个氢键的形成和稳定会促使该水分子更容易与另一邻近水分子形成氢键。在某种意义上说，这种氢键的形成可能一个接着一个地传开，则水的结构便趋于在较广泛范围内相互作用而有所增强（即所谓的水分子缔合作用）。

目前已提出多种液态水结构理论，归纳起来可分成两大类，即混合型理论模型和连续体理论模型（如图 2.3 所示）。混合型理论模型认为液态水是两种或更多种形态的“混合物”，一种形态的水形成某种晶格，它可以是类冰—In 晶格，也可以是不拘泥于类冰—In 晶格。另一种则形成第二种晶格或者是有些“自由”或“不受束缚”的水。这两种（或多种）形态水中，每种形态又可以有种种形式。混合型理论模型中最典型的是间隙模型（Pauling 的似笼合体 Chatrate 模型）（如图 2.4 所示）和混合模型（闪动簇团理论模型）（如图 2.5 所示）。它们的特征见表 2.1。Pauling 的笼合体模型认为液态水成为一种似笼合体（或自笼合体），即由许多带氢键水分子形成的多面体笼子联成网络，而在笼子的

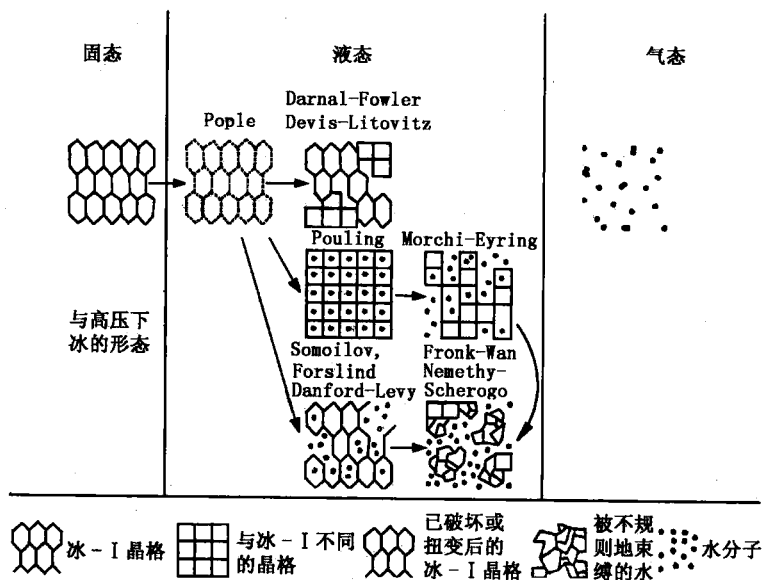


图 2.3 水结构的主要理论模型

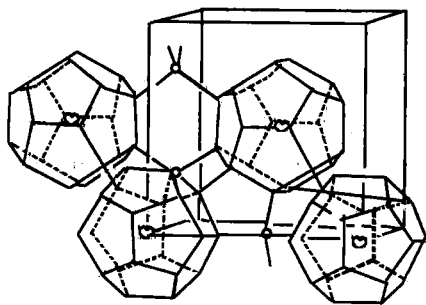


图 2.4 液态水的似笼合体模型

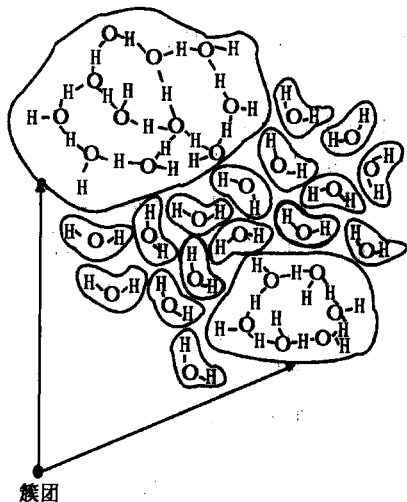


图 2.5 液态水的闪动簇团模型

空腔中包藏着水分子，但这水分子并不与笼结构结合成键。Frank 和 Quist 对 Pauling 的液态水笼合体模型作了定量推演，他们认为，由 20 个氢键结合的水分子构成五边形十二面体所包围的空间含有 $5\text{\AA}$ 长的无遮挡直径。此外，也有可能存在其他的多面体，包围着 $6\text{\AA}$ 或 $6\text{\AA}$ 以上直径的较大空间。这些间隙空间足够容纳客体水分子在其中旋转，而不受到多大的阻力，即这些不在晶格上的水分子是“自由”的。Pauling 的似笼合体模型能够解释水的两个最典型的特征即最大密度和结构可压缩性，但无法解释液态水的流动性问题。Frank 和 Quist 为排除这一困难，认为其结构支架是在不断地“闪动”着的，即在旧键不断消失过程中，新键同时在不断地出现。但还是没有彻底解决液态水的流动性问题。后来 Frank 和 Wen 将液态水看成氢键结合的水分子的“闪动簇团”（类似冰结构的簇状物）在略为“自

由”的水中游泳的一种混合物，避开了解释液态水流动性问题的为难。实际上，他们引用的“自由”水字样仍是“单体的‘不约束’的水”，并申明，当非簇团状态的水中氢键已破裂的情况下，每个分子就投入了与相邻分子之间的强的偶极—偶极作用和 London 的作用之中，水分子的“闪动簇团”就像天上的星星一样时隐时现，不是永久性的，即在某一瞬间存在一个簇状物，而在另一瞬间融化、消失，彼此相间、交叉进行，没有固定的结构。

表 2.1 水的混合模型和间隙模型的主要特征

模型	作者	主要特征
间隙模型	Pauling; Frank - Quist	1) 由氢键分子形成的似笼合体构架; 2) 空腔中包藏着彼此间有间隙的水分子
	Samoilov; Forslind Danford - Levy - Narten	1) 各向异性扩展的扭变的类冰—In 晶格; 2) 扭变类冰支架中夹着彼此间有间隙的水分子
混合模型	Frank - Wen Nernethy - Scheraga	1) 液态水是氢键结合的“闪动簇团”; 2) “闪动簇团”在略为“自由”的水中游泳
	Bernal - Fowler Davis - Litovitz	1) 环体堆叠较松，环体之间有大两氢键; 2) 密堆积排列，当其受压时几乎变成体心型正方结构
	Marchi - Eyring	1) 四配位，氢键结合的构型; 2) 在上述结构里，网格空腔里有着自由旋转的单体

液态水结构连续体理论模型 (Pople 模型) 认为，水的结构与冰相似。最常见的一种冰具有六方对称结构 (如图 2.6 所示)。在冰的结构中，每一水分子是一个四面体，每个角上有一个水分子，各个以四面体排列的水分子用氢键连结起来，水分子的四面体连结类似于硅酸盐结构中的硅氧四面体连结。在冰的晶体中，由于每一个水都是四面体，排列很整齐，不能进一步相互靠拢，所以在冰的晶体结构中有很多开放的空间，其内部有六角形的孔道。由氢键连结起来的水分子形成叠起来的六边形，好像“椅式”环己烷一样，环中三个水分子在同一平面上，其余三个水分子在另一个平面上。就液态水而言，其结构与冰有些相似，每个水分子周围有四个水分子，只是水分子与水分子之间的结合比较弱、柔软，容易变形，排列得不整齐，它是以四面体相连结的连续体，有一定的流动性，但是，当将其置于电场中 (如图 2.7 所示)，水分子就有一种定向排列的趋势，其数量值就是偶极矩 (水的偶极矩为 1.87

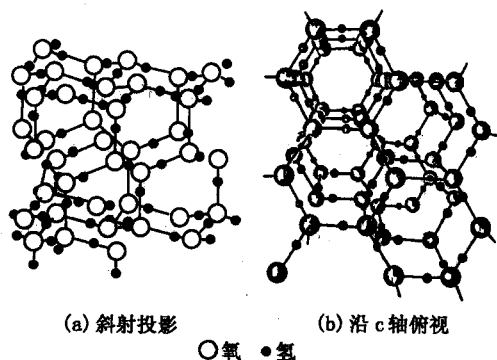


图 2.6 冰的六方结构图
(氢原子的分布是任意的)

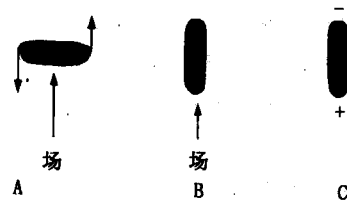


图 2.7 水分子置于电场中的定向排列趋势
A—极性分子与电场成直角；B—分子扭矩和调直，扭矩视电荷强度和电荷间有效距离而定；C—粘土中的离子和荷电颗粒可能造成定向排列