

Л.И.КУЛЬЧИЦКИЙ

РОЛЬ
ВОДЫ
В ФОРМИРОВАНИИ
СВОИСТВ
ГЛИНИСТЫХ ПОРОД

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ГИДРОГЕОЛОГИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ГЕОЛОГИИ

Л. И. КУЛЬЧИЦКИЙ

РОЛЬ ВОДЫ
В ФОРМИРОВАНИИ СВОЙСТВ
ГЛИНИСТЫХ ПОРОД



МОСКВА «НЕДРА» 1975

Кульчицкий Л. И. Роль воды в формировании свойств глинистых пород. М., «Недра», 1975, 212 с.
(ВСЕГИНГЕО)

Работа посвящена теоретическому и экспериментальному исследованию природы гидратации глинистых минералов, свойств и состояния воды в тонких слоях вблизи твердой поверхности, проявляющихся при деформациях водоизыщенных глин и в аномалиях переноса через них вещества. Основное внимание уделено исследованию физико-химического равновесия в водоизыщенных глинах между водой в тонких слоях и водой в объеме в условиях воздействия внешней нагрузки и изменяющегося гидрохимического режима. Исследованы также вопросы формирования микроагрегатной коагуляционной структуры глинистых пород и зависимости свойств глин от их агрегатного состояния.

На основании выполненных исследований разработан метод прогноза изменений свойств глинистых пород во времени в условиях изменяющегося гидрохимического режима. Книга рассчитана на гидрогеологов и специалистов, занимающихся инженерной геологией.

Таблиц 9, иллюстраций 66, список литературы — 277 назв.

ВВЕДЕНИЕ

Вода является обязательной составной частью естественных глинистых пород, составляющих, по данным различных исследователей, 65—80% всех осадочных пород Земли. Свойства глин определяются количественным содержанием и качественным состоянием воды в них. Однако и содержание, и состояние воды в глинистых дисперсных системах обусловливаются в основном специфичностью так называемых глинистых минералов — особой группы высокодисперсных водных алюмосиликатов слоистой структуры. Особенности кристаллохимии этих минералов, проявляющиеся в их поверхностных свойствах, определяют водоудерживающую способность глинистых пород в условиях воздействия на них внешней нагрузки и конкретного гидрохимического режима. С другой стороны, свойства глинистых пород в не меньшей степени обусловливаются и структурой самой воды. Известно, что вода относится к категории полярных, так называемых ассоциированных жидкостей, молекулы которых взаимодействуют за счет направленных водородных связей. Характер ассоциации молекул воды, определяющий все ее свойства в различных условиях, зависит от числа эффективных связей, а также от температуры и давления. В высокодисперсной системе, каковой является и глинистая система, где толщина водных прослоек измеряется в пределах десятков — нескольких сотен ангстрем, силовое поле поверхности также определенным образом влияет на характер взаимодействия молекул воды вблизи поверхностей раздела. Поэтому свойства воды в тонких слоях отличаются от таковых в объеме.

Опыт исследования глинистых систем в области грунтоведения, почвоведения, коллоидной и физической химии действительно показывает, что особое структурное состояние жидкой фазы в глинах проявляется в аномалиях фильтрации, осмоса и диффузии в них, а также в их реологических свойствах. Однако эти вопросы исследованы пока недостаточно. В частности, в инженерной геологии и грунтоведении вопрос о роли воды в формировании свойств глинистых пород при всей его очевидной актуальности изучен далеко не достаточно для решения основной проблемы формирования прочности пород, разработки методов прогнозирования свойств этих пород во времени для целей строительства в изменяющихся условиях внешней среды (гидрохимический режим, температура, дав-

ление), тесно связанных с вопросами переноса вещества (воды, электролитов, ионов) в глинах и установлением физико-химического равновесия в породах под воздействием общего баланса действующих в системе сил.

Несмотря на большое количество работ в области изучения природы гидратации глин, глинистых минералов и других дисперсных и высокопористых систем, единой точки зрения по этому вопросу не существует. Перед исследователями процесса гидратации глинистых пород и его роли в формировании их свойств стоят сейчас следующие основные задачи: 1) исследование кристаллохимической индивидуальности собственно глинистых минералов с точки зрения энергетической неоднородности их поверхности и взаимодействия с водой; 2) определение основных условий и количественного выражения для физико-химического равновесия между водой в тонких слоях глинистой системы и водой в объеме в условиях воздействия на водонасыщенную глину внешней нагрузки и определенного гидрохимического режима; 3) исследование влияния поверхностных сил и внешнего воздействия (температура, давление, электролиты) на закономерности переноса вещества в глинах и установление равновесия в них во времени вследствие изменения реологических свойств жидкой воды глин; 4) исследование процессов формирования структуры глинистых пород с точки зрения общей теории устойчивости дисперсных систем и коагуляционного структурообразования.

Настоящая монография посвящена исследованию роли воды в формировании свойств глинистых пород. Работа состоит из трех частей.

Первая часть посвящена изучению природы гидратации глинистых минералов и глин с помощью комплекса физических и физико-химических методов исследования. Сюда входят вопросы энергетической неоднородности поверхности глинистых минералов, природы и свойств прочно и рыхло связанной ими воды, поверхностной диссоциации глинистых минералов в водной среде, а также физико-химического равновесия в водонасыщенных глинах, находящихся в условиях воздействия внешней нагрузки и определенного (постоянного или изменяющегося) гидрохимического режима. В последнем направлении рассматриваются вопросы сжимаемости водонасыщенных глин под нагрузкой и набухания при разгрузке в условиях различного гидрохимического режима. Здесь получают новую физико-химическую трактовку и количественную оценку процессы и понятия о консолидации водонасыщенных глин под нагрузкой, о поровом давлении, о давлении и степени набухания глин, гистерезисе компрессии — декомпрессии, осмотической связности и т. д. В этой же части работы затрагиваются вопросы об особенностях и аномалиях переноса вещества через глины (фильтрация, диффузия) в связи с изменением свойств связанной воды под воздействием поверхностных сил с учетом специфики минералогического типа глин.

Вторая часть работы посвящена экспериментальному исследованию вопросов агрегации глинистых минералов, коагуляционного структурообразования в глинистых суспензиях под воздействием электролитов и влияния этих процессов на формирование свойств глинистых пород. В частности, изучено влияние агрегатного состояния глин на их сжимаемость и пластично-вязкие свойства, рассмотрены вопросы структурных связей и пористости глинистых пород.

В третьей части даны основы метода прогнозирования изменений физико-механических свойств глинистых пород под сооружением в условиях непостоянного гидрохимического режима.

Исследования, представленные в работе, выполнены во ВСЕГИНГЕО в отделе инженерно-геологических свойств пород. Автор выражает глубокую благодарность Е. М. Сергееву, Г. К. Бондарику, Ц. М. Райтбурд, Д. С. Орлову, О. Г. Усьярову и Е. А. Матеровой за ценные советы и критические замечания, сделанные при просмотре рукописи, а также за совместное обсуждение многих затронутых здесь вопросов.

Часть I

ГИДРАТАЦИЯ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ И ГЛИН

Глава I

ГЛИНИСТЫЕ МИНЕРАЛЫ И ИХ ИССЛЕДОВАНИЕ В ИНЖЕНЕРНОЙ ГЕОЛОГИИ

§ 1. Развитие научных представлений о глинах и глинистых минералах

Всю историю развития научных представлений о природе и свойствах глин можно подразделить на два периода: 1) до внедрения структурных методов исследования (в основном рентгеновского); 2) после внедрения структурного исследования глинистых минералов и развития структурной минералогии глин.

На первом этапе исследования глин главными методами их анализа были химический и микроскопия. В 20—30-х годах получило широкое развитие исследование глин и почв с позиций коллоидной химии. В этом отношении заслуживают внимания работы К. К. Гедройца [36], Г. Вигнера [30, 31], С. Маттсона [134] и В. С. Шарова [218—220]. Несмотря на то, что некоторые положения этих исследователей не оправдались при последующих структурных испытаниях, многие предположения о процессах, протекающих в глинах, актуальны и в настоящее время. Например, С. Маттсон [134] впервые ввел представление и раскрыл сущность процесса диссоциации коллоидов почв, связал его с осмотическими процессами гидратации глин и природой их набухания в водной среде.

В 20-х годах были опубликованы первые результаты рентгено-структурных исследований глинистых минералов [242, 271] с использованием порошкового метода Дебая. Было показано, что высокодисперсная фракция глин имеет кристаллическую природу, а минералы, входящие в эту фракцию, имеют близкий тип структуры. В 1930 г. Л. Полинг [267, 268] наметил структурные принципы строения слоистых силикатов (слюд, хлоритов). Эти работы были положены в основу развития исследований структуры глинистых минералов. Структура глинистого минерала каолинита была в общих чертах предложена Л. Полингом [267] и более подробно разработана И. Грюнером [240]. В 1933 г. У. Гофман, К. Эндел и Д. Вилм [246] предложили структуру глинистого минерала монтмориллонита, которая нашла наибольшее распространение и признание. После накопления достаточного количества материала по рентгеновскому исследованию гидрослюд были упорядочены разрозненные и противоречивые представления об этой группе глинистых минералов. В это же время рядом французских исследо-

вателей [259 и др.] были даны первые структурные представления о группе магнезиальных глинистых минералов цепочечной структуры (сепиолит, пальгорскит). Большое значение в развитии представлений о структуре глинистых минералов в 30-х годах имели работы Росса [273] и других исследователей.

В конце 30-х и 40-х годов в Советском Союзе минералогическим исследованием глин на базе рентгеновского анализа с использованием данных термического, химического и оптического анализов занимались И. Д. Седлецкий, И. И. Гинзбург, Д. С. Белянкин, Н. И. Горбунов, С. М. Юсупова и др. В послевоенное время сформировавшаяся ранее на основе классических трудов указанных выше авторов наука «минералогия глин» получила необыкновенно бурное развитие. Возглавили ее Г. Бриндли, Р. Грим, В. Брэдли (США); Д. М. К. Мак-Юан; С. Кайер, С. Энен (Франция); Б. Б. Звягин, З. Г. Пинскер, Н. В. Белов, В. А. Франк-Каменецкий, В. А. Дриц, Е. Г. Куровский и др. (СССР).

Накопленные к настоящему времени знания о кристаллической структуре глинистых минералов и зависимости ее от условий их образования представляют большую ценность для развития литологии. Появилась возможность по данным структурных исследований глинистых минералов, входящих в состав тех или иных осадочных пород, изучить условия образования этих пород, провести палеогеографические исследования [88] и подойти к разрешению вопроса о происхождении нефти.

Однако в настоящее время, когда использование глин в народном хозяйстве постоянно возрастает, применение довольно узкого структурно-минералогического направления в исследовании глин является недостаточным. Это особенно заметно в тех отраслях науки и производства, где приходится сталкиваться с весьма сложной и чувствительной системой глина—вода—ионы. В частности, это имеет место в инженерной геологии и почвоведении. Изучение минералогического состава глинистых пород представляет здесь лишь одно из звеньев исследования. Знание минералогического состава глинистых пород, минералогического типа глинистой составляющей и даже количества тех или иных глинистых минералов не дает еще возможности проводить объективной корреляции со свойствами этих пород, грунтов или почв, а тем более управлять формированием их свойств. Для познания формирования свойств глинистых пород необходимо синтезировать все накопленные знания в различных областях исследования дисперсных систем: а) природы процессов на границе фаз; б) структуры дисперсной системы; в) механических свойств структурированных систем; г) кристаллохимии (и в первую очередь кристаллохимии поверхности) минералов.

Исследование природы процессов в глинистых (и почвенных) системах имеет большую историю развития, начиная с работ Уэя. Направление это включает исследование таких процессов, как адсорбция органических и неорганических веществ на глинистых ми-

нералах, ионный обмен, диссоциация глинистых минералов в полярных жидкостях, гидратация, набухание и т. д. По мере развития науки исследования эти проводились и проводятся с помощью различных методов химического, физико-химического, коллоидно-химического и физического анализов.

Для развития отечественной науки о глинах первостепенное значение приобретают работы К. К. Гедройца [36]. В частности, им были разработаны основы поглотительной способности и ионного обмена почв и глин, предложено и четко сформулировано понятие «емкость обмена» глины. Развитие этого направления нашло отражение в трудах Р. Ганса [237], Г. Вигнера [30, 31], С. Маттсона [134], И. Н. Антилова-Каратаяева [9—11], Н. И. Горбунова [37, 38], К. Маршалла [256], К. Иенни [248], Д. Гизекинга [239], В. С. Шарова [218—220], Е. Н. Гапона и др. [35], С. Н. Аleshina [2, 3], К. Норриша [263, 264] и др.

Для познания природы процессов на границе фаз в глинистой системе, играющих значительную роль в формировании свойств глинистых пород, большое значение имеют исследования физико-химического равновесия, устойчивости и кинетики свободных пленок жидкости в дисперсных системах, а также свойств тонких слоев воды на границе с твердой поверхностью [52—62, 85, 144—149 и др.].

В области исследования структуры глинистых и других дисперсных систем следует отметить труды И. В. Попова [160—163], П. А. Ребиндера и Н. Н. Серб-Сербиной [173—175, 187 и др.], Н. Н. Круглицкого, С. П. Ничипоренко, Ф. Д. Овчаренко [108, 150, 155 и др.], Т. Лэмба [252], Г. Розенквиста [272], А. К. Ларионова [125, 126], Ц. М. Райтбурд [167], И. М. Горьковой [41, 42, 44], Ю. Б. Осипова [157], В. С. Шибаковой [221], А. М. Царевой, В. В. Пономарева [186] и др. Большое значение для познания формирования свойств глин имеют работы Б. В. Дерягина, И. Ф. Ефремова, С. В. Нерпина, О. Г. Усьярова и др. [53, 57, 58, 71—74, 195, 206, 207], посвященные исследованию устойчивости гидрофобных коллоидов, вопросам ближней и дальней коагуляции и т. д.

Огромное значение в исследовании свойств глинистых дисперсных структурированных систем имеет физико-химическая механика дисперсных структур. Основателем ее является П. А. Ребиндер. Основная задача этой науки состоит в установлении механизма и закономерностей процессов образования, деформации и разрушения дисперсных структур различного типа, начиная с жидкокристаллических и кончая высокопрочными [173]. Знание же природы этих процессов позволит управлять свойствами дисперсных структур, формировать их в нужном направлении.

Физико-химическая механика глинистых структур как раздел науки возникла в 50-х годах. Большие исследования в области изучения механических свойств глинистых суспензий, тиксотропных свойств глин, регулирования свойств этих систем с помощью раз-

личных добавок проводятся П. А. Ребиндером, Н. Н. Серб-Сербиной, Ф. В. Овчаренко, Н. Н. Круглицким и др. [108, 154, 174, 187 и др.]. В инженерной геологии направление физико-химической механики возглавляет И. М. Горькова [40, 41, 44, 45]. Ею исследованы тиксотропные свойства глинистых суспензий, плавунные свойства песчано-глинистых грунтов, структурно-механические свойства морских илов, характер структурных связей в осадочных породах и т. д. Тиксотропные свойства грунтов и природа связности глинистых пород с позиций физико-химической механики исследовались Б. М. Гуменским [49], Н. Я. Денисовым [178] и др.

Исследования в области физико-химической механики глинистых суспензий для целей строительства и регулирования свойств глинистых растворов проводятся группой исследователей в АН УССР под руководством Ф. Д. Овчаренко и Н. Н. Круглицкого [108, 154, 155, 169 и др.], в ВНИИБТ — под руководством Э. Г. Кистера [76] и в Институте химии АН Аз.ССР — А. К. Мискарли [142] и т. д.

Наконец, для познания формирования свойств глинистых пород необходимо иметь четкое представление о кристаллохимической специфике объекта исследования, т. е. о глинах и собственно глинистых минералах.

Известно, что глины состоят из смеси минералов, в основном кристаллических. Часть из них, составляющая высокодисперсную фракцию (менее 1—5 μ), называется глинистыми минералами. Менее дисперсные минералы глин обычно представлены так называемыми первичными минералами горных пород. И глинистые, и неглинистые минералы глин в основном представлены минералами класса силикатов. Однако только глинистые минералы обуславливают специфические свойства глин (пластичность во влажном состоянии, связность, набухание в воде и др.), и причина этого не может быть ограничена лишь степенью дисперсности минералов.

К глинистым минералам обычно относят высокодисперсные водные алюмосиликаты из класса слоистых силикатов с непрерывными слоями кремнекислородных тетраэдров и алюмокислородно-гидроксильных октаэдров. Сюда относятся глинистые минералы монтмориллонитового, каолинитового и гидрослюдистого типов. Кроме того, большое распространение в природе имеют смешанно-слоистые минералы. К глинистым же минералам относят и часть высокодисперсных силикатов с цепочечно-слоистым типом структуры, например полыгорскит и сепиолит.

Первым исследователем, который задумался над самим понятием «глина», был П. А. Земятченский [80]. Еще в 1896 г. он высказал предположение о том, что свойства, отличающие глину от других природных тел, носят чисто физический и механический характер. В частности, он писал [80]: «Нет глины в химическом смысле, а есть только одна глина — природные минеральные массы, обладающие характерными физико-механическими свойствами не-

зависимо от химического состава». В 1935 г. на основании обобщения своих исследований и литературных данных П. А. Земятченский [80] дал следующее определение понятия «глина»: «1. Глиной называются землистые минеральные массы, или по петрографической терминологии землистые обломочные горные породы, способные с водою образовать пластическое тесто, по высыхании сохраняющее приданную ему форму, а после обжига получающее твердость камня. 2. Всякая глина представляет смесь различных минералов в различных количественных отношениях. Одна группа этих минералов, будучи выделена в глины, лишена пластичности, другая проявляет эти свойства в высокой степени. За последней группой частиц целесообразно сохранить название «глинистой субстанции». 3. В зависимости от минерального (химического) характера частиц, составляющих глинистую субстанцию, последнюю можно подразделить на: а — простую, или мономинеральную, и б — сложную, или полиминеральную...». Основными свойствами глин, согласно П. А. Земятченскому [80], являются: «а) пластичность в сыром состоянии и б) связность — в сухом». В дальнейшем с развитием структурной минералогии глин в понятие «глинистый минерал» («глинистая субстанция», по П. А. Земятченскому) вносится кристаллохимический смысл.

В 1958 г. на Международной конференции по глинам в Брюсселе по предложению И. Канта была принята следующая формулировка понятия глинистого минерала [217]: «Кристаллические глинистые минералы являются водными силикатами со слоистыми и цепочечными решетками, состоящими из слоев кремнекислородных тетраэдров, образующих гексагоны и соединенных с октаэдрическими слоями; обычно глинистые минералы состоят из очень мелких частиц».

В 1960 г. на заседании Номенклатурного комитета Международной комиссии по глинам в Копенгагене была изменена формулировка, согласованная в 1958 г. в Брюсселе, и принято дополнение, внесенное по предложению Бюро Комиссии по изучению глин при ОГГИ АН СССР (1950), в котором подчеркивалась способность глинистых минералов давать с водой «пластичные агрегаты».

Анализируя имеющиеся классификации глинистых минералов, Ф. В. Чухров [217] считает, что специфические свойства глин обусловливаются не степенью дисперсности минералов и не общим типом их кристаллической структуры (слоистые силикаты). Однако критерии, предложенные Ф. В. Чухровым (специфическая агрегация глинистых минералов и пластичность во влажном состоянии), не являются вполне определенными. По-видимому, это свойства глин, проявляющиеся в процессе гидратации и дегидратации глинистых минералов, которые обусловливаются специфичностью кристаллохимии поверхности этих минералов.

В целом ряде классификаций [77, 79, 212] и др., разработанных минералогами-структурщиками, общезвестные глинистые ми-

нералы рассматриваются совместно с неглинистыми минералами, структура которых почти аналогична структуре глинистых минералов (например, тальк, пирофиллит, слюды и др.). Объяснить это можно тем, что качественные различия между глинистыми и неглинистыми минералами обусловливаются в большой степени кристаллохимией поверхности этих минералов. Вопрос же кристаллохимии поверхности вообще изучен значительно слабее, чем кристаллохимия вещества в целом [93]. Однако именно кристаллохимия поверхности обусловливает закономерности явлений, происходящих на границе раздела фаз в системе глина—вода—ионы, т. е. в той системе, с которой мы имеем дело в природе. С этой точки зрения вопрос о понятии «глинистый минерал» был рассмотрен Е. М. Сергеевым и Р. И. Злочевской [190]. Они предложили понимать под глинистыми минералами «высокодисперсные и относительно стабильные минеральные соединения группы водных силикатов слоистого или слоисто-ленточного строения, преимущественно образовавшиеся в процессе химического выветривания горных пород. Их высокая дисперсность, характеризующаяся коллоидными и близкими к ним размерами частиц, достигается благодаря специфике свойств базальных поверхностей микрокристаллов этих частиц».

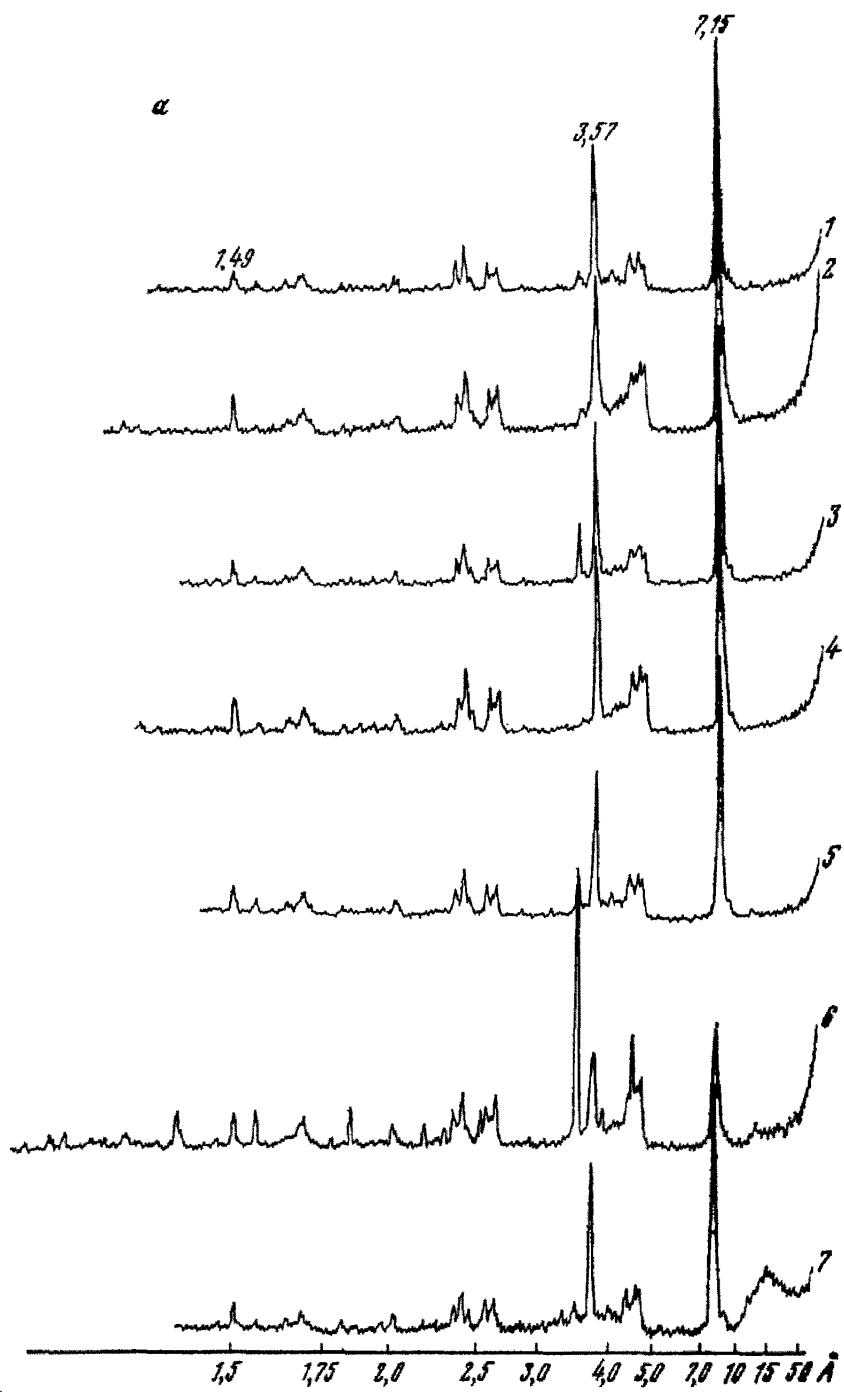
Л. И. Кульчицким [114, 117, 119] была изучена специфичность гидратации базальных поверхностей глинистых минералов путем исследования их поверхностной диссоциации в водной среде. Этот вопрос будет рассмотрен ниже.

Из изложенного выше можно заключить, что специфичность глинистых минералов наиболее четко выявляется при их взаимодействии с водой (или другими полярными жидкостями), т. е. когда рассматривается система глина—вода—ионы.

§ 2. Распространение глинистых минералов в глинистых породах

Глинистые минералы определяют все основные свойства глинистых пород. Поэтому представляет большой интерес исследование закономерности распределения их в породах в зависимости от геологического возраста последних.

Известно, что свойства различных типов глинистых минералов колеблются в очень широком диапазоне (например, каолинит и монтмориллонит). В первую очередь эти различия проявляются в процессе их гидратации и дегидратации. Всем известно, что при прочих равных условиях монтмориллонитовая глина обладает большей водоудерживающей способностью, чем каолинитовая, что выражается в большем набухании монтмориллонитовой глины в воде, большей ее сжимаемости в водонасыщенном состоянии и т. д. Кроме того, известно, что внутри каждого минералогического типа глины обладают большим или меньшим диапазоном изменения гидрофильтральных свойств в зависимости от природы обменных катион-



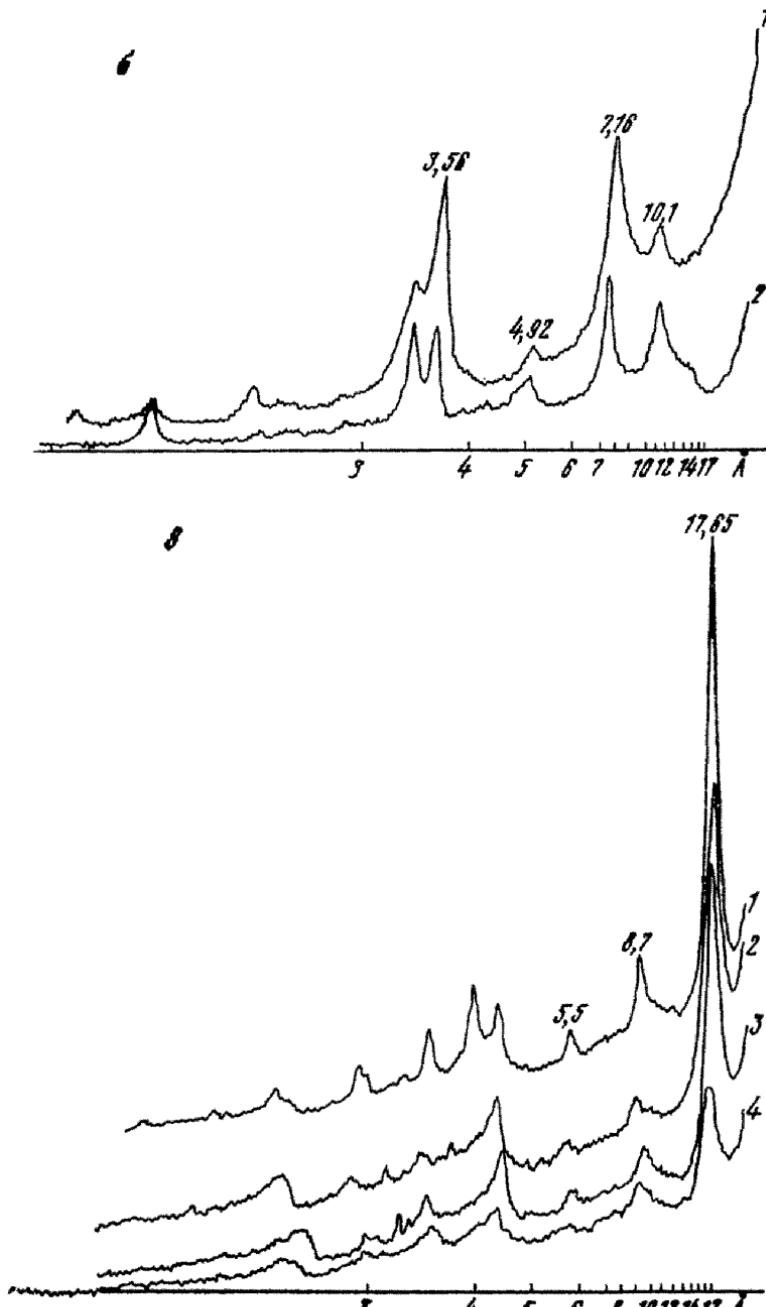


Рис. 1. Дифрактограммы глин — фракция менее 1μ — (а, б, в) и неглинистых минералов (г):
 а — каолинны различных месторождений: 1 — прославьевский; 2 — положский; 3 — глуховецкий;
 4 — новоселедский; 5 — кыштымский; 6 — ангренский; 7 — каолинит из песчаника;
 б — гидрослюдисто-каолинитовые глины: 1 — монотермит часовъярский; 2 — кембрийская
 глина (Ленинград);
 в — монтмориллонитовые глины (с глицерином): 1 — бентонит огландинский; 2 — аснангель
 (порода); 3 — киль крымский (порода); 4 — гумбрин (Груз. ССР);

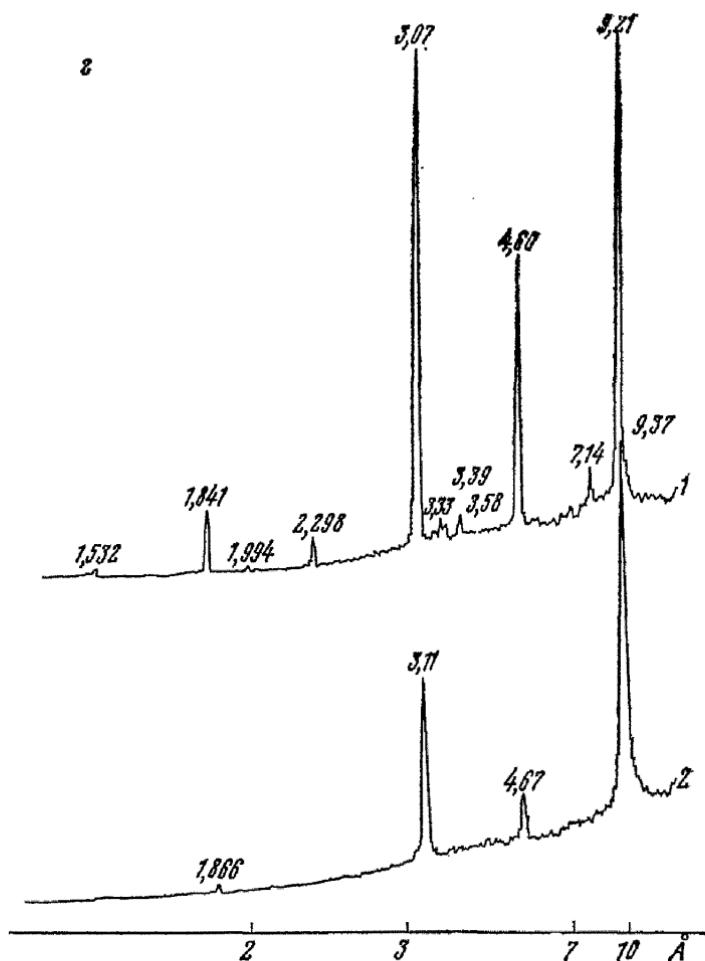


Рис. 1. Диафрактограммы глин — фракция менее 1μ — (а, б, в) и неглинистых минералов (2):
2 — неглинистые минералы; 1 — пирофиллит (Урал, Бахговский завод), 2 — тальк (р. Оног, Восточная Сибирь)

нов. Например, для монтмориллонитовых глин этот диапазон несравненно шире, чем для каолинитовых глин, и т. д. Все это представляет большой интерес при инженерно-геологическом изучении глинистых пород как грунтов. Однако, поскольку глинистые минералы различного минералогического типа обладают неодинаковыми свойствами, их относительное содержание в глинистой породе и количественное соотношение не всегда характеризуют инженерно-геологические свойства породы. Не всегда преобладающий глинистый минерал в породе определяет ее свойства. Например, незначительная примесь монтмориллонита в каолинитовой глине обусловливает заметное изменение свойств последней. Наоборот,

небольшая примесь каолинита в монтмориллонитовой глине практически не сказывается на ее свойствах.

При инженерно-геологических исследованиях глинистых минералов меньший интерес (по сравнению с палеогеографическими, стратиграфо-генетическими и другими геологическими исследованиями) представляет изучение чисто структурно-минералогических нюансов в однотипных глинистых минералах, при условии, что эти различия не влекут за собой заметных изменений свойств минералов и пород в целом. Кроме того, знание количественного содержания глинистых минералов в породе с точки зрения задач инженерной геологии еще недостаточно для прогнозирования свойств этих пород. Как говорилось выше, для этого должна изучаться в целом система глина—вода—ионы. Все это, вместе взятое, составляет некоторую специфику приложения структурной минералогии глинистых минералов для решения инженерно-геологических задач. Тем не менее знание закономерностей распределения глинистых минералов в породах различного геологического возраста представляет для инженерной геологии большой интерес. Такая работа была проведена в Московском университете под руководством Е. М. Сергеева [189]. На основании этой работы был сделан вывод, что гидрослюды преобладают примерно в 60% образцов мезокайнозойского возраста. Авторы утверждают, что в более древних отложениях гидрослюды встречаются примерно в таких же и даже в больших количествах.

На втором месте по встречаемости в глинистых породах находятся минералы группы монтмориллонита. По данным Е. М. Сергеева [189], около 30% образцов содержали монтмориллонит в качестве преобладающего минерала среди частиц глинистой фракции ($<1\text{ }\mu$). Особенно часто монтмориллонит был отмечен среди отложений палеогена, юры, перми и карбона. В породах четвертичного и палеогенового возраста содержание его снижается.

На третьем месте по распространению среди глинистых минералов в породах является каолинит. По данным того же автора [189], содержание каолинита сравнительно невелико в отложениях мезо-кайнозойского возраста (каолинит был преобладающим минералом в 8% образцов), но оно резко возрастает в отложениях карбона и девона (35—40%).

На основании сделанного обобщения авторы пришли к выводу, что наиболее часто среди глинистых минералов в качестве преобладающих встречаются гидрослюды, монтмориллонит и каолинит. Этот вывод имеет важное значение при инженерно-геологическом изучении глинистых пород.

Руководствуясь этими соображениями, мы выбрали для настоящего исследования наряду с полиминеральными глинистыми породами мономинеральные глины следующих трех основных минералогических типов: монтмориллонитовые, каолинитовые и гидрослюдистые. В качестве монтмориллонитовых глин исследовались: бентонит месторождения Огланлы (Туркменская ССР), аскангаль-

Асканского месторождения (Грузинская ССР), гумбрин Гумбрийского месторождения (Грузинская ССР), кил крымский (Курцевское месторождение).

В качестве каолинитовых глин исследовались каолины следующих месторождений: Просяновского, Положского, Глуховецкого, Новоселецкого (УССР), Каштымского (Урал), Ангренского (Узб. ССР), а также каолин из песчаника (Читинская область).

В качестве гидрослюдистой глины исследовался так называемый монотермит Часовъярского месторождения (УССР), представляющий природную смесь гидрослюды с каолинитом, а также кембрийская глина (Ленинград). Кроме этого, были использованы и некоторые другие глины.

В качестве неглинистых минералов со слоистой структурой исследовались тальк (р. Онот, Восточная Сибирь), пирофиллит (Урал, Бахговский завод), мусковит (Мамское месторождение, Сибирь).

На рис. 1 приводятся дифрактограммы указанных мономинеральных глин и некоторых неглинистых минералов, полученные с помощью дифрактометра ДРОН-1.

Использованные нами для исследований мономинеральные глины из указанных месторождений достаточно хорошо описаны в литературе и поэтому не требуют здесь дополнительного обсуждения.

Глава II

КРАТКИЙ ОЧЕРК РАЗВИТИЯ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О СТРУКТУРЕ ЖИДКОЙ ВОДЫ И О СВЯЗАННОЙ ВОДЕ ГЛИН

Вопросу изучения адсорбции воды глинистыми минералами, характеру связи между ними, подвижности различных форм связанный воды на поверхности глинистых минералов и взаимосвязи в системе глина—вода—ионы посвящено очень много исследований. Тем не менее в области исследования глин этот вопрос остается наименее изученным.

Различные исследователи понимают под «связанной водой» глин различные формы связи воды с глиной как с качественной, так и с количественной стороны. Это нашло свое отражение и в терминологии, и в классификациях форм воды в системе глина—вода—ионы. Не имея возможности в данной работе останавливаться на разборе различных точек зрения по вопросу связанной воды глин ввиду огромного накопленного материала за последние 80 лет, мы попытаемся обобщить имеющуюся литературу в очень кратком очерке, выделив в нем отдельно вопросы так называемого прочного и рыхлого связывания глинями воды, поскольку такое разделение связанной воды грунтами в настоящее время в Совет-

ском Союзе является общепринятым [193]. В целях сокращения объема очерка считаем возможным не останавливаться подробно на вопросах современного представления о структуре и свойствах самой воды и гидратации ионов в водных растворах, сославшись на литературу, где эти вопросы достаточно полно изложены.

§ 1. Структурные модели жидкой воды

В основе современных представлений о структуре воды с точки зрения взаимодействия ее молекул за счет направленных водородных связей лежит классическая работа Д. Бернала и Р. Фаулера, появившаяся в 1933 г. [13]. Взаимодействием молекул воды за счет водородных связей были объяснены ее аномальные свойства, проявляющиеся в зависимости от температуры. По представлениям Д. Бернала и Р. Фаулера, при температуре ниже 4°С в воде преобладает наиболее ажурная структура, образующая тетраэдрически координированную решетку типа тридимита. Основной же структурой воды в интервале температур от 4 до 200° является тетраэдрическая структура типа кварца. При температурах выше 200° структура воды характеризуется плотной упаковкой молекул без водородных связей.

Наличие в воде водородных связей обуславливает высокую степень упорядоченности, что характерно для твердого тела. Наличие этих связей определяет и большую рыхłość структуры воды из-за многочисленных пустот. Высокая температура плавления воды (по сравнению с другими гидридами элементов VI подгруппы периодической системы) также объясняется наличием водородных связей в ее структуре, так как для разрыва этих связей требуется большая энергия, чем для вандерваальсовых сил. Первая модель структуры воды, предложенная Берналом и Фаулером, положила основу так называемому классу двухструктурных моделей воды. В дальнейшем было разработано еще несколько вариантов этого типа модели, для которого считается характерным существование в жидкой воде по крайней мере двух различных структур ближайшего окружения молекул. Каждая структура здесь отличается типом упаковки молекул и взаимодействием их. Примерами моделей воды этого типа могут служить модели Х. Франка и В. Уена [235]; В. М. Вдовенко, Ю. В. Гурикова, Е. К. Легина [28]; Г. Немети и Х. Шерага [262], Х. Эйринга [255], Л. Холла [241] и др. В различных вариантах этого двухструктурного типа модели воды рассматриваются сочетания тетраэдрических с нететраэдрически связанными молекулами воды (Д. Стивенсон, Ю. И. Наберухин, Ю. В. Гуриков, Х. Эйринг), а также сочетания тетраэдрически связанных молекул с мономерными молекулами воды (Д. Бернал, Р. Фаулер, О. Я. Самойлов, Х. Франк, Л. Холл и др.) или сочетание роев молекул в равновесии с мономерными молекулами (Г. Немети и Х. Шерага, В. Лукк и др.).

Классификация по типам структурных моделей жидкой воды носит весьма условный характер. Так, например, О. Я. Самойлов [185], основываясь на ажурности строения жидкой воды, рассматривает ее структуру как слегка нарушенный тепловым движением льдоподобный каркас с частично заполненными пустотами мономерными молекулами воды. Поэтому структурную модель жидкой воды О. Я. Самойлова относят к категории так называемых «чистых» структур, или структурно однородной модели воды. Однако теперь вполне очевидно, что ее можно рассматривать и как вариант двухструктурной модели с сочетанием тетраэдрически связанных молекул с мономерными молекулами воды. Огромной заслугой О. Я. Самойлова является здесь то, что он, основываясь на работах Я. И. Френкеля [213] по теории жидкого состояния, разработал теорию трансляционного движения частиц в воде. Наиболее наглядно это можно было представить на базе структурно однородной модели. Согласно О. Я. Самойлову, самодиффузия в воде происходит в основном по пустотам ее структуры. Молекулы воды в льдоподобном каркасе при этом все время обмениваются с молекулами в пустотах каркаса. Рассматривая вопрос изучения плотности воды при плавлении льда с точки зрения трансляционного движения молекул воды, О. Я. Самойлов [185] замечает, что «...молекулы воды, сошедшие в результате появления при плавлении массового трансляционного движения со своих положений равновесия, не могут не попадать в соседние пустоты структуры. При этом молекулы известное время задерживаются в пустотах... Именно с этим обстоятельством главным образом и связано увеличение плотности при плавлении льда». Представления О. Я. Самойлова о сохранении в воде (в смысле ближней упорядоченности) структуры, свойственной льду, и о трансляционном движении частиц в воде наиболее наглядно и полно объясняют аномалии свойств воды. Например, существование у воды максимума плотности можно объяснить тем, что при увеличении температуры от 0° и выше в воде, с одной стороны, увеличиваются колебания молекул около положений равновесия в структуре, а с другой — усиливается трансляционное движение и поэтому все большее количество молекул попадает в пустоты. Первое обстоятельство приводит к увеличению объема, второе — к уплотнению. Сочетание этих двух противоположных тенденций обуславливает существование максимума плотности. Все это происходит на фоне постепенного размывания структуры льда с ростом температуры. Большая величина теплоемкости воды также может быть связана с заполнением молекулами пустот структуры. Большая же величина теплоты испарения воды указывает на прочность водородных связей в воде, которая и обуславливает значительную упорядоченность в расположении молекул. Последующие исследования Х. Франка и А. Квиста [236], Р. Мерчи и Х. Эйринга [255], Н. Райесвара Рао и К. Раманая [270] подтвердили в общем представления О. Я. Самойлова. Однако работами Ю. В. Гурикова [50], Г. А. Крестова [106],

Д. П. Стивенсона [275] и др. было показано, что молекулы воды в пустотах каркаса все же частично связаны с его молекулами и вследствие этого искажают структуру льдоподобного каркаса.

Л. Полингом [269] в 1960 г. была предложена несколько иная разновидность структурно однородной модели жидкой воды. Согласно этой модели вода имеет клатратную структуру, т. е. центральная молекула окружена каркасом из молекул воды, образующих пятиугольные додекаэдры. Однако впоследствии было доказано, что структурные модели типа льдоподобного и кратратного каркасов близки между собой и в определенных интервалах температуры возможны переходы одной структуры в другую.

В настоящее время, однако, не имеется единой общепринятой модели жидкой воды, но все склонны полагать, что вода микрогетерогенна, т. е. в ней могут быть либо «айсберги» — островки льдоподобной структуры, либо преобразованные участки каркаса с внедренными в его пустоты молекулами. Причем на основании рентгенографических данных [211] установлено, что средние размеры упорядоченных областей в структуре воды составляют примерно 30 Å. Наконец, не исключена возможность существования в воде полимерных ассоциатов молекул, непрерывно меняющих свою структуру, что также увязывается с теорией двухструктурных моделей. В этом отношении большой интерес представляет модель жидкой воды, предложенная в 1967 г. А. Аджено [226]. Согласно этой модели молекулы воды образуют с помощью водородных связей кольцевые агрегаты различных конфигураций (димер и кольца из 3, 4, 5 и 6 молекул). Наиболее близким к структуре льда при этом является шестичленное кольцо. Таким образом, модель воды, по М. Аджено, рассматривается как смесь различных типов кольцевых агрегатов. Равновесное состояние этой смеси определяется термодинамическими условиями системы.

§ 2. Гидратация ионов в водных растворах

Работа Д. Бернала и Р. Фаулера [13] о кристаллической структуре воды и водных растворов позволила по-новому подойти к пониманию механизма образования координационных структур ион-дипольного характера и сделала возможным замену статистических представлений динамическими. В развитии этих представлений большую роль сыграли работы Я. И. Френкеля [213], О. Я. Саймоловым [185] на основании работ Я. И. Френкеля был предложен общий подход к вопросам гидратации ионов в растворах, строения водных растворов электролитов и теплового движения их частиц.

Гидратация в растворах представляет собой результат взаимодействия растворенного вещества (ионов) с растворителем (водой). При изучении гидратации ионов в растворах эти явления обычно понимаются как связывание ионами того или иного числа молекул воды. Гидратацию иона пытались ранее количественно

характеризовать числом молекул воды, связанных ионом, так называемым гидратационным числом иона. В почвоведении и грунтоведении это понимание гидратации ионов (в том числе и обменных катионов глин) сильно осложняло и тормозило развитие наших знаний о связывании воды поверхностью глинистых минералов.

Критически анализируя это представление, О. Я. Самойлов указывает, что гидратационные числа представляют собой лишь некоторые условные эффективные значения. Поэтому, идя по этому пути, исследователи встречают много трудностей и часто принимают ряд малообоснованных допущений. Хотя действие ионов на окружающие молекулы воды и можно условно описать как связывание ионом какого-то небольшого (эффективного) числа молекул воды, все же при таком подходе действительная картина взаимодействия иона с водой часто искажается. О. Я. Самойлов присоединяется к той точке зрения, согласно которой гидратацию ионов целесообразно подразделять на две части, предложив именовать их как ближнюю и дальнюю гидратации. При этом дальняя гидратация, согласно О. Я. Самойлову, обусловлена взаимодействием ионов с более удаленными объемами воды. Она состоит главным образом в поляризации под действием поля иона окружающих объемов воды. Дальняя гидратация всегда сопровождается выделением довольно больших количеств энергии при переходе ионов в раствор.

Анализ природы ближней гидратации сделан О. Я. Самойловым с позиций кинетической теории жидкостей [213]. Ближняя гидратация, согласно О. Я. Самойлову, — это влияние ионов на тепловое и прежде всего трансляционное движение молекул воды, находящихся в непосредственном соседстве с ионом. При таком подходе ближняя гидратация может быть количественно охарактеризована величинами τ_i/τ . Здесь τ обозначает среднее время пребывания в положении равновесия молекулы воды, окруженной E только молекулами воды ($\tau = \tau_0 e^{\frac{E}{RT}}$, где τ_0 — некоторый коэффициент, а τ_i — среднее время пребывания в положении равновесия молекулы воды, расположенной непосредственно около иона вида i). Отношение $\frac{\tau_i}{\tau} = e^{\frac{\Delta E}{RT}}$,

где ΔE — изменение под действием ионов потенциальных барьеров, разделяющих соседние положения равновесия молекул воды;

R — газовая постоянная;

T — температура.

Ближняя гидратация оказывается тесно связанной прежде всего с кинетическими свойствами растворов, т. е. со свойствами, связанными с явлениями переноса — диффузией и самодиффузией, вязкостью, теплопроводностью, электропроводностью и др. Анали-

зируя ближнюю гидратацию ионов в связи с кинетическими и термодинамическими свойствами растворов, О. Я. Самойлов приходит к выводу о существовании положительной и отрицательной гидратации. При этом в первом случае ионы ослабляют трансляционное движение (т. е. обмен ближайших к иону молекул воды раствора), вследствие чего отношение $\frac{\tau_i}{\tau} > 1$, а изменение потенциального барьера молекул воды $\Delta E > 0$. Во втором случае, наоборот, ионы вызывают усиление трансляционного движения ближайших молекул воды, поэтому $\frac{\tau_i}{\tau} < 1$ и $\Delta E < 0$ (из катионов щелочных металлов отрицательная гидратация свойственна K^+ , Rb^+ , Cs^+). Эти выводы согласуются с представлением о структурной температуре воды в ионных растворах, введенным Д. Берналом и Р. Фаулером. Существование же отрицательной гидратации еще раз подтверждает мнение О. Я. Самойлова о необходимости отказа от представления о связывании ионами молекул воды раствора как об основе общего подхода к изучению гидратации.

При изучении теплового движения ионов и молекул воды в водных растворах электролитов О. Я. Самойлов использует и понятия кристаллохимии, например понятие координационного числа. В этом случае под координационным числом ионов понимается среднее число постоянно сменяющихся молекул воды, составляющих в растворе непосредственное окружение ионов. С помощью разработанного термохимического метода О. Я. Самойлов показал, что в разбавленных водных растворах координационные числа ряда одноатомных ионов близки к среднему координационному числу молекул воды в воде. На основании этого он пришел к выводу, что в разбавленных водных растворах окружение ионов молекулами воды соответствует наименьшему возможному изменению структуры воды. Таким образом, структура разбавленных водных растворов электролитов, а следовательно, и условия теплового движения ионов и молекул воды в этих растворах в основном определяются структурой воды.

На основе предложенного метода изучения гидратации ионов в растворах О. Я. Самойловым был изучен также вопрос о перемещениях ионов в растворах. Обобщая материалы по этому вопросу, он пишет [185]: «Трансляционное движение ионов и молекул воды в растворах представляет собой активированные скачки. Ионы могут совершать активированные скачки как вместе с ближайшими молекулами воды, так и без этих молекул. В последнем случае активированные скачки иона связаны с обменом ближайших молекул воды. Исследование механизма самодиффузии в жидкостях и его особенностей у воды позволило, использовав экспериментальные данные по подвижностям ионов и самодиффузии в воде, оценить долю тех и других скачков в движении отдельных ионов. Оказалось, что катионы Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Ca^{2+} и анионы Cl^- , Br^- , J^- совершают активированные скачки главным образом

без ближайших молекул воды. Катион Mg^{2+} (и, конечно, Be^{2+}) перемещается в растворе в основном вместе с ближайшими молекулами воды».

§ 3. Действие поверхностных сил на структуру воды

Несмотря на различное толкование природы неоднородности структуры воды (льдоподобные «айсберги», кольцевые полимерные молекулы и т. д.), прямые экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в основе структуры воды лежат достаточно крупные молекулярные комплексы (порядка 30 Å). При этом особая роль в проявлении аномальных свойств воды отводится слабо связанным молекулам воды, находящимся в пустотах каркаса. Все это обусловливает температурные зависимости теплопроводности, теплоемкости, поверхностного натяжения, аномалии вязкости и других свойств воды. Силовое поле поверхности в зависимости от ее природы по-разному влияет на характер взаимодействия молекул воды, находящихся в непосредственной близи от поверхности. Д. Бернал [15] полагал, что любые жидкости вблизи поверхностей раздела должны обладать более упорядоченной структурой. Б. В. Дерягиным [55, 57, 58] на основании экспериментальных данных были обнаружены так называемые граничные фазы воды и других полярных жидкостей, возникающих вблизи лиофильных твердых поверхностей и имеющих резкую границу с остальной частью жидкости. При этом были обнаружены отличия свойств этих жидкостей в тонких слоях от объемных свойств жидкостей. Оказалось, что толщина этих слоев с измененными свойствами полярных жидкостей соизмерима с размерами их структурных неоднородностей, т. е. имеет размеры порядка десятков ангстрем. По данным Б. В. Дерягина [58, 62], толщина слоя граничной фазы полярных жидкостей вблизи поверхностей раздела составляет величину порядка 10—100 Å. С помощью же методов ЯМР было установлено, что даже на расстояниях более 1000 Å от поверхности частиц в гелях вода имеет несколько измененную структуру. Экспериментально было установлено, что вода в слоях толщиной менее 15—20 Å в порах силикагелей имеет резко повышенную вязкость, превышающую вязкость воды в объеме в 5—17 раз [200, 201]. Н. Н. Федякин [209, 210] экспериментально установил, что вода в стеклянных капиллярах с радиусами порядка 200 Å и ниже утрачивает аномальность температурного расширения, что характерно для воды в объеме. Таким образом, было экспериментально установлено, что в пористых материалах с размерами пор, соизмеримыми с толщиной граничной фазы, свойства полярных жидкостей изменяются. Следовательно, можно ожидать, что в глинах и глинистых породах при наличии в них пор такого размера структура воды должна отличаться от структуры воды в объеме. Однако прямых экспериментальных данных по более или менее точной оценке толщины так называемой граничной фазы воды в гли-

нах, как и в других дисперсных телах, не имеется, если не считать ориентировочный расчет этой величины для каолинитовой глины, сделанный Н. Ф. Бондаренко на основании исследования свойств граничных слоев воды электроосмотическим методом [19, 23, 149]. По его данным, толщина граничной фазы воды у поверхности этой глины в первом приближении составляет 7 Å.

Основываясь на известных данных о действии поверхностных сил, А. М. Блох [16], обобщив имеющуюся литературу по этому вопросу, предложил понимать под связанной водой в минеральных системах всю воду, находящуюся в сфере ориентирующего влияния поверхностных сил системы. Встав на эту точку зрения, он сделал вывод, что в природных минеральных системах практически нет свободной воды. Она может появиться в геологических образованиях с полостями размером не менее нескольких микрон. Несмотря на правильное по существу заключение, А. М. Блох тем не менее дал слишком широкое понятие связанной воды. Рассматривая закономерности формирования свойств глинистых пород в зависимости от влагосодержания, мы не можем ограничиваться этим общим определением. Необходимо выяснить природу водоудерживающей способности глинистых минералов в условиях действия внешней нагрузки и определенного гидрохимического режима.

Поскольку в литературе сложилось общепринятое разделение связанной воды на категории прочно и рыхло связанной, в данной работе мы будем придерживаться этой же терминологии.

§ 4. Прочно связанная вода глин

Синонимами этого термина можно считать такие названия, как гигроскопическая и адсорбционная вода.

Выделяют два основных направления в толковании природы связи гигроскопической (или прочно связанной) воды с поверхностью глинистых минералов: 1) направление, предполагающее возникновение физической связи воды с глинистыми минералами;

2) направление, предполагающее возникновение химической связи воды с глинистыми минералами. Кроме того, в последнее время высказывалась точка зрения возникновения одновременно и химических и физических связей в процессе адсорбции воды глинистыми минералами в пределах прочного ее связывания [16]. Основными доводами в пользу первой точки зрения являются: а) характер изотерм адсорбции паров воды (S -образные изотермы, полимолекулярная адсорбция, осложненная капиллярной конденсацией); б) величина теплоты смачивания различных веществ (и в том числе глин), отнесенная к одному грамму связанной воды и не зависящая от природы сорбента [68, 153] (аналогия между связыванием воды и ее замерзанием); в) результаты исследования подвижности связанной воды с помощью метода ЯМР [196, 197].

Доводами в пользу второй точки зрения являются: а) совпадение величин теплот гидратации различных коллоидов (в том числе и глинистых минералов) с теплотами гидратации химических соединений (кристаллогидратов) 2000—3000 кал на 1 моль воды [215]; б) несовпадение изотерм сорбции и десорбции паров воды на глинистых минералах вплоть до самых малых величин равновесных P/P_s [12, 153]; в) структурные закономерности формирования гидратно-ионных слоев при кристаллическом набухании моноионных монтмориллонитов [48, 133, 258]; г) отсутствие капиллярной конденсации паров воды в глинистых порошках вплоть до равновесных $P/P_s \approx 0,9$ [120]; д) резкое разграничение свойств адсорбированной глинистыми минералами воды до и после равновесного $P/P_s \approx 0,9$ (плотность, равновесная толщина слоя и влияние обменных катионов) [120]. Однако обе указанные точки зрения имеют свои слабые стороны и не располагают пока достаточно обоснованными подтверждениями для выдвинутых гипотез. Например, привлечение теории БЭТ для анализа изотерм адсорбции на глинистых минералах носит формальный характер и не отвечает предъявляемым для этого требованиям [94]. Результаты же исследования подвижности адсорбированной глинистыми минералами воды при различных значениях равновесных P/P_s с помощью ЯМР нельзя слишком прямолинейно интерпретировать для оценки фазового состояния воды в глине. По этому вопросу интересные соображения высказал Г. Б. Бокий [17], учитя специфику кристаллохимии поверхности глинистых минералов и тепловое движение адсорбированных молекул воды. Он пришел к выводу, что адсорбированное вещество (вода), находясь на поверхности кремнекислородного слоя глинистых минералов, будет восприниматься физическими методами как жидкость, напоминая трансляционное движение молекул в жидкости.

Общим недостатком второй точки зрения на характер связи прочно связанной воды с глинистыми минералами является, с одной стороны, слабая изученность кристаллохимии поверхности вообще и глинистых минералов в частности [93], а с другой стороны, связанное с этим отставание развития теории поверхностных химических соединений, начало которой было положено трудами Н. Шиллова и др. [93, 129, 274].

Следует отметить, что, независимо от взглядов различных учёных на природу связи гигроскопической воды с глинистыми минералами, сложилось в общем два представления о прочно связанной воде глин с точки зрения количественной характеристики этого понятия. Многие исследователи считают границей прочно связанной воды влагосодержание, соответствующее так называемой максимальной гигроскопической влажности глинистых грунтов или почв, т. е. равновесному состоянию при P/P_s в пределах 0,94—1,0 [64, 82, 182, 188, 193, 197, 220]. Другие исследователи [99, 153] считают за такую границу влагосодержание в глинах при равновесном P/P_s в пределах 0,50—0,55.

Сейчас в распоряжении исследователей гидратации глин имеется комплекс физических и физико-химических методов изучения адсорбции (рентгеновский анализ, ядерный магнитный резонанс, инфракрасная спектроскопия и др.). В связи с этим увеличился приток информации по этому вопросу. Наличие же множества гипотез и в общем слабая изученность кристаллохимии поверхности глинистых минералов осложняют интерпретацию экспериментальных данных. Ученые, пытавшиеся характеризовать природу прочно связанной воды на поверхности глинистых минералов с позиций их структурных особенностей и характера структуры самой воды, расходятся во взглядах по этому вопросу. За рубежом, например, было предложено много гипотез о структуре первых водных слоев на глинистых минералах [244, 254 и др.]. Однако большинство из них слишком абстрактны и не учитывают влияния обменных катионов базисов глинистых минералов на структуру поверхностных гидратов.

В настоящее время еще некоторыми исследователями используются [171, 197, 198 и др.] две структурные модели связанный воды: 1) твердая, или льдоподобная и 2) двумерной жидкости. Р. Т. Мартин [257] в своем обзоре подробно характеризует эти модели. В общем они весьма абстрактны и используются как промежуточный этап в познании структуры адсорбированной воды.

Очень интересная гипотеза о природе прочно связанной воды глин была высказана Мерингом [258] для различных катион-замещенных форм монтмориллонита. Согласно Я. Л. Мерингу, в С-монтмориллоните первоначально адсорбированная вода укладывается октаэдрически вокруг Ca^{2+} . При этом с увеличением содержания воды сразу развивается двойной слой молекул воды. В Н-монтмориллоните по мере увеличения гидратации образуются следующие друг за другом слои молекул воды.

С. Хендрикс, Р. Нельсон и Л. Александер [245] пришли к выводу, что для Mg-монтмориллонита и других его щелочноземельных форм первая ступень гидратации связана с гидратацией катионов с шестью молекулами воды. Она завершается водным слоем, имеющим гексагональный тип структуры. Р. Е. Грим [48], обобщая данные различных исследователей, оценивает толщину нежидкой воды величинами 12—40 Å. Наличие «ступеней» в поглощении воды рассматривается сейчас как общее явление. Исследования Р. Муни, А. Кинена и А. Вуда [261] показали определенную зависимость образования молекулярных слоев воды в различных катионзамещенных монтмориллонитах от равновесного относительного давления водяных паров P/P_s . Оказалось, что для большинства катионзамещенных монтмориллонитов двухслойный комплекс с межслоевым расстоянием 15,6 Å является стабильным в широких пределах.

В нашей стране были выполнены интересные работы по исследованию прочно связаний воды на базе структурных моделей связанный воды. В частности, можно отметить работы

А. А. Ананяна [6], Р. И. Злочевской [82], М. В. Слонимской [197] и др. Работа Ю. И. Тарасевича, Ф. Д. Овчаренко и др. [199] с использованием ЯМР подтвердила гипотетические представления Г. Б. Бокия [14] о специфике гидратации поверхности глинистых минералов. Был сделан вывод, «...что воду, адсорбированную на монтмориллоните, необходимо рассматривать как динамическую фазу, постоянное нарушение и возобновление структуры которой определяется как быстрым протонным обменом между соседними молекулами воды, так и самодиффузней молекул воды в целом». Исследования прочно связанной воды глинистых минералов с помощью методов ЯМР [110] и ИКС [47, 158] позволили несколько углубить наши знания о структурных особенностях этой категории воды в глинах.

В грунтоведении сейчас пришли к выводу [193], что прочно связанная вода неоднородна. Выделяются три различные категории воды с разным уровнем энергетической связи: 1) прочно связанная вода наибольшего энергетического уровня связи или вода углов и сколов поверхности кристаллической решетки; 2) вода «ближней» гидратации ионов (преимущественно катионов), образованная в результате электростатических (ион-дипольных) связей, возникающих между ними и молекулами воды; 3) вода базальных граней глинистых минералов, связанная посредством водородных связей со структурными группами OH и O их поверхности.

§ 5. Рыхло связанная вода глин

Вопрос о рыхло связанной воде глинистых минералов изучен недостаточно полно и по нему пока отсутствует единая точка зрения.

Обычно под рыхлым связыванием воды глиной понимается гидратация глины сверх максимальной ее гигроскопичности [64, 128, 164, 193]. За максимальное же количество связанной воды в глинах принимается влагосодержание, соответствующее влажности их максимального набухания [193]. В развитии вопроса о распространении воды в почвах и глинах очень много было сделано А. Ф. Лебедевым [127, 128], который в 1919 г. ввел понятие «максимальная молекулярная влагоемкость почв». Это понятие означает наибольшее количество пленочной влаги, которое может бытьдержано почвой или глиной силами молекулярного притяжения. В более поздних работах С. И. Долгова [64], П. А. Крюкова и Л. Олмстеда [266] высказывались некоторые критические замечания по поводу этого определения А. Ф. Лебедева. В настоящее время Е. М. Сергеев считает, что «... величина молекулярной влагоемкости показывает, какое количество связанной воды содержится в грунте под воздействием поверхностных сил притяжения» [193].

Термин «рыхло связанная вода» был предложен в свое время А. В. Думанским, который понимал под рыхло связанной водой глин ту воду, которая связывается глиной сверх максимальной ее

тигроскопичности при соприкосновении ее с водой. При этом рыхло связанные воды входила наряду с прочно связанный в одну общую категорию «физически связанный» воды. После коллоидно-химических исследований глин, проведенных С. Маттсоном [134], большое внимание было уделено роли осмотических процессов гидратации глины в формировании их свойств [164, 193]. Так, например, В. А. Приклонский [175] рассматривает рыхло связанные воды «как воду диффузных оболочек внешней части двойного электрического слоя». Количество ее в данной породе зависит от состава обменных катионов и состава среды. При ее поглощении породой выделения тепла не происходит. Этую воду можно рассматривать как осмотически впитанную диффузной оболочкой. Далее он замечает, что «... с инженерно-геологической точки зрения осмотическую воду целесообразно подразделить на рыхло и очень рыхло связанные воды. Первая еще не обладает способностью сообщать глинистой породе пластические свойства, вторая обладает ею». В. А. Приклонский [164] считает, что рыхло связанные воды соответствует выделенной А. Ф. Лебедевым пленочной воде.

Е. М. Сергеев [193] подразделяет рыхло связанные воды на вторично ориентированную воду полислоев и воду, удерживающую осмотическими силами. Он считает, что «... вторично ориентированная вода полислоев образуется вокруг частиц и адсорбированных ионов благодаря межмолекулярным связям, возникающим между молекулами прочно связанный воды и молекулами воды, вновь поступающей в грунт. Она образует вокруг частиц как бы пленку, и поэтому А. Ф. Лебедев назвал ее пленочной водой. Этот вид связанный воды характеризуется малой связью с поверхностью, значительной подвижностью, но по структуре и свойствам он отличается от свободной воды. Присутствие вторично ориентированной воды полислоев обусловливает способность грунтов к взаимодействию с другими предметами, которое выражается в их липкости».

Второй вид рыхло связанные воды — осмотическая вода, которая образуется в результате проникновения молекул воды из раствора в диффузный слой мицеллы, где концентрация ионов оказывается большей, чем в растворе. А. А. Роде [182] придает значительно меньшее значение осмотическому процессу в формировании рыхло связанный воды глин. Он пишет [182]: «... рыхло связанные воды удерживается по преимуществу силами, исходящими от самой поверхности частиц и от внутренних слоев связанный воды и лишь в незначительной мере — силами, исходящими от обменных катионов». Это мнение приводит его в конце концов к мысли, что «... кажущаяся значительная сорбция воды почвами, насыщенными одновалентными катионами, особенно катионами лития и натрия, обусловливается не столько гидратацией обменных катионов, сколько распадом почвенных агрегатов и микроагрегатов на первичные частички, вследствие чего делается

возможной свободной сорбция воды всей поверхностью отдельных элементарных частиц. Гидратация же обменных катионов, если и играет какую-то роль в связывании воды, то лишь второстепенную». Эту идею впоследствии поддержали Ф. Д. Овчаренко [153] и И. В. Попов [163] для объяснения повышенного набухания в воде натриевых глин по сравнению с кальциевыми.

Представления зарубежных исследователей о связывании воды глинами достаточно полно обобщены в монографии Ф. Ф. Лоу [132]. Взгляд, которого придерживается он и многие другие зарубежные ученые в вопросе связывания воды глинистыми минералами, сводится к постепенному уменьшению степени упорядоченности структуры связанной воды с увеличением расстояния от поверхности минералов. В этом процессе разупорядочивания известную роль играет природа обменных катионов. Чем больше обменные катионы диссоциируют, тем меньше они нарушают структуру.

Сторонниками чисто осмотического процесса формирования рыхло связанной воды в глинах можно считать С. Маттсона [134], М. В. Чапека [215], Г. В. Куокова и Я. М. Сыркина [111].

В выяснении вопроса о природе рыхлого связывания воды глинами большой интерес представляют работы Б. В. Дерягина и Н. Ф. Бондаренко [21, 23] об особом структурном состоянии жидкостей с межмолекулярными водородными связями вблизи граничных поверхностей. Экспериментально была обнаружена и измерена сдвиговая прочность тонких слоев воды [23].

Таким образом, следует отметить еще недостаточно полное исследование природы процесса связывания воды глинистыми минералами на всех этапах их гидратации ввиду чрезвычайной сложности процессов, происходящих на границе фаз в этой дисперсной системе. Специфика этих процессов в глинистой системе обусловливается особенностями кристаллохимии поверхности глинистых минералов и особенностями структуры самой воды.

Глава III

ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ АДСОРБИОННЫХ ЦЕНТРОВ ПОВЕРХНОСТИ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ ОТНОСИТЕЛЬНО КАТИОНОВ И МОЛЕКУЛ ВОДЫ. АДСОРБИРОВАННАЯ ПРОЧНО СВЯЗАННАЯ ВОДА ГЛИНИСТЫХ И НЕГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

§ 1. Основные предпосылки к исследованию

Сам факт энергетической неоднородности адсорбционных центров поверхности глинистых минералов не вызывает сейчас ни у кого сомнений. Об этом свидетельствуют данные калориметри-

ческих исследований адсорбции воды глинами [69, 153 и др.], исследование закономерностей ионного обмена на глинистых минералах [9, 11, 29, 48], кривые дегидратации глинистых минералов [121, 222, 245] и др. Однако природа этой неоднородности адсорбционных центров поверхности глинистых минералов уже давно является предметом больших споров. Наиболее отчетливо эти противоречия проявились при попытках объяснить природу гидратации глинистых минералов. В общем здесь можно отметить ряд основных точек зрения.

Первая точка зрения, разделяемая П. Фагелером [208], С. Кюном [250], Х. Янертом [247], Ф. Альтеном и Б. Курмисом [227], сводится к тому, что в связывании воды глинистыми минералами в основном принимают участие обменные катионы; собственно поверхности глинистых минералов в этом процессе отводится крайне незначительная роль или же ей вообще не придается никакого значения. Из этого следует, что энергетическая неоднородность поверхности глинистых минералов относительно адсорбции воды обусловливается в основном энергетической неоднородностью самих обменных катионов на поверхности этих минералов.

При оценке этой точки зрения необходимо учесть, что она сформировалась в начале 30-х годов, когда структурная минералогия глин еще только зарождалась. Этим в основном и можно объяснить то резкое противопоставление роли катионов и поверхности глин в процессе их гидратации.

Вторая точка зрения на природу неравноценности, или энергетической неоднородности, адсорбционных центров глинистых минералов была высказана позже, когда в общем сложилось современное представление о структуре глинистых минералов благодаря успехам рентгеноструктурного анализа. Наиболее четко и сжато эти представления изложены в обобщающей монографии Р. Е. Грима [48]. Он указывает на три причины, вызывающие катионный обмен: 1) нарушение связей вокруг краев кристаллов глинистых минералов, т. е. оборванные валентные связи по углам и сколам кристаллов; 2) замещение внутри структуры четырехвалентного кремния трехвалентным алюминием в тетраэдрических слоях и трехвалентного алюминия ионами низкой валентности, обычно магнием, в октаэдрических слоях, что приводит к нескомпенсированным зарядам структурной ячейки глинистых минералов; 3) наличие водорода в наружном слое гидроксилов, способного замещаться обменными катионами. Р. Е. Гrim указывает, однако, что часть гидроксильных групп будет обнажаться вокруг обломанных краев глинистых минералов, а часть — на базисах кристаллов. Последнее характерно для каолинитовых минералов.

Исходя из этих представлений о кристаллохимической неравноценности адсорбционных центров поверхности глинистых минералов, Р. Е. Гrim замечает, что, очевидно, обменные катионы удерживаются глинистыми минералами с различной энергией свя-

зи. Однако он считает, что теория этого вопроса, основанная на структурных особенностях минералов, еще не разработана. Кстати, именно этим обстоятельством он объясняет слабую изученность природы ионизации (т. е. диссоциации) глинистых минералов в водной среде.

У третьей точки зрения по вопросу об энергетической неоднородности адсорбционных центров поверхности глинистых минералов, которой придерживается сейчас большинство исследователей глин [69, 82, 153, 193, 222, 245], сложилась, в общем, уже на базе хорошо изученной кристаллической структуры глинистых минералов. Согласно этой точке зрения энергетически более сильными адсорбционными центрами поверхности глинистых минералов являются обменные катионы; менее энергетически активными — центры адсорбции собственно поверхности глинистых минералов, с которыми вода связывается посредством водородной связи. При этом большая часть прочно связанной воды связана с центрами адсорбции второго типа, т. е. с собственно поверхностью глинистых минералов. Поэтому большая часть прочно связанной воды, удаляющаяся при низких температурах ($60-80^\circ$), согласно этой точке зрения, связана водородной связью с поверхностью собственно глинистых минералов. Меньшая же часть прочно связанной воды, удерживаемая наиболее сильно, связана с обменными катионами. Она составляет примерно 10—20% от всей прочно связанной воды глинистых минералов и удаляется полностью при $\sim 250-300^\circ$. Исследователи, придерживающиеся этой точки зрения, исходят из различных представлений о природе прочно связанной воды глинистых минералов. Расходятся их представления и о количественных характеристиках этой категории связанный воды.

Четвертой точки зрения в вопросе энергетической неоднородности и природы адсорбционных центров поверхности глинистых минералов придерживаются О. М. Мдивнишвили, Н. П. Вяжиров и др. [34, 136—139]. Автором этой гипотезы является О. М. Мдивнишвили [136, 138]. Критически рассмотрев представления Р. Е. Грима [48], он заметил, что опыт не подтверждает того общепринятого представления, что ионообменная способность глин является в основном следствием гетеровалентных изоморфных замещений в решетках глинистых минералов.

Наиболее подробно вопрос о природе активных центров на поверхности глинистых минералов рассмотрен О. М. Мдивнишвили. Для выяснения роли поверхностных гидроксильных групп в обменной способности глинистых минералов им были синтезированы органо-производные монтмориллонита, позволяющие исключить роль гидроксильных групп в обменной активности глинистого минерала. Ионообменные центры, обусловленные изоморфным замещением в структуре, при этом сохраняли свою активность. Было обнаружено [139], что на долю гидроксильных групп поверхности, участвующих в обменной способности монтморилло-

нита, приходится около 25% всей емкости обмена. Для каолинита же оказалось, что роль гидроксильных групп, связанных атомами кремния на границах тетраэдрического слоя, в обменной способности этого глинистого минерала значительно меньше. Однако здесь возрастает роль ненасыщенных атомов на границе октаэдрического слоя.

В общем же на основании экспериментальных данных О. М. Мдивнишвили была установлена для каолинитовых и для монтмориллонитовых минералов однотипность активных центров их поверхности и выделены два основных типа: 1) электроноакцепторные центры, обусловленные протонизированными гидроксильными группами и электрононенасыщенными атомами на границе структурных слоев, адсорбированными многозарядными катионами и сильно поляризованными, хемосорбированными молекулами воды; 2) электронодонорные центры, обусловленные изоморфизмом в структуре и ненасыщенными связями на ребрах. Активность этих центров максимально реализуется в водной среде.

Пятая точка зрения на природу энергетической неоднородности адсорбционных центров поверхности глинистых минералов относительно катионов и молекул воды исходит из допущения того положения, что активная поверхность глинистых минералов для сорбции воды и катионов рассматривается как общая, т. е. исходными активными центрами для сорбции воды на их поверхности являются ионы кислорода базисов кристаллов, с которыми связаны сорбированные катионы. Наиболее последовательно и глубоко эта гипотеза изложена М. В. Эйришем [224, 225], согласно которому при адсорбции на глинистых минералах паров воды образуются поверхностные гидраты. Процесс же образования поверхностных гидратов рассматривается при этом как многоступенчатый единый процесс формирования гидратно-ионного слоя глинистых минералов. М. В. Эйриш, однако, рассматривает только случай гидратации монтмориллонита. Согласно гипотезе М. В. Эйриша, наиболее энергетически сильно связывается вода непосредственно с кислородными ионами базисов кристаллов, отделяя при этом катионы от анионной кристаллической поверхности. Дальнейшая сорбция воды сопровождается координацией молекул вокруг катионов.

Шестая точка зрения по вопросу энергетической неоднородности поверхности глинистых минералов относительно катионов и молекул воды, развиваемая автором настоящей работы, формально близка к предыдущей (пятой), поскольку она также сводится к гипотезе формирования поверхностных гидратов глинистых минералов. Однако природа энергетической неоднородности адсорбционных центров поверхности различных глинистых и не-глинистых минералов рассматривается с позиций кристаллохимии поверхности этих минералов, включая и оборванные валентные связи углов, ребер и сколов кристаллов. В этом смысле эта

гипотеза представляет развитие высказанных выше представлений [48]. Настоящая работа посвящена экспериментальному обоснованию этой гипотезы.

§ 2. Исследование энергетической неоднородности адсорбционных центров поверхности дисперсных минералов относительно катионов и молекул воды

Исследование энергетической неоднородности адсорбционных центров поверхности глинистых минералов относительно катионов проводилось с помощью спектрофотометрического анализа относительно катионов основного красителя метиленового голубого (МГ) и потенциометрического анализа.

Исследование же энергетической неоднородности адсорбционных центров глинистых минералов относительно молекуля воды проводилось с помощью анализа кривых дегидратации.

Спектрофотометрический анализ. Теоретические предпосылки спектрофотометрического анализа глинистых минералов в сочетании с адсорбией красителя МГ из водных растворов были опубликованы ранее [112, 113, 115]. Полученный нами экспериментальный материал показал, что при малых дозах МГ на спектральных кривых поглощения света имеются максимумы 620, 640, 660 и 680 мкм и отсутствуют максимумы 570 и 730 мкм . Последние максимумы появляются только при определенной дозе красителя. В связи с этим было сделано предположение, что максимумы первой группы характеризуют состояние красителя на более энергетически сильных адсорбционных центрах сколов и углов кристаллов, а максимумы 570 и 730 мкм характеризуют состояние МГ на базисах глинистых минералов. Доказательства этого были опубликованы ранее [112, 113, 115]. На рис. 2 (а, б) можно проследить на спектральных кривых зависимость соотношения максимумов 570 и 680 мкм , т. е. максимумов, характеризующих соответственно адсорбцию МГ на базальных поверхностях и сколах кристаллов глинистых минералов монотермитовой (гидрослюдисто-каолинитовой) часовъярской глины различных степеней сухого помола на мельнице «Пульверизетте-2». Как это будет видно из дальнейшего материала, при растирании каолинитовых и гидрослюдистых глин более 30 мин начинает резко возрастать процесс разламывания кристаллов в направлении, перпендикулярном плоскости их базисов, и, следовательно, начинает заметно увеличиваться число адсорбционных центров по местам сколов кристаллов. На рис. 2 приведены результаты спектрофотометрического анализа только для исходного образца и максимально расщепленного.

Каждый рисунок характеризует серию спектральных кривых метиленового голубого (МГ), адсорбированного на монотермитовой глине в ее однопроцентной водной суспензии в зависимости от дозы красителя. На кривых видно, что с увеличением дозы

красителя МГ на некотором этапе появляется максимум 570 м μ , характеризующий адсорбцию МГ на базисах кристаллов; причем с увеличением времени помола, т. е. с увеличением числа сколов кристаллов, максимум 570 м μ появляется при все более высоких дозах красителя. Это подтверждает имевшиеся ранее предположения о том, что адсорбционные центры сколов и углов кристаллов являются наиболее энергетически сильными. Для выявления

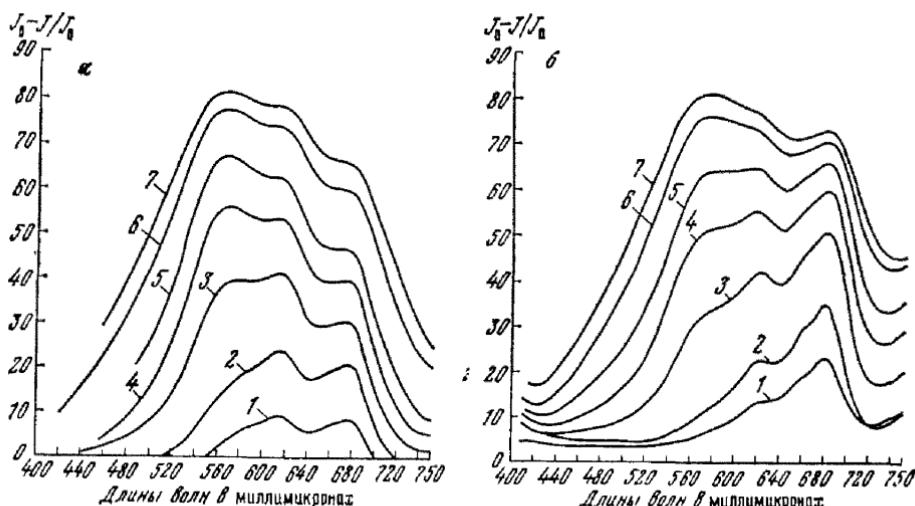


Рис. 2. Спектральные кривые поглощения света метиленовым голубым (МГ) на часовъярском монотермите — исходном (а) и подвергнутом 30-часовому сухому помолу (б):
1 — МГ в количестве 0,05% от Е; 2 — 0,1%; 3 — 0,3%; 4 — 0,6%; 5 — 1%; 6 — 2%; 7 — 3% от Е (Емкости обмена глины)

более четкой закономерности адсорбции МГ различными адсорбционными центрами поверхности глинистых минералов была использована условная относительная величина — отношение интенсивностей максимумов 570 и 680 м μ , т. е. $\frac{J_{570}}{J_{680}}$. Мы допустили, что при малых дозах красителя (до 3% от емкости обмена) величина J_{570} пропорциональна количеству МГ, адсорбированному на базальных плоскостях кристаллов, а величина J_{680} — соответственно количеству МГ на сколах и углах кристаллов. На рис. 3 приведена зависимость величины $\frac{J_{570}}{J_{680}}$ от количества красителя МГ, адсорбированного на поверхности часовъярской монотермитовой глины и талька различных степеней механического помола.

Из рис. 3 видно, что сначала адсорбция МГ на монотермите идет с максимумом поглощения света 680 м μ (малое значение $\frac{J_{570}}{J_{680}}$). В узком интервале первых малых доз МГ происходит резкое возрастание отношения $\frac{J_{570}}{J_{680}}$. Тот факт, что сначала ад-

сорбция МГ идет с максимумом поглощения 680 м μ (а также 620, 640, 660 м μ), свидетельствует о том, что эти максимумы характеризуют большую энергию связи катионов МГ с центрами адсорбции, чем максимум 570 м μ . Далее из рис. 3 видно, что с увеличением времени помола монотермита, т. е. с возрастанием числа активных адсорбционных центров по межстям сколов кристаллов величина

$\frac{J_{570}}{J_{680}}$ при соответствующих дозах МГ постепенно уменьшается. С увеличением степени разрушенности кристаллов глинистых минералов и с приближением их к рентгеноаморфному состоянию характер кривых монотермита все более приближается к характеру кривых для неглинистого минерала талька, растижение которого не оказывается на результатах спектрофотометрического анализа.

Таким образом, из данных спектрофотометрического анализа, приведенных на рис. 3, можно сделать вывод, что центры адсорбции относительно катионов на поверхности углов, ребер и сколов кристаллов глинистых минералов составляют лишь небольшую часть от общего количества центров адсорбции. Эта меньшая часть активных центров поверхности глинистых минералов обладает заметно большей энергией адсорбции относительно катионов, чем преобладающая часть активных центров базальных граней кристаллов. Для неглинистых же минералов характерна адсорбция катионов с повышенной энергией связи с поверхностью углов и сколов кристаллов.

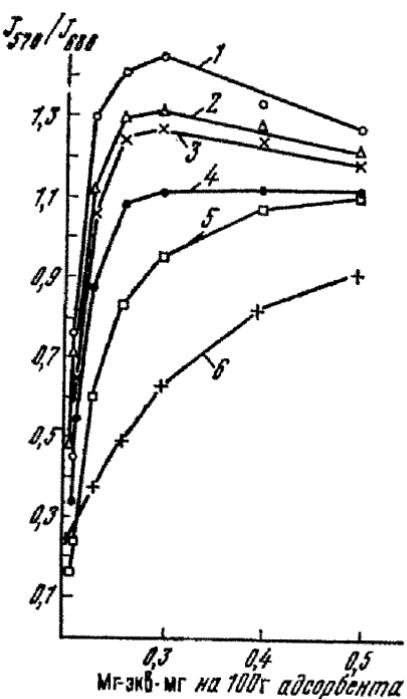


Рис. 3. Зависимость отношения интенсивностей поглощения света от количества МГ для монотермита (1-5) и талька (6) различных степеней помола:

1 — исходный образец; 2 — 1 ч помола; 3 — 4 ч помола; 4 — 10 ч; 5 — 30 ч; 6 — тальк различных степеней помола (2, 10, 18, 30 ч)

Анализ кривых дегидратации. Энергетическая неоднородность адсорбционных центров глинистых минералов проявляется и в различной прочности связывания молекул воды на их поверхности. В работах С. Хендрикса [245] и Е. А. Шурыгиной [222] указывалось на то, что примерно 90% адсорбированной глинистыми минералами при $P/P_0 = 0,55$ воды удаляется при нагревании до 60°. Однако интерпретация этого факта авторами носила чисто гипотетический характер. Наши данные не подтвердили их предположения о том, что большая часть менееочно связанной ад-

сорбированной воды является собственно адсорбированной силикатной поверхностью гигроскопической влагой, а меньшая часть болееочно связанный воды является водой гидратации обменных катионов.

Исследования по дегидратации глин проводились нами в зависимости от их минералогического состава (исследовались мономинеральные глины), состава обменных катионов, степени механического помола и равновесной упругости водяных паров. Все образцы в виде порошков помещались в эксикатор над насыщенным раствором $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ при 20° с относительной влажностью воздуха 55%. Дегидратация проводилась в термостате с температурным интервалом 10° в пределах от 30 до 250° . При температуре 250° практически удаляется вся адсорбированная вода [106, 171, 245, 146, 281]. При каждой температуре дегидратация проводилась до получения постоянной массы образца.

Для нашего исследования оказалось целесообразным строить графики зависимости потери воды от температуры высушивания не по абсолютным потерям воды, а по относительным, выражая количество удалившейся при каждой температуре воды в процентах от максимальной потери воды при 250° . В этом случае мы как бы исключаем при сравнении различных кривых дегидратации абсолютные значения сорбционной емкости минералов относительно воды и тем самым более наглядно показываем энергетическую неоднородность прочно связанный воды.

На рис. 4 приведены кривые дегидратации каолинитовых, монтмориллонитовых и гидрослюдисто-каолинитовой (часовъянской) глин с естественным составом обменных катионов. На рис. 4 видно, что адсорбированная вода на поверхности всех глин энергетически неоднородна. При $60-70^\circ$ наблюдается более или менее резкий перелом кривых дегидратации. При этих температурах все глины теряют большую часть адсорбированной воды. При этом каолинитовые глины теряют около 60% воды, монтмориллонитовые — 75—90%, монотермит часовъянский — около 75%.

Из рисунка видно, что на каолините адсорбированная вода связана более прочно, чем на монтмориллоните.

На рис. 5 приведены кривые дегидратации катионзамещенного аскангеля. Для других образцов глинистых минералов получена аналогичная зависимость. Для всех образцов характерны более или менее заметные перегибы на кривых дегидратации при $60-70^\circ$. Однако у глинистых минералов, насыщенных катионами Na^+ и K^+ , до температуры 60° удаляется 80—87% адсорбированной при $P/P_s=0,55$ воды, в то время как у Ca^{2+} - Mg^{2+} -глинистых минералов при этой же температуре удаляется всего лишь 60% воды. Из рис. 5 видно, что по степени влияния на прочность связи адсорбированной воды с поверхностью глинистых минералов все изученные катионы можно расположить в следующий ряд: $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ \geq \text{Na}^+$.

Нами было проведено специальное исследование процесса сухого помола глинистых и неглинистых минералов в различных агатовых мельницах. Результаты этих исследований приведены в главе VI.

На рис. 6 показаны кривые дегидратации монотермита часовъярского различных степеней помола. Аналогичные результаты были получены и для каолина. Из рисунка видно, что с увеличением числа сколов кристаллов, т. е. с повышением наиболее энер-

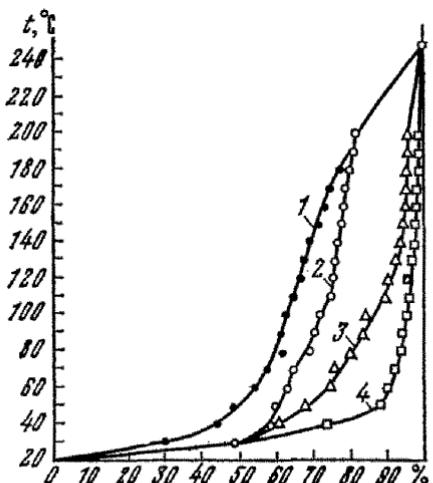


Рис. 4. Кривые дегидратации различных глин, равновесно увлажненных при $P/P_S = 0,55$:

1 — каолин глуховецкий; 2 — каолин просяновский; 3 — гумбрин и киль крымский; 4 — бентонит огланлинский

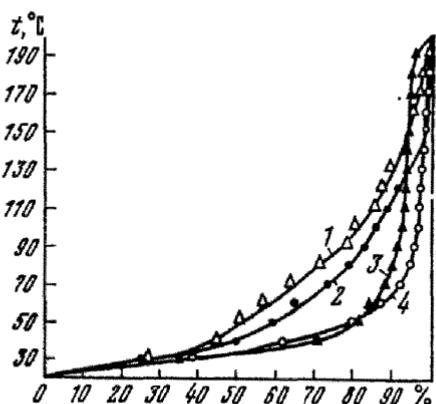


Рис. 5. Кривые дегидратации образцов катионзамещенного аскангеля, равновесно увлажненных при $P/P_S = 0,55$:

1 — Mg-глина; 2 — Ca-глина; 3 — K-глина; 4 — Na-глина

гетнически активных центров адсорбции, увеличивается количество воды, удаляющейся при более высоких температурах, и соответственно уменьшается относительная потеря воды при низких температурах. Например, при 60° с поверхности нерастертого образца часовъярского монотермита десорбируется 70% адсорбированной (при $P/P_S=0,55$) воды, после 10 ч. помола это количество снижается до 50%, а после 30 ч. помола — до 30%. Кривые дегидратации неглинистого минерала талька различных степеней помола практически накладываются одна на другую, что свидетельствует об однородности адсорбционных центров на поверхности талька. То же самое наблюдается и для неглинистого минерала мусковита. Температура 60° в этих случаях не является характеристической.

Учитывая приведенные выше данные по дегидратации глинистых минералов, а также результаты исследования Е. А. Шурыгиной [222], мы условно разделили адсорбированную воду глинистых

тых минералов на две категории: низкотемпературную (удаляется до 60°) и высокотемпературную (удаляется до 250°). Из данных, приведенных на рис. 6, можно сделать вывод, что преобладающее количество адсорбционных центров глинистых минералов находится на базисах кристаллов, а энергия адсорбции этих центров меньше энергии адсорбции центров, находящихся на сколах кристаллов. Для неглинистого минерала талька, имеющего также

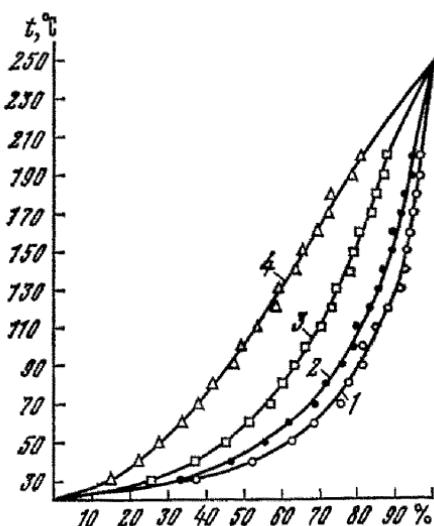


Рис. 6. Кривые дегидратации монотермита часовьлярского различных степеней помола, равновесно увлажненного при $P/P_s = 0,55$:
1 — исходный образец; 2—4 ч помола;
3 — 10 ч; 4 — 30 ч

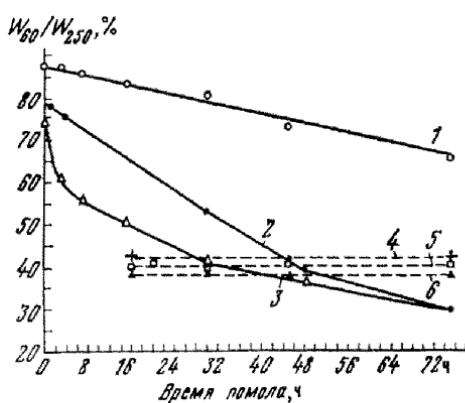


Рис. 7. Зависимость величины $\frac{W_{60}}{W_{250}}$ от времени растирания глинистых (1 — монтмориллонит; 2 — монотермит; 3 — каолинит) и неглинистых (4 — пирофиллит; 5 — мусковит; 6 — тальк) минералов

слоистую структуру, адсорбционные центры представлены в основном оборванными валентными связями по сколам кристаллов; энергетически они более сильные, чем преобладающая часть адсорбционных центров глинистых минералов. Если принять условно, что количество адсорбированной воды, удаленной с поверхности глинистых минералов при 60°, представлено в основном водой базальных граней, то отношение количества воды, удаленной при 60°, к количеству воды, удаленной при 250° ($\frac{W_{60}}{W_{250}}$), может характеризовать относительное число адсорбционных центров базисов кристаллов. На рис. 7 показана зависимость величины $\frac{W_{60}}{W_{250}}$ от времени помола (в агатовой мельнице «Пульверизэтте-0») глинистых и неглинистых минералов, выдержаных до равновесного состояния при $P/P_s = 0,55$. Активные центры поверхности неглинистых минералов однородны по энергии адсорбции

и более прочно связывают адсорбированную воду (низкое значение величины $\frac{W_{60}}{W_{250}}$), чем преобладающая часть адсорбционных центров поверхности глинистых минералов. С увеличением времени помола число наиболее активных центров адсорбции глинистых минералов увеличивается. Разламывание кристаллов различных глинистых минералов в течение помола в агатовой мельнице

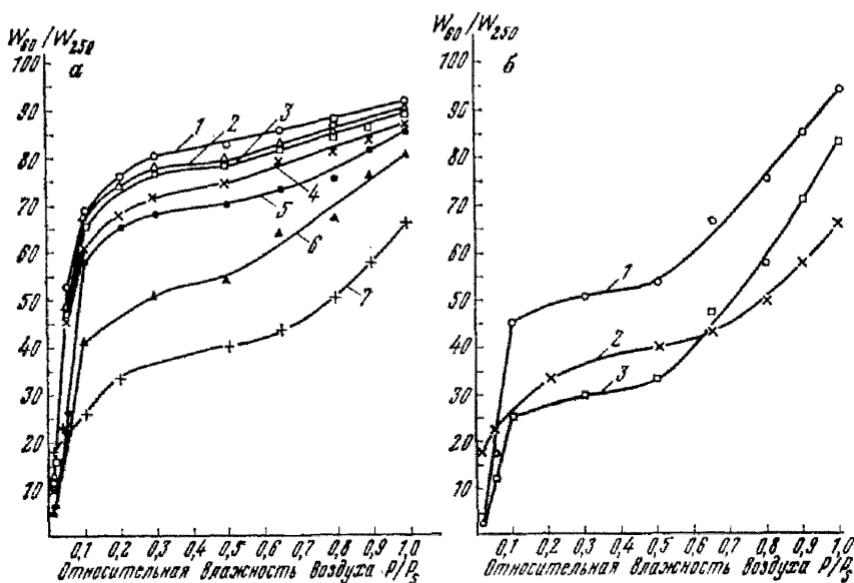


Рис. 8. Зависимость величины $\frac{W_{60}}{W_{250}}$ от равновесной упругости водяных паров над глинистыми и неглинистыми минералами различной степени помола
 а — монтмориллонит (аскангель): 1 — исходный образец; 2—7 ч помола; 3 — 15 ч помола;
 4 — 30 ч помола; 5 — 45 ч помола; 6 — 75 ч помола; 7 — мусковит различных степеней помола;
 б — каолин просяновский: 1 — исходный образец; 2 — 15 ч помола; 3 — мусковит различных степеней помола

«Пульверизетте-0» происходит с различной интенсивностью. Так, например, монтмориллонитовая глина растирается менее интенсивно, чем гидрослюдисто-каолинитовая (монотермит) или каолинитовая.

Для изучения прочности связи адсорбированной воды на глинистых минералах в зависимости от энергетической неоднородности адсорбционных центров их поверхности (базисы, сколы кристаллов) мы получили зависимость величины $\frac{W_{60}}{W_{250}}$ для монтмориллонитовой и каолинитовой глин, а также для неглинистого минерала мусковита различных степеней помола от величины относительной упругости водяного пара P/P_s . Результаты исследований приведены на рис. 8. Из этих данных можно сделать следующие выводы:

1. Первые порции адсорбированной воды удерживаются поверхностью глинистых минералов с максимальной энергией связи. Перелом кривой зависимости $\frac{W_{60}}{W_{250}}$ от P/P_s наблюдается для глинистых минералов при $P/P_s = 0,1$, когда резко возрастает количество менее прочно связанной адсорбированной воды. Это наблюдение хорошо согласуется с данными по рентгеновскому изучению формирования межслоевой воды в монтмориллоните.

2. Зависимость $\frac{W_{60}}{W_{250}}$ от P/P_s для глинистых минералов различной степени помола свидетельствует о том, что наиболее сильно связанная вода на глинистых минералах находится на поверхности сколов кристаллов, т. е. с увеличением степени помола величина $\frac{W_{60}}{W_{250}}$ возрастает, что ведет к уменьшению величины $\frac{W_{60}}{W_{250}}$.

3. У каолинитовой глины относительное количество высокотемпературной (т. е. более сильно связанной с поверхностью) воды больше, чем у монтмориллонитовой глины, что свидетельствует о том, что у каолинита большая (по сравнению с монтмориллонитом) часть адсорбционных центров приходится на оборванные связи сколов и углов кристаллов.

4. Приведенные на рис. 8 графики весьма близки графику на рис. 3, построенному по данным спектрофотометрического анализа ($\frac{J_{570}}{J_{650}}$). Это подтверждает общую закономерность адсорбции катионов МГ и воды на различных по энергии адсорбционных центрах поверхности глинистых минералов (на сколах кристаллов и базальных гранях).

5. Для неглинистого минерала соотношение $\frac{W_{60}}{W_{250}}$ не изменяется с увеличением разрушенности кристаллов и возрастает в пределах $P/P_s < 0,5$ монотонно. Лишь с началом капиллярной конденсации воды в микропорах неглинистых минералов наблюдается заметное возрастание этой величины.

Потенциометрический анализ. С помощью потенциометрического анализа с использованием Na-стеклянного электрода нам удалось количественно оценить энергетическую неоднородность адсорбционных центров поверхности глинистых минералов, проявившуюся в увеличении степени диссоциации Na-монтмориллонита и Na-гидрослюды (часовъянская глина), при введении в суспензии Na-глин определенных количеств обменного кальция. Это явление было замечено Н. А. Комаровой и И. Н. Антиповым-Каратаем [98].

Нами был приготовлен ряд дialisированных суспензий Na-монтмориллонита и Na-гидрослюды с возрастающим содержанием обменного кальция. Суспензии готовились путем смешивания определенных количеств суспензий Na- и Ca-глин известных концентраций. После установления равновесия и перераспределения обменных катионов в соответствии с величинами энергии адсорб-

ции Na^+ и Ca^{2+} проводилось потенциометрическое определение активности обменного Na^+ в глинистых суспензиях с помощью Na-стеклянного электрода. Результаты экспериментов, приведенные на рис. 9, показывают, что увеличение степени диссоциации глин с возрастанием соотношения обменных $\frac{\text{Ca}^{2+}}{\text{Na}^+}$ происходит лишь до определенной величины этого соотношения, примерно равного 3—4%.

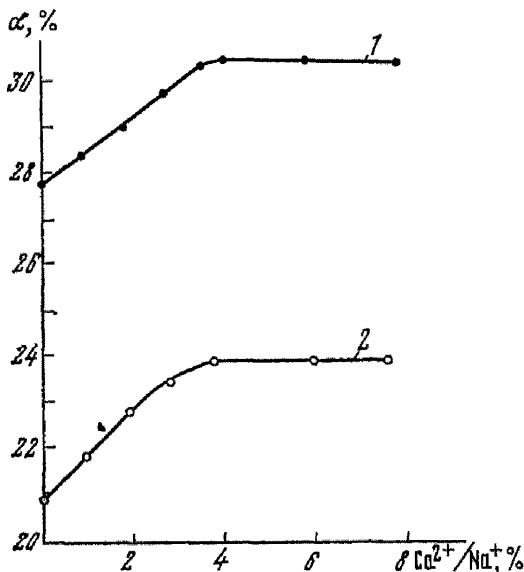


Рис. 9. Зависимость степени поверхности диссоциации Na -глинистых минералов в воде (α) от величины соотношения обменных катионов $\frac{\text{Ca}^{2+}}{\text{Na}^+}$ при взаимодействии между собой Ca - и Na -глинистых водных суспензий (фр. $<1\mu$):

1 — монотермит часовъярский; 2 — аскангель

Исходя из высказанного выше положения о большей энергии адсорбции активных центров по местам оборванных связей на углах и сколах кристаллов глинистых минералов, полученные результаты можно объяснить тем, что двухвалентные ионы Ca^{2+} в смеси суспензий Ca - и Na -глин переходят на наиболее активные центры адсорбции поверхности Na -глинистых минералов. Ионы же Na^+ вытесняются и занимают центры адсорбции с меньшей энергией связи. В результате увеличивается количество ионов Na^+ , связанных менееочно с поверхностью, и общая активность обменного натрия в суспензии увеличивается. Однако количество наиболее энергично связывающих катионы центров адсорбции

на поверхности глинистых минералов составляет лишь небольшую долю от общего количества адсорбционных центров. Поэтому при соотношении $\frac{\text{Ca}^{2+}}{\text{Na}^+} \approx 3—4\%$ достигается постоянная величина степени поверхностной диссоциации Na -глин.

Подводя итоги первому этапу исследования энергетической неоднородности адсорбционных центров поверхности глинистых минералов и природы прочно связанной воды, можно сделать некоторые предварительные заключения, которые будут далее развиты на следующем этапе экспериментального исследования.

1. Адсорбционные центры поверхности глинистых минералов энергетически неоднородны. Большая часть их удерживает обменные катионы и молекулы адсорбированной воды с относительно небольшой энергией связи. Вода, связанная с этими адсорбцион-

ными центрами, удаляется при температурах до 60—70° или при 20° — при равновесном относительном давлении паров воды $P/P_s < 0,1$. Очень небольшая часть адсорбционных центров поверхности глинистых минералов удерживает обменные катионы и молекулы воды с большей энергией связи. Вода, связанная с этими центрами адсорбции, удаляется при температурах до 250° или при 20° — при равновесном $P/P_s < 0,1$.

2. Адсорбционные центры поверхности неглинистых минералов (примерно равной степени дисперсности с глинистыми минералами) энергетически более однородны. Они представлены в основном обрванными валентными связями сколов и углов кристаллов. Вода, связанная с этими центрами адсорбции, удаляется при более высоких температурах по сравнению с преобладающей частью прочно связанной воды глинистых минералов и соответствует по всей природе энергетически более прочно связанной воде глинистых минералов. Какие-либо характеристические температуры на кривых дегидратации неглинистых минералов отсутствуют.

3. Экспериментальные данные позволяют полагать, что преобладающая часть адсорбционных центров поверхности глинистых минералов находится на базальных гранях их кристаллов.

С нашей точки зрения безусловный факт адсорбционной активности базальных граней кристаллов глинистых минералов и наличия на их поверхности обменных катионов и прочно связанной воды можно объяснить с позиций гипотезы Г. Б. Бокия [17].

4. Согласно изложенным выше экспериментальным фактам, меньшая часть прочно связанной воды и обменных катионов глинистых минералов качественно отлична от значительно большей их части, связанной с базисами кристаллов. Это, по-видимому, те катионы и вода, которые связаны адсорбционными центрами поверхности сколов и углов кристаллов. По состоянию на поверхности глинистых минералов они фактически не отличаются от катионов и воды на поверхности диспергированных неглинистых минералов.

5. Характеристической температурой, разделяющей прочно связанную воду глинистых минералов на две категории по энергетическому уровню связи ее с их поверхностью (воду базисов кристаллов и воду сколов и углов кристаллов), является температура в пределах 60—70° С. Соответственно характеристическим относительным давлением паров воды (при 20° С), разграничающим эти категории воды, является $P/P_s = 0,1$.

§ 3. Исследование природы и свойств прочно связанной глинистыми минералами воды

В основу исследования природы и свойств прочно связанной воды глинистых минералов нами была положена рабочая гипотеза о формировании при определенных условиях внешней среды на поверхности глинистых минералов поверхностных солеобразных гидратов. Эти условия являются характерными для зоны

гипергенеза, т. е. для зоны формирования и устойчивого состояния глинистых минералов в земной коре. Они характеризуются низкими температурами и давлением и присутствием воды в виде жидкой или газообразной фазы. Вследствие этого глинистые минералы находятся в природе всегда в гидратированном состоянии. Поэтому и обменные катионы, и прочно связанная вода являются неотъемлемыми элементами их структуры. Для неглинистых же минералов класса силикатов с аналогичным глинистым минералам слоистой структурой (пирофиллит, тальк, слюда и др.) термодинамические условия их образования были совершенно иные. Эти минералы образовались при высоких температурах и давлениях из расплавов магматических пород в отсутствии воды как жидкой фазы. Высокая степень дисперсности для них не является характерной и может быть лишь следствием процессов выветривания в верхних горизонтах земной коры. В этом случае их можно рассматривать как естественное сырье для образования в зоне гидрогенных процессов тех или иных типов глинистых минералов.

Мы полагаем, что для глинистых минералов в целом характерно наличие гидратно-ионного слоя на базисах кристаллов с относительно пониженней энергетической связью их с силикатной поверхностью. По величине энергии гидратации сухих глинистых минералов, составляющей примерно 2000—3000 кал на 1 моль связанной воды [215], можно заключить, что она имеет один порядок с энергией гидратации солей, образующих кристаллогидраты. Этот факт, как уже говорилось выше, свидетельствует об однотипности процессов гидратации глинистых (и других) коллоидов и гидратации солей, образующих кристаллогидраты. В этой работе мы пытаемся экспериментально обосновать гипотезу о наличии на поверхности глинистых минералов различных типов поверхностных гидратов в зависимости от энергетической неоднородности адсорбционных центров этих минералов относительно катионов и молекул воды и в первую очередь в зависимости от энергетической неоднородности адсорбционных центров базальных поверхностей кристаллов глинистых минералов, а также центров поверхностей углов и сколов кристаллов. Выделение и противопоставление именно этих качеств в глинистых минералах позволит, по нашему мнению, найти те принципиальные различия между глинистыми и неглинистыми минералами, которые так отчетливо проявляются в их свойствах в процессе гидратации.

В данном разделе приводятся результаты исследования закономерностей гидратации глинистых минералов и свойств различных категорий связанной воды на их поверхности на основании:

1) рентгенографического исследования межплоскостного расстояния d_{001} * в катионзамещенных монтмориллонитах в зависимости

* Рентгеновское исследование проводилось В. В. Пономаревым с помощью дифрактометра УРС-50-и.

от относительной упругости водяных паров; 2) изотерм адсорбции паров воды на глинистых и неглинистых минералах; 3) измерения объема связанной воды на поверхности катионзамещенных монтмориллонитов и каолинитов при различных равновесных P/P_s .

Были использованы следующие глины: монтмориллонитовая глина «аскангель», каолин Просяновского месторождения, гидрослюдисто-каолиновая глина «часовъярский монотермит» и неглинистый минерал слоистой структуры — пирофиллит. Образцы насыщались катионами Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} путем обработки их водными растворами соответствующих солей — хлоридов и очистки от электролита путем диялиза. Далее образцы высушивались, растирались обычным способом и пропускались через сито с размером ячеек 0,25 мм. Образцы катионзамещенных минералов в виде порошков выдерживались в течение 2,5 мес в эксикаторах с определенным относительным давлением паров воды (P/P_s от 0 до 0,98) до равновесного состояния. Далее образцы катионзамещенных монтмориллонитов помещались в специальную приставку с небольшим замкнутым объемом для рентгенографического анализа. Запись линий 001 проводилась с помощью дифрактометра УРС-50-и в течение 1—1,5 мин при одинаковых условиях съемки. Вторая партия образцов из эксикаторов взвешивалась и высушивалась при 250° . На основании этих данных строились изотермы адсорбции. Третья партия образцов из эксикаторов взвешивалась обычным способом и гидростатически в керосине, после чего рассчитывался объем связанной воды.

За величину удельной поверхности монтмориллонита нами была принята величина $560 \text{ m}^2/\text{г}$, полученная по методу адсорбции [118].

На основании экспериментальных данных рассчитывались: 1) плотность связанной воды катионзамещенных монтмориллонитов и каолинитов при различных равновесных P/P_s ; 2) условная толщина слоя адсорбированной воды при различных P/P_s по данным *: а) рентгеновского анализа (Δd_{001}), б) объема воды и удельной поверхности глины (h); 3) степень заполнения связанной водой поверхностного гидратно-ионного слоя катионзамещенных монтмориллонитов при различных равновесных P/P_s (как отношение $\frac{h}{\Delta d_{001}}$).

На рис. 10 на основании обобщения экспериментальных рентгенографических данных различных авторов [133] и наших ис-

* Под «условной толщиной слоя адсорбированной воды» в первом случае (а) мы понимаем приращение (Δd_{001}) к толщине элементарного трехслойного пакета дегидратированного монтмориллонита ($d_{001}=9,6 \text{ \AA}$) при данном равновесном P/P_s .

Во втором случае (б) — толщину мнимого водного слоя при условии равномерного распределения адсорбированной воды по поверхности минералов в соответствии с величиной их удельной поверхности [113].

следований [120] показан ступенчатый характер роста межплоскостного расстояния (d_{001}) в зависимости от равновесного относительного давления паров воды P/P_S для Na- и Ca—Mg-монтмориллонитов. Нами было показано ранее [120], что Cu—Ba—Li-монтмориллониты гидратируются по первому типу, характерному для Na-формы, а H—Sr-монтмориллониты — по второму типу (Ca—Mg-формы). Как видно из рис. 10, до равновесной влажности монтмориллонита $P/P_S < 0,1$ (а для Na-монтмориллонита

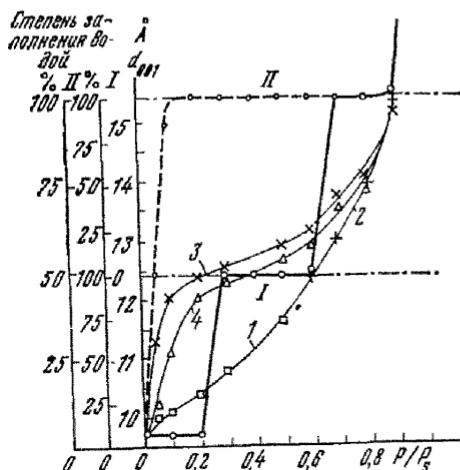


Рис. 10. Зависимость межплоскостного расстояния d_{001} Na-монтмориллонита (I) и Ca—Mg-монтмориллонита (II), а также степени заполнения его водой поверхностных гидратов от равновесной упругости водяных паров P/P_S :

1 — степень заполнения молекулярного слоя Na-монтмориллонита; 2 — то же, для димолекулярного слоя; 3 — степень заполнения димолекулярного слоя Mg-монтмориллонита; 4 — то же, для Ca-монтмориллонита.

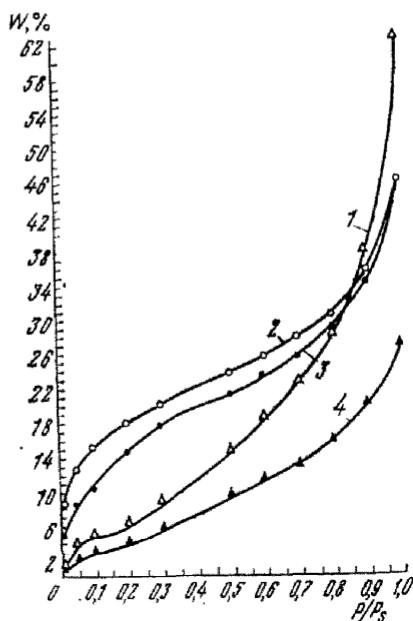


Рис. 11. Изотермы адсорбции паров воды на катионзамещенном монтмориллоните:

1 — Na; 2 — Mg; 3 — Ca; 4 — K-монтмориллонит

вплоть до $P/P_S = 0,2$) межслоевой гидратно-ионный слой еще не сформировался, и приращение к межбазальному расстоянию полностью дегидратированного монтмориллонита ($d_{001} \approx 9,6 \text{ \AA}$) меньше диаметра молекулы воды ($2,7 \text{ \AA}$). Большая часть адсорбированных молекул воды связывается в начале гидратации (до $P/P_S \approx 0,1$) с активными центрами поверхности сколов и углов кристаллов, т. е. с наиболее энергетически сильными центрами адсорбции монтмориллонита. Следовательно, эта категория поверхностных гидратов монтмориллонита наиболее устойчива и сохраняется вплоть до $P/P_S = 0,1$.

Как показывают данные рентгенографического анализа, схематично представленные на рис. 10, для Na—Li—Ba—Cu-монт-

мориллонитов в пределах P/P_s от 0,1 до 0,55 характерно межплоскостное расстояние $d_{001}=12,4 \text{ \AA}$, т. е. приращение межбазисного расстояния (Δd_{001}) за счет гидратации соответствует диаметру молекулы воды.

Д. Бернал [20] называет гидрат монтмориллонита филогидратом с изменяющимся расстоянием между «слоями». Поэтому эту категорию поверхностного гидрата монтмориллонита (указанных катионзамещенных форм) мы условно называем поверхностным монофилогидратом. В пределах P/P_s от 0,6 до 0,90 по данным рентгенографического анализа для Na—Li—Ba—Си-монтмориллонитов характерно межслоевое расстояние $d_{001}=15,4 \text{ \AA}$ с соответствующим приращением $\sim 3 \text{ \AA}$. Этую категорию поверхностного гидрата монтмориллонита мы условно называем поверхностным дифилогидратом.

Для Ca—Mg—Sr—Н-монтмориллонитов результаты рентгенографического анализа (см. рис. 10) показали «одноступенчатый» тип зависимости d_{001} от P/P_s . После образования при $P/P_s=0,1$ поверхностных гидратов по местам сколов и углам кристаллов образовывался сразу двуводный гидрат, т. е. дифилогидрат, характеризующийся $\Delta d_{001}=5,4 \text{ \AA}$. Как видно из рис. 11, при $P/P_s=0,90$, когда завершается формирование «двуводного слоя» для всех форм монтмориллонита (кроме К-формы), изотермы пересекаются в точке, соответствующей влажности глины 32—34 %. Это же было замечено и М. В. Эйришем [224].

Обращаясь к рассмотрению закономерностей гидратации катионзамещенных монтмориллонитов в пределах равновесных P/P_s от 0 до 0,98, проанализируем результаты исследований, представленные в табл. 1.

1. Величина плотности связанной воды* на поверхности Na—Ca—Mg-монтмориллонитов согласуются по порядку величин с данными других исследователей, полученными для глин, крахмала и т. д. [171, 307]. В пределах широкого диапазона P/P_s от 0,1 до 0,9 она равна $\sim 1,3 \text{ г}/\text{см}^3$. При равновесном $P/P_s > 0,9$ плотность связанной воды снижается.

2. Судя по величинам условного заполнения водой «моно- и бимолекулярного» слоев поверхностных филогидратов при различных P/P_s (см. рис. 10 и табл. 1), можно полагать, что вплоть до равновесного $P/P_s=0,90$ связанная вода не образует единого сплошного молекулярного слоя, а носит островной характер.

3. Расчет «условной толщины» слоя адсорбированной воды для Na-монтмориллонита в зависимости от равновесного P/P_s показал, что при $P/P_s=0,6$ заканчивается формирование монофилогидрата с толщиной гидратно-ионного слоя 2,6 \AA . Это соответствует данным рентгеновского анализа, согласно которому при

* Поскольку адсорбированная вода на глинистых минералах в пределах равновесных P/P_s до 0,88 является их кристаллизационной водой, понятие «плотность прочно связанной воды» имеет лишь формальное значение, как, например, «плотность» кристаллизационной воды гипса.

Таблица 1

**Адсорбированная вода на поверхности катионзамещенных монтмориллонитов,
ее плотность и степень заполнения „моно- и димолекулярного“ слоев
поверхностных гидратов в зависимости от равновесного P/P_S**

| Образец | Равновесное P/P_S | Адсорбированная вода на 100 г сухой глины | | Плотность адсорбированной воды, г/см ³ ρ | Условная толщина слоя адсорбированной воды, Å | | Степень заполнения водой „моно- и димолекулярных“ слоев, % | Объем (глина+H ₂ O) при различных P/P_S , см ³ (расчет на 100 г сухой глины) |
|--------------------------|---------------------|---|------------------------|---|--|---|--|--|
| | | масса, г | объем, см ³ | | расчет по объему воды и удельной поверхности глины (h) | по данным рентгеновских анализов (Ad_{001}) | | |
| На-монтмориллонит | 0 | 0 | 0 | — | 0 | 0 | 0 | 38,00 |
| . | 0,01 | 1,4 | 1,28 | 1,80 | 0,11 | 0 | 4 | 39,28 |
| . | 0,05 | 3,8 | 2,51 | 1,51 | 0,45 | 0 | 17 | 40,51 |
| . | 0,1 | 4,8 | 3,38 | 1,44 | 0,60 | 0 | 22 | 41,38 |
| . | 0,2 | 6,2 | 4,50 | 1,38 | 0,80 | 0 | 30 | 42,50 |
| . | 0,3 | 8,7 | 6,64 | 1,31 | 1,2 | 2,7 | 44 | 44,64 |
| . | 0,5 | 14,6 | 11,32 | 1,29 | 2,0 | 2,7 | 74 | 49,32 |
| . | 0,6 | 18,4 | 14,27 | 1,29 | 2,6 | 2,7 | 97 | 52,27 |
| . | 0,7 | 22,4 | 17,10 | 1,31 | 3,1 | 5,4 | 20 | 55,10 |
| . | 0,8 | 28,4 | 21,80 | 1,30 | 3,9 | 5,4 | 50 | 59,80 |
| . | 0,9 | 37,9 | 29,26 | 1,29 | 5,2 | 5,4 | 97 | 67,26 |
| . | 0,98 | 62,4 | 51,58 | 1,20 | 9,2 | 9,5 | — | 89,58 |
| Са-монтмориллонит | 0 | 0 | 0 | — | 0 | 0 | 0 | 39,90 |
| . | 0,01 | 4,3 | 2,44 | 1,76 | 0,34 | 0,4 | 6 | 42,34 |

| | | | |
|--------------------------|------|------|-------|
| | 0,05 | 8,2 | 5,21 |
| . | 0,1 | 10,5 | 8,00 |
| . | 0,2 | 14,8 | 11,68 |
| . | 0,3 | 17,8 | 14,08 |
| . | 0,5 | 21,2 | 16,30 |
| . | 0,6 | 23,9 | 18,38 |
| . | 0,7 | 25,6 | 19,84 |
| . | 0,8 | 28,7 | 21,90 |
| . | 0,9 | 33,9 | 26,00 |
| . | 0,98 | 45,0 | 36,50 |
| Mg-монтмориллонит | 0 | 0 | 0 |
| . | 0,01 | 8,7 | 4,73 |
| . | 0,05 | 14,2 | 9,60 |
| . | 0,1 | 15,2 | 11,68 |
| . | 0,2 | 18,0 | 14,51 |
| . | 0,3 | 20,2 | 15,69 |
| . | 0,5 | 23,8 | 18,33 |
| . | 0,6 | 26,4 | 20,47 |
| . | 0,7 | 27,8 | 21,22 |
| . | 0,8 | 30,3 | 23,31 |
| . | 0,9 | 35,4 | 27,60 |
| . | 0,98 | 45,7 | 37,71 |

| | | | | |
|------|------|------|----|-------|
| 1,48 | 0,93 | 2,7 | 17 | 45,11 |
| 1,31 | 1,5 | ~5,0 | 28 | 47,90 |
| 1,27 | 2,1 | 5,4 | 40 | 51,58 |
| 1,27 | 2,5 | 5,4 | 46 | 53,98 |
| 1,30 | 3,0 | 5,4 | 55 | 56,20 |
| 1,30 | 3,3 | 5,4 | 61 | 58,28 |
| 1,29 | 3,5 | 5,4 | 65 | 59,74 |
| 1,31 | 3,9 | 5,4 | 72 | 61,80 |
| 1,30 | 5,0 | 5,4 | 93 | 65,90 |
| 1,21 | 6,7 | 8,5 | — | 76,40 |
| — | 0 | 0 | 0 | 39,45 |
| 1,84 | 0,84 | 0,4 | 16 | 44,18 |
| 1,48 | 1,7 | 2,7 | 32 | 49,05 |
| 1,30 | 2,1 | ~5,0 | 40 | 51,13 |
| 1,25 | 2,6 | 5,4 | 48 | 53,96 |
| 1,29 | 2,8 | 5,4 | 52 | 55,14 |
| 1,25 | 3,3 | 5,4 | 61 | 57,78 |
| 1,29 | 3,6 | 5,4 | 67 | 59,92 |
| 1,31 | 3,8 | 5,4 | 70 | 60,67 |
| 1,30 | 4,2 | 5,4 | 78 | 62,76 |
| 1,28 | 5,0 | 5,4 | 93 | 67,05 |
| 1,23 | 6,7 | 9,5 | — | 77,16 |

$P/P_s=0,6$ заканчивается первая ступень гидратации Na-монтмориллонита ($d_{001}=12,4 \text{ \AA}$).

При равновесном $P/P_s \approx 0,9$ согласно расчету «условной толщины» слоя адсорбированной воды для Na-монтмориллонита заканчивается формирование дифилогидрата с толщиной гидратно-ионного слоя $\sim 5,2 \text{ \AA}$. На основании же данных рентгеновского анализа при $P/P_s \approx 0,9$ также заканчивается вторая «ступень» гидратации Na-монтмориллонита ($\Delta d_{001}=5,4 \text{ \AA}$). Как видно из табл. 1 (графа 8), степень заполнения водой гидратно-ионного слоя поверхностного монофилогидрата Na-монтмориллонита при равновесном $P/P_s=0,6$ составляет $\sim 100\%$ ($\frac{h}{\Delta d_{001}}=0,97$).

Расчет «условной толщины» слоя адсорбированной воды для Ca- и Mg-монтмориллонитов в зависимости от равновесного P/P_s показал, что в этих случаях идет формирование сразу дифилогидротов. При равновесном $P/P_s=0,6$ для Ca—Mg-монтмориллонитов степень заполнения водой гидратно-ионного слоя поверхностного дифилогидрата Ca-монтмориллонита составляет 61% ($\frac{h}{\Delta d_{001}}=0,61$), Mg-монтмориллонита — 67%.

При равновесном $P/P_s \approx 0,9$ на внутренней и внешней поверхностях Na—Ca—Mg-монтмориллонитов завершается формирование дифилогидротов, т. е. гидратно-ионного слоя, равного по толщине удвоенному диаметру молекулы воды.

К сожалению, рентгенографический анализ не может быть использован для характеристики прочно связанной воды каолинита и гидрослюды, поскольку в этих случаях вместо внутренекристаллической воды имеет место межагрегатная вода наружных базисов кристаллов этих минералов. Однако полученные нами изотермы адсорбции паров воды катионзамещенным каолинитом [120] показывают те же закономерности, которые нами описаны для катионзамещенного монтмориллонита. Оказалось, что в диапазоне P/P_s от 0 до 0,55 Ca- и Mg-глины связывают воды больше, чем Na-форма. Как и для монтмориллонитов, для каолинитов были определены объем и «условная толщина» слоя прочно связанной воды при различных равновесных P/P_s по той же методике расчета, т. е. по объему связанный воды и величине удельной поверхности каолинитовой глины, равной $46 \text{ m}^2/\text{г}$. Результаты исследований сведены в табл. 2.

Данные, приведенные в табл. 2, свидетельствуют о том, что природа адсорбции прочно связанной воды на монтмориллоните и каолините одна и та же.

Несмотря на отсутствие для катионзамещенных каолинов рентгенографических данных, характеризующих в случае монтмориллонита его кристаллическое набухание, произведенный расчет «условной толщины» слоя адсорбированной воды на поверхности каолинита показал те же закономерности, что и для монтмориллонита. Например, для Na-каолина (см. табл. 2) при равновес-

Таблица 2

Адсорбированная вода на поверхности катионзамещенных каолинитов,
ее плотность и условная толщина слоя
в пределах поверхностных моно- и дифилогидратов
в зависимости от равновесного P/P_S

| Образец | Равновесное P/P_S | Адсорбированная вода на 100 г сухой глины | | Плотность адсорбированной воды, г/см ³ | Удельный вес глины, г/см ³ | Условная толщина слоя адсорбированной воды, Å | Объем (глина+H ₂ O) при различных P/P_S , см ³ (расчет на 100 г сухой глины) |
|-------------|---------------------|---|------------------------|---|---------------------------------------|---|--|
| | | масса, г | объем, см ³ | | | | |
| Na-каолинит | 0 | 0 | 0 | — | 2,59 | 0 | 38,61 |
| | 0,01 | 0,36 | 0,190 | 1,90 | 2,59 | 0,4 | 38,80 |
| | 0,05 | 0,61 | 0,446 | 1,37 | 2,58 | 1,0 | 39,06 |
| | 0,1 | 0,65 | 0,583 | 1,12 | 2,57 | 1,3 | 39,19 |
| | 0,2 | 0,83 | 0,735 | 1,13 | 2,56 | 1,6 | 39,34 |
| | 0,3 | 0,90 | 0,798 | 1,13 | 2,56 | 1,7 | 39,41 |
| | 0,4 | 1,15 | 0,860 | 1,34 | 2,56 | 1,9 | 39,47 |
| | 0,5 | 1,15 | 0,921 | 1,25 | 2,56 | 2,0 | 39,53 |
| | 0,6 | 1,66 | 1,170 | 1,41 | 2,55 | 2,6 | 39,78 |
| | 0,7 | 1,85 | 1,638 | 1,24 | 2,54 | 3,6 | 40,25 |
| | 0,8 | 2,97 | 2,376 | 1,25 | 2,49 | 5,2 | 40,98 |
| | 0,9 | 4,12 | 3,918 | 1,06 | 2,46 | 8,1 | 42,52 |
| | 0,98 | 10,18 | 9,572 | 1,06 | 2,29 | 20,9 | 48,18 |
| Ca-каолинит | 0 | 0 | 0 | — | 2,59 | 0 | 38,61 |
| | 0,01 | 0,72 | 0,400 | 1,80 | 2,59 | 0,7 | 39,01 |
| | 0,05 | 0,73 | 0,474 | 1,54 | 2,58 | 1,0 | 39,08 |
| | 0,1 | 0,83 | 0,614 | 1,35 | 2,57 | 1,4 | 39,22 |
| | 0,2 | 0,95 | 0,803 | 1,18 | 2,56 | 1,8 | 39,41 |
| | 0,3 | 1,12 | 0,948 | 1,18 | 2,55 | 2,1 | 39,56 |
| | 0,4 | 1,39 | 1,086 | 1,28 | 2,55 | 2,4 | 39,70 |
| | 0,5 | 1,47 | 1,168 | 1,26 | 2,55 | 2,6 | 39,78 |
| | 0,6 | 1,82 | 1,354 | 1,34 | 2,55 | 3,0 | 39,96 |
| | 0,7 | 1,87 | 1,537 | 1,22 | 2,54 | 3,2 | 40,15 |
| | 0,8 | 2,37 | 2,180 | 1,10 | 2,51 | 4,9 | 40,79 |
| | 0,9 | 3,44 | 3,408 | 1,10 | 2,46 | 7,5 | 42,02 |
| | 0,98 | 8,48 | 7,365 | 1,15 | 2,36 | 16,4 | 45,97 |
| Mg-каолинит | 0 | 0 | 0 | — | 2,59 | 0 | 38,61 |
| | 0,01 | 0,53 | 0,290 | 1,83 | 2,59 | 0,5 | 38,90 |
| | 0,05 | 0,83 | 0,528 | 1,55 | 2,58 | 1,1 | 39,14 |
| | 0,1 | 0,87 | 0,636 | 1,37 | 2,57 | 1,4 | 39,25 |
| | 0,2 | 0,98 | 0,794 | 1,24 | 2,56 | 1,7 | 39,40 |
| | 0,3 | 1,18 | 0,970 | 1,22 | 2,56 | 2,1 | 39,58 |
| | 0,4 | 1,40 | 1,098 | 1,28 | 2,55 | 2,4 | 39,71 |
| | 0,5 | 1,50 | 1,170 | 1,28 | 2,55 | 2,6 | 39,78 |
| | 0,6 | 1,82 | 1,326 | 1,46 | 2,55 | 2,9 | 39,94 |
| | 0,7 | 1,94 | 2,487 | 1,30 | 2,54 | 3,2 | 40,10 |
| | 0,8 | 2,60 | 2,317 | 1,12 | 2,50 | 5,0 | 40,93 |
| | 0,9 | 3,59 | 3,423 | 1,05 | 2,46 | 7,5 | 42,03 |
| | 0,98 | 8,52 | 7,851 | 1,08 | 2,33 | 17,2 | 46,46 |

* Точность определения ρ для каолина при невысокой влажности была меньше, чем для монтмориллонита, ввиду небольшой величины удельной поверхности этой глины.

ном $P/P_S=0,6$, так же как и для Na-монтмориллонита (см. табл. 1), образуется поверхностный монофилогидрат с толщиной гидратно-ионного слоя $\sim 2,6 \text{ \AA}$. При равновесном же P/P_S от 0,8 до 0,9 заканчивается формирование дифилогидрата с толщиной гидратно-ионного слоя $\sim 6 \text{ \AA}$, т. е. так же, как и для Na-монтмориллонита.

Для Ca- и Mg-каолина расчет условной толщины слоя адсорбированной воды показал практически те же результаты, что и для Ca- и Mg-монтмориллонита. Принимая во внимание, что и изотермы адсорбции для соответствующих катионных форм монтмориллонита и каолинита имеют одинаковый характер, можно сделать вывод, что, по-видимому, с химической точки зрения на поверхности одинаковых катионных форм монтмориллонита и каолинита образуются при взаимодействии с парами воды при соответствующих равновесных P/P_S однотипные солеобразные поверхностные гидраты.

В качестве неглинистого минерала, имеющего аналогичную структуру с глинистыми трехслойными минералами, нами был использован пирофиллит, переведенный путем растирания в агатовой мельнице в высокодисперсное состояние (емкость обмена несколько больше, чем у каолинита) и насыщенный катионами Ca^{2+} и Na^+ . Оказалось, что изотермы адсорбции паров воды на Ca- и Na-пирофиллите практически не различаются между собой. Для этого минерала, как и для других неглинистых минералов, характерна, по-видимому, только первая из приведенных выше категорий прочно связанный воды, т. е. вода поверхностных гидратов по местам сколов кристаллов. Поскольку для большинства неглинистых минералов отсутствует категория воды, связанной с меньшей энергией связи на базисах кристаллов, то нет основания для однотипной интерпретации изотермы адсорбции паров воды на глинистых и неглинистых минералах. Например, категория капиллярно конденсированной воды в глинистом порошке при равновесных $P/P_S < 0,9$ отсутствует, поскольку в диапазоне P/P_S до 0,90 происходит химическое связывание воды с образованием поверхностных гидратов по аналогии с гидратацией дегидратированных кристаллогидратов, например гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} + 1,5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). При более же высокой влажности начинается капиллярная конденсация, т. е. в глинистой системе появляется жидккая вода. Однако полярные молекулы воды вызывают ионизацию поверхности глинистых минералов, т. е. их поверхностную диссоциацию. Это, в свою очередь, обусловливает возникновение осмотических процессов формирования у поверхности глинистых минералов диффузных гидратно-ионных слоев, которые в грунтоведении называются рыхло связанный водой.

Для неглинистых минералов, переведенных в высокодисперсное состояние, капиллярная конденсация паров воды в микропорах начинается при более низких равновесных P/P_S (0,5 и даже ниже в зависимости от микропористости образца). При этом

имеет место наличие в данной системе собственно капиллярной воды, так как вследствие весьма низкой поверхностной диссоциации этих минералов количество рыхло связанной воды диффузных слоев будет практически равно нулю.

Плотность связанной воды глинистых минералов. Как мы уже отметили выше, плотность адсорбированной глинистыми минералами воды вплоть до равновесного $P/P_S \approx 0,9$ превышает плотность обычной воды. Из довольно многочисленной зарубежной литературы, посвященной изучению этого вопроса, можно заключить о противоречивости экспериментальных данных различных авторов. Некоторые исследователи считают, что плотность связанной воды менее $1 \text{ г}/\text{см}^3$ [233, 254, 263], другие же имеют противоположное мнение [5, 153, 172, 243, 277]. Как правило, все исследователи не увязывали абсолютные величины влажности исследуемых глин с равновесными значениями P/P_S . Поэтому сопоставлять их данные очень трудно. Р. Т. Мартин [257] тем не менее обобщил их и пришел к выводу, что они не противоречат друг другу. Проанализировав данные многих исследователей, он нашел, что при малых влажностях глин плотность связанной воды выше единицы (в пределах $1,2$ — $1,4 \text{ г}/\text{см}^3$), а при больших влажностях — близка к единице. Однако границу между этими влажностями он не установил.

В нашей стране большинство ученых придерживается мнения о том, что плотность прочно связанной воды глинистых минералов выше плотности обычной воды [5, 123, 172]. Например, исследования О. Д. Куриленко [123] показали, что плотность этой категории воды колеблется в диапазоне $1,20$ — $1,40 \text{ г}/\text{см}^3$. Полученные нами экспериментальные данные (см. табл. 1, 2) подтверждают это. Однако, исходя из гипотезы формирования на поверхности глинистых минералов поверхностных солеобразных гидратов, развиваемой нами в настоящей работе, повышенную плотность прочно связанной воды надо рассматривать весьма условно. Мы определяем объем воды, вступившей в химическое взаимодействие с адсорбционными центрами поверхности, расположеннымми, согласно Г. Б. Бокиу [17], на базисах кристаллов глинистых минералов на таких расстояниях друг от друга, что образование сплошного слоя молекул воды (хотя бы в пределах двуводного слоя) исключается. Поэтому мы определяем приращение объема глинистого минерала за счет молекул воды, потерявшей в процессе взаимодействия с глиной свою естественную рыхлую структуру. Ввиду этого само понятие «плотность прочно связанной воды» не имеет того физического смысла, который в него обычно вкладывают.

В действительности это уже не вода, как таковая, а кристаллизационная вода глинистых минералов. Поэтому понятие «плотность прочно связанной воды» имеет такое же формальное значение, как например, понятие «плотность кристаллизационной воды гипса».

§ 4. Разграничение прочно и рыхло связанный воды глинистых минералов

В исследовании гидратации глинистых минералов представляет большой теоретический и практический интерес решение вопроса о разграничении прочно и рыхло связанный воды на их поверхности. Как было отмечено в приведенном выше обзоре по гидратации глин (см. главу II), взгляды различных исследователей по этому вопросу расходятся. Большинство из них считают, что верхней границей прочно связанный воды глинистых минералов является равновесная их влажность при $P/P_s=0,94-0,98$. Однако специальных исследований по этому вопросу не проводилось. Поэтому в грунтоведении, например, не видят различий между методами определения максимальной гигроскопичности глин по А. Митчерлиху ($P/P_s=0,94$) и по В. Николаеву ($P/P_s=0,98$), считая, что эта влажность глин должна соответствовать равновесной упругости водяных паров $P/P_s \approx 1,0$. Однако, если посмотреть на изотермы адсорбции паров воды на глинистых минералах (см. рис. II), то видно, что максимальное приращение адсорбированной воды происходит в диапазоне равновесных P/P_s от 0,9 до 1,0. Поэтому, прежде чем перейти к исследованию вопроса о так называемом кристаллическом набухании глинистых минералов и интерпретации изотерм адсорбции паров воды на глинистых минералах, следует проанализировать характер разграничения прочно и рыхло связанный воды глинистых минералов. Этот вопрос мы изучили с помощью различных взаимонезависимых методов исследования: спектрофотометрического анализа, анализа изотерм адсорбции и зависимости изменения объема глинистых минералов от равновесных P/P_s .

Спектрофотометрический анализ. Ранее нами отмечалось [113, 115], что при дегидратации окрашенных метиленовым голубым (МГ) глинистых минералов в состоянии водной суспензии максимум поглощения света 570 м μ , характеризующий состояние красителя на базальных поверхностях кристаллов, исчезает. Решение вопроса, при какой степени гидратации поверхности окрашенных МГ глинистых минералов появляется максимум 570 м μ (а также связанный с ним максимум 730 м μ), позволило бы определить границу качественно иного состояния гидратации поверхности глинистых минералов. Нами был проведен такой эксперимент.

На рис. 12 приведены зависимости интенсивностей максимумов 570 и 730 м μ от равновесной относительной упругости водяных паров над окрашенными порошками монтмориллонитовой (огланлинский бентонит) и каолинитовой (каолин положский) глин. Из рис. 12 видно, что интенсивность максимумов 570 и 730 м μ резко изменяется при относительной упругости водяных паров $P/P_s \approx 0,9$. При $P/P_s=0,98$ спектральная характеристика адсорбированного МГ не отличается от таковой для этих же об-

разцов в состоянии водной суспензии. На основании этого можно сделать вывод, что при относительной влажности воздуха $P/P_s \approx 0,9$ и выше начинается качественно иной тип гидратации поверхности глинистых минералов. Это хорошо согласуется с данными других исследователей. Например, было установлено, что в этих же пределах увлажнения (до $P/P_s \approx 0,9$) выделяется теплота гидратации глинистых минералов.

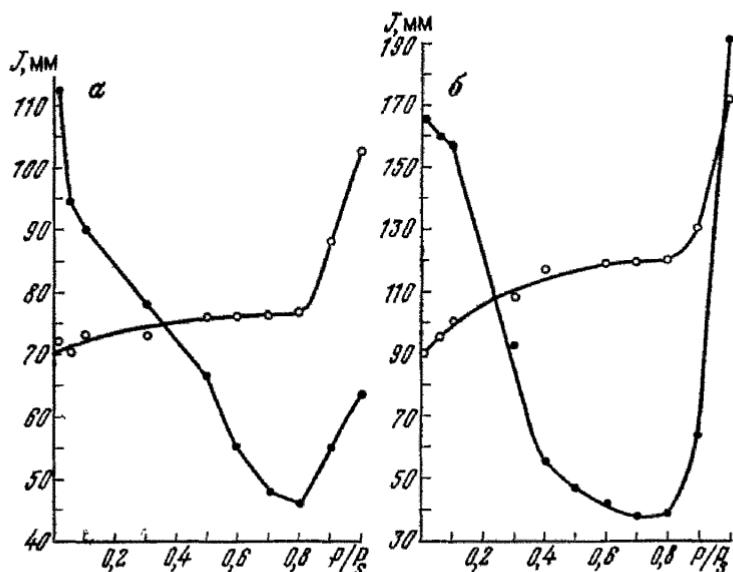


Рис. 12. Зависимость интенсивности максимумов поглощения света метиленовым голубым (МГ), адсорбированным на глинистых минералах, от равновесной относительной влажности воздуха (*а* — каолин положительный; *б* — бевтоит оглайлинский):
Кривая с незалитыми кружками — интенсивность J максимума поглощения света 570 мкм ;
Кривая с залитыми кружками — то же, 730 мкм .

Метод ядерно-магнитного резонанса. Нами проводились эксперименты импульсным методом ЯМР спин-эхо*.

В качестве объекта исследований был использован катион-замещенный аскангель в Ca - и Mg -формах. Была приготовлена серия образцов этих глин различной влажности путем длительного выдерживания порошков в эксикаторах с заданной величиной относительного давления паров воды P/P_s . Наибольшее количество равновесно насыщенных парами воды образцов было сосредоточено в диапазоне P/P_s от 0,8 до 1,0.

На рис. 13 приведены полученные зависимости времени попечной релаксации протонов T_2 в катионзамещенных аскангелях от степени их увлажнения (равновесного значения P/P_s).

* Исследования проводились совместно с В. И. Федореевым, Я. Л. Белораем и Э. А. Былиной.

Обращает на себя внимание следующее совпадение зависимостей для Ca- и Mg-монтмориллонитов.

$$T_2 = f(P/P_s).$$

Приведенные выше исследования рентгенографическим, адсорбционным и другими методами также свидетельствуют о весьма близком характере гидратации этих форм монтмориллонита.

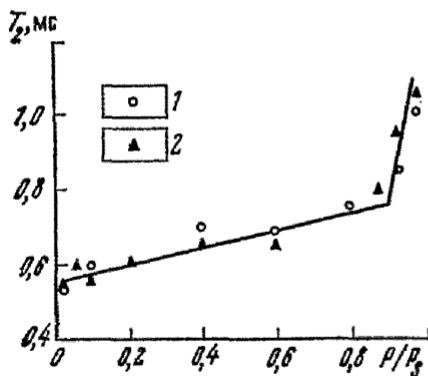


Рис. 13. Изменение времени поперечной магнитной релаксации протонов T_2 в катионзамещенном монтмориллоните в зависимости от равновесного значения упругости водяных каров P/P_g :

1 — Ca-аскангель; 2 — Mg-аскангель

$P/P_g < 0,9$, поскольку подвижность молекул ($\sim T_2$) скачкообразно возрастает. Полученная зависимость

$$T_2 = f(P/P_s)$$

подтверждает высказанное нами ранее предположение [126] о резком разграниченииочно ирых связанный воды у поверхности глинистых минералов.

При обработке полученных экспериментальных данных мы пользовались методом наименьших квадратов. Для Ca- и Mg-аскангеля была построена единая релаксационная характеристика. Для уточнения положения точки перегиба кривая была аппроксимирована двумя линейными участками, уравнения которых

$$\left. \begin{aligned} T'_2 &= 0,226P/P_s + 0,555 \\ T''_2 &= 5,23P/P_s - 4,00 \end{aligned} \right\}$$

были получены указанным методом. Совместное решение уравнений относительно P/P_s дает $P/P_s = 0,9003$, т. е. перегиб кривой, соответствующий началу капиллярной конденсации, имеет место при $P/P_g = 0,9$. Среднеквадратичные ошибки при определении коэффициентов уравнений не превышают 3%.

Плавный рост времени поперечной релаксации T_2 с ростом P/P_s в пределах от $P/P_s = 0,02$ до $P/P_s = 0,9$ говорит о том, что в системе постепенно увеличивается количество более подвижных молекул воды. Это хорошо согласуется с известными представлениями об одноступенчатом увеличении межплоскостного расстояния d_{001} и образовании двойного молекулярного слоя при гидратации Ca-Mg-монтмориллонита.

Резкое же изменение хода кривой в районе $P/P_s = 0,9$ говорит о том, что фазовое состояние поглощенной при $P/P_s > 0,9$ воды отличается от фазового состояния воды, поглощенной при

Относительно выполненного исследования с помощью метода ЯМР следует заметить, что в указанном способе исследования времени попечной релаксации протонов измерялось интегральное время T_2 . Мы не ставили перед собой цели исследовать компонентный состав сигнала и температурной зависимости времени релаксации. При исследовании компонентного состава, очевидно, можно получить более точные данные о разграничении категорий связанный воды. Полученные нами результаты позволяют в первом приближении судить о состоянии адсорбированной воды на поверхности глинистых минералов в зависимости от равновесного значения P/P_S .

С точки зрения уточнения границы между твердой и жидким фазами в глинистой системе представляет интерес рассмотрение экспериментальных данных зависимости удельного объема Na-монтмориллонитовой глинистой водной суспензии в функции концентрации твердой фазы глины $V(x)$, обобщенных и проанализированных в работе Б. В. Железного [75]. На рис. 14 приведена эта зависимость. Кривая 2 проведена по экспериментальным точкам для высоких концентраций. Экстраполяция ее до значения $x=1$, т. е. до 100%-ного содержания твердой фазы глины, дает значение удельного объема

$V=0,42 \text{ см}^3/\text{г}$. Эта величина на 20% превышает значение удельного объема сухой глины и не может быть объяснена ошибками опыта.

Объясняется этот факт, Б. В. Железный исходит из положения, что величина плотности твердой фазы Na-монтмориллонита лежит в пределах $2,79-2,83 \text{ г}/\text{см}^3$, что следует из данных многих исследователей. Поэтому прямая 1 на рис. 14 пересекает правую ось ординат (для $x=1$) в точке $V=0,356 \text{ см}^3/\text{г}$, что соответствует плотности

$$\frac{1}{V} = 2,81 \text{ г}/\text{см}^3$$

Если же предположить, что истинная величина твердой фазы глины ($x=1$) соответствует равновесно гидратированной глине при значении $P/P_S=0,9$, как об этом говорилось выше, то в соответствии с данными, приведенными на рис. 11, величина удельного объема твердой фазы глины становится равной $0,485 \text{ см}^3/\text{г}$. Понятно, до этой величины и надо было бы экстраполировать кривую 2 на рис. 14, построенную по данным различных исследователей для концентрированных суспензий. Эта величина V превышает

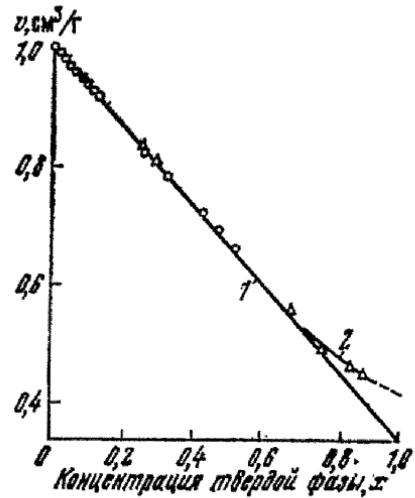


Рис. 14. Зависимость удельного объема в функции концентрации твердой фазы $V(x)$ для суспензии Na-монтмориллонитовой глины в воде при температуре 20°C (по данным Железного, 1972).

Для концентраций твердой фазы: 1 — малых; 2 — больших

ту предельную (для $x=1$) величину удельного объема твердой фазы глины, которая была условно определена Б. В. Железным [75] путем произвольной экстраполяции кривой 2 на рис. 14. Уточненная нами на основании прямых экспериментальных данных для Намонтмориллонита зависимость $V(x)$ подтверждает сделанное нами выше заключение о разграничении твердой и жидкой фаз в системе глина — вода при влагосодержании, соответствующем равновесному значению $P/P_s \approx 0,9$. Об этом свидетельствуют и опубликованные нами ранее [120] данные о зависимости катионного обмена на глинистых минералах от равновесной упругости водяных паров.

Резюмируя все вышеприведенное в данном параграфе, можно отметить следующее:

1. В системе глина—вода—ионы существует определенная граница между прочно и рыхло связанной водой у поверхности глинистых минералов.

2. На основании данных различных исследователей было отмечено, что качественное изменение состояния воды в глинистой системе происходит в узком интервале равновесных P/P_s от 0,85 до 0,90. Поэтому мы считаем, что в глинистой системе условно при равновесной влажности, соответствующей $P/P_s \geq 0,88$, появляется жидкая вода. Как будет показано ниже, первые ее слои (до 30 Å), обладая резко измененной структурой и свойствами по сравнению с объемной водой, составляют так называемую граничную фазу.

3. При влажности глины ниже этой границы адсорбированная вода является составной частью поверхностных глинистых гидратов, представляющих с кристаллохимической точки зрения единое целое с решеткой глинистых минералов. Как и для всех поверхностных химических соединений [129], поверхностные солеобразные глинистые кристаллогидраты не составляют новой фазы. Это последнее отличает их от обычных объемных кристаллогидратов, например гипса, и сказывается на свойствах связанный воды в этих соединениях, например на их подвижности [17].

4. При инженерно-геологическом изучении глинистых грунтов необходимо принимать во внимание, что установленная Митчерлихом и Родевальдом характеристика максимальной гигроскопической влажности почвы или глины при равновесном $P/P_s = 0,94$ или, согласно Николаеву, при $P/P_s = 0,98$, не отражает истинной границы между прочно и рыхло связанный водой в глинистой системе. Характеристической влажностью в этом смысле следует считать равновесную влажность глинистого грунта при $P/P_s = 0,88$. Указанная точность величины P/P_s хотя и условна, но соответствует природе процесса адсорбции воды на глинистых минералах в большей степени, чем предлагавшиеся ранее величины P/P_s .

Для практических целей в грунтоведении следует заметить, что $P/P_s = 0,88$ имеет место над насыщенным раствором K_2CrO_4 при 20° . Время установления равновесного состояния в глине составляет 5—7 сут.

5. Есть основания полагать, что прочно связанный воду глинистых минералов можно относить к твердой фазе глины, поскольку она является кристаллизационной водой глинистых минералов. Однако эта гипотеза требует обоснования с позиций теории поверхностных химических соединений, развитой еще недостаточно для принятия окончательного решения о фазовом состоянии прочно связанной воды.

§ 5. Зависимость между количеством прочно связанной воды глинистых минералов и величиной их емкости обмена

На основании приведенных выше данных рентгеновского анализа, изотерм адсорбции паров воды и прямого измерения объема и плотности связанной воды при различных равновесных P/P_s появляется возможность оценки общей активности (относительно воды и катионов) удельной поверхности глинистых минералов и глин.

Зная величину равновесной влажности глины при $P/P_s = 0,90$ ($W_{0,9}$) и плотность связанной воды, равную $1,30 \text{ г}/\text{см}^3$, можно выразить объем этой воды, связанной 1 г сухой глины, в виде

$$V = \frac{W_{0,9} \cdot 10^{-8}}{1,30} \text{ м}^3,$$

а величину удельной поверхности

$$S = \frac{V}{5,52 \cdot 10^{-10}} = \frac{10^{-8} W_{0,9}}{1,30 \cdot 5,52 \cdot 10^{-10}} = 14 W_{0,9} \text{ м}^2/\text{г},$$

где $W_{0,9}$ — равновесная влажность глины при $P/P_s = 0,9$ в %; $5,52 \cdot 10^{-10}$ — удвоенный диаметр молекулы воды в м.

Ранее нами была предложена [113] формула расчета удельной поверхности глинистых минералов и глин по величине их емкости обмена относительно катионов метиленового голубого (МГ):

$$S = 10^{-5} E N \omega_0,$$

где S — удельная поверхность глины в $\text{м}^2/\text{г}$;

E — емкость обмена в мг-экв на 100 г глины;

N — число Авагадро ($6,02 \cdot 10^{23}$);

ω_0 — площадь, занимаемая одним катионом МГ (95 \AA^2);

10^{-5} — коэффициент пересчета емкости обмена в г-экв на 1 г глины.

Подставляя в эту формулу значения N и ω_0 , получаем

$$S = 5,72 E \text{ м}^2/\text{г}.$$

В первой приведенной выше формуле величина S рассчитывается по максимальному количеству прочно связанной воды глинистых минералов $W_{0,9}$, соответствующему равновесному $P/P_s =$

=0,9. Во второй формуле величина S рассчитывается по максимальному количеству обменных катионов глинистых минералов, т. е. по их емкости обмена. Очевидно, приравнивая правые части этих равенств, мы получим зависимость между количеством катионов и воды в гидратно-ионном слое глинистых минералов при равновесном $P/P_s=0,9$.

$$14W_{0,9} = 5,72E \text{ или } W_{0,9} = 0,41E,$$

где $W_{0,9}$ выражено в процентах к сухой глине, а E — в мг-экв на 100 г глины. Теперь остается только проверить экспериментально справедливость этой зависимости между $W_{0,9}$ и E .

В табл. 3 приводятся результаты определения этих величин для самых разнообразных глинистых пород. Емкость обмена оп-

Таблица 3

Зависимость между величинами $W_{0,9}$ и E
для различных глинистых пород

| Образец | $W_{0,9}$, % | E , мг-экв на 100 г | $K = \frac{W_{0,9}}{E}$ | Глинистые минералы |
|--|---------------|-----------------------|-------------------------|--------------------------|
| Бентонит огланлинский | 29,0 | 74,0 | 0,40 | Монтмориллонит |
| Гумбрин | 31,7 | 75,5 | 0,42 | То же |
| Аскангель | 33,3 | 90,3 | 0,37 | " |
| Монотермит часовъянский | 9,0 | 19,3 | 0,46 | Гидрослюдя, каолинит |
| Латненская глина | 8,5 | 22,5 | 0,38 | Каолинит, гидрослюдя |
| Карагандинская глина | 3,5 | 8,6 | 0,41 | Каолинит |
| Кембрийская глина | 5,1 | 12,3 | 0,41 | Каолинит, гидрослюдя |
| Каолин из песчаника | 10,0 | 25,7 | 0,39 | Каолинит, монтмориллонит |
| Киржачская глина | 10,7 | 27,7 | 0,39 | Гидрослюдя, каолинит |
| То же | 13,9 | 32,7 | 0,42 | То же |
| Глина монастырской святы (Западная Сибирь) | 9,6 | 25,1 | 0,38 | " |
| Глина, мыс. Шейминна | 6,7 | 16,5 | 0,41 | |
| То же | 6,4 | 14,5 | 0,44 | |
| " | 7,7 | 17,6 | 0,43 | |
| " | 9,3 | 23,2 | 0,40 | |
| " | 12,8 | 32,0 | 0,40 | |
| Каолин просяновский, 30 мин помола | 3,5 | 8,0 | 0,43 | Каолинит |

ределялась по адсорбции МГ [118], а гигроскопическая влажность глин при равновесном $P/P_s=0,9$ — путем высушивания при 250° предварительно гидратированной глины в эксикаторе над 17%-ной H_2SO_4 при 20° ($P/P_s=0,9$). Время установления равновесия в эксикаторе с образцами глин (4—5 г) составляет 5—7 сут. Эту таблицу можно было бы продолжить и далее по имеющимся данным, но все они, в общем, показывают, что величина отноше-

ния $\frac{W_{0,9}}{E}$ лежит в пределах 0,38—0,44.

Таким образом, экспериментальные данные подтверждают наличие вполне определенной зависимости между емкостью обмена глинистых минералов и содержанием прочно связанной воды. Ранее неоднократно делались попытки установить определенное соотношение между количеством сорбированной воды и емкостью обмена глин и почв [2, 249, 250]. Однако все исследователи определяли количество сорбированной глинями воды при равновесном $P/P_s=0,5$, считая, что при более высоких значениях P/P_s будет иметь место капиллярная конденсация. С нашей точки зрения попытки установления соотношения между емкостью обмена глин и количеством сорбированной воды при $P/P_s=0,5$ не имеют физического смысла, поскольку влажность глины при равновесном $P/P_s=0,5$ является характеристической. Как показали наши исследования, такой характеристической влажностью глин является их влажность при равновесном $P/P_s \approx 0,9$.

Полученные нами данные позволяют заключить, что связывание глинистыми минералами на своей поверхности катионов и воды (в пределах равновесных P/P_s до 0,90) представляет собой единый химический процесс образования поверхностных солеобразных гидратов глинистых минералов.

§ 6. Кристаллическое набухание глинистых минералов

Представление о кристаллическом набухании глинистых минералов возникло после применения рентгеновского анализа для исследования структуры глинистых минералов и в основном относится к монтмориллонитовым минералам.

Известно, что получаемые от монтмориллонитов порошковые рентгенограммы состоят из рефлексов двух типов — базальных и общих. Общие рефлексы не зависят от внешних условий и характерны лишь для структуры самих монтмориллонитовых слоев. Базальные же рефлексы могут сильно изменяться в зависимости от состояния образца. Поэтому обычно рассматривают оба типа рефлексов раздельно, считая, что система полос hk (т. е. общие рефлексы) характеризует индивидуальность минерала, а линии $o\bar{0}l$ (т. е. базальные рефлексы) — его состояние. Положение рефлексов $o\bar{0}l$ изменяется соответственно изменению расстояния между слоями структуры. Согласно данным Мак-Юана [133], это расстояние между слоями монтмориллонита зависит от: 1) природы обменных катионов; 2) природы жидкости, с которой минерал был в контакте (для природных монтмориллонитов это обычно вода); 3) количества содержащейся в образце воды; 4) природы самого монтмориллонита; 5) химических реакций, которым минерал мог подвергаться.

В связи с этим исследование базальных рефлексов монтмориллонита открывает путь для изучения разнообразных реакций это-

го минерала с различными веществами в широких пределах изменения внешней среды. Этот метод использовался различными исследователями для изучения комплексов монтмориллонита с водой и неорганическими катионами, а также с органическими катионами и органическими жидкостями.

В данной работе нас интересует исследование комплексов монтмориллонита с водой и обменными катионами, что и характеризует так называемый процесс кристаллического набухания монтмориллонитов в том смысле, который вкладывают в него обычно геологи.

В инженерной геологии имеет большое значение исследование следующих вопросов, связанных с процессом кристаллического набухания монтмориллонитов: 1) выяснение природы процесса кристаллического набухания; 2) решение вопроса, является ли кристаллическое набухание процессом, специфичным только для монтмориллонита или общим для всех глинистых минералов; 3) установление критерия для разграничения процессов кристаллического набухания и так называемого осмического набухания и установления верхней границы кристаллического набухания глинистых минералов; 4) количественная оценка кристаллического набухания различных глинистых минералов. Решение этих вопросов может помочь в выяснении роли собственно кристаллического набухания глинистых минералов в общем процессе набухания глин в водной среде.

Под кристаллическим набуханием монтмориллонита обычно понимается изменение расстояния между базисами его структурных трехслойных пакетов в результате взаимодействия минерала с какими-либо веществами и, в частности, с водой. С другой стороны, специфика смыслового значения кристаллического набухания определяется возможностями самого рентгеновского метода исследования. Например, с помощью рентгеновского метода оцениваются межбазисные расстояния d только внутри микроагрегатов анхирокристаллов. Расстояния же между наружными базисами микроагрегатов с помощью этого метода не воспринимаются. Поэтому рентгеновский метод не может быть использован для изучения кристаллического набухания таких глинистых минералов, как каолинит, гидрослюдя и др. В результате специфичности кристаллической решетки этих минералов не возникает строго упорядоченного (в кристаллографическом смысле этого слова) расположения водных слоев в образующейся системе минерал—ионы—вода. Однако мы знаем, что в результате гидратации этих минералов должно происходить микроагрегатное набухание этих минералов, которое, очевидно, может быть измерено другими методами. Таким образом, в результате специфичности самого рентгеновского метода исследования кристаллического набухания монтмориллонита мы не можем пока вполне определенно ответить на вопрос, где же заканчивается кристаллическое набухание минералов и начинается его набухание как результат взаимодействия твер-

дой и жидкой фаз глинистой системы, т. е. так называемое осмотическое набухание глины? или — насколько велика вообще доля кристаллического набухания монтмориллонита в общем его набухании в водной среде и какое значение она имеет при оценке инженерно-геологических свойств монтмориллонитовых глин?

К. Норриш в 1954 г. с помощью рентгеновского анализа показал, что набухание монтмориллонита в контакте с водой или солевым раствором обусловливается, во-первых, расширением кристаллической решетки, что, по его мнению, объясняется гидратацией межслоевых катионов, и, во-вторых, если минерал насыщен Na и Li , набухание продолжается вплоть до образования электрического двойного слоя ионов на поверхности каждого элементарного силикатного слоя с разделением их друг от друга на расстояние порядка сотни ангстрем. В связи с этим первую стадию набухания монтмориллонита он назвал кристаллическим набуханием, вторую — осмотическим набуханием. Первая стадия, т. е. кристаллическое набухание монтмориллонита, согласно Норришу, продолжается до увеличения межбазисного расстояния, т. е. примерно до величины $d_{001} \approx 22 \text{ \AA}$. При этом набухание происходит скачкообразно 3 \AA -ступенями. Выше этого предела набухание $\text{Na}-\text{Li}$ -монтмориллонитов становится непрерывным, макроскопическим. Рентгеновский анализ фиксирует и на этой стадии постепенно увеличивающиеся межбазисные расстояния. Однако они становятся нерегулярными, дают увеличение непрерывного рассеяния, а главный дифракционный эффект простирается до нескольких сотен ангстрем. Когда же пептизация этих монтмориллонитов в воде становится весьма ощутимой, происходит полное разупорядочивание структуры монтмориллонита по оси С.

В стадии кристаллического набухания, согласно К. Норришу, наблюдается определенная зависимость между степенью гидратации глины (при определенных равновесных P/P_s), межплоскостным расстоянием d_{001} и природой обменных катионов.

Все исследователи, изучавшие закономерность изменения d_{001} для катионзамещенных монтмориллонитов при равновесных $P/P_s > 0,9$, склонны относить дальнейшее приращение величины d_{001} вплоть до $d_{001} = 22 \text{ \AA}$ к стадии кристаллического набухания монтмориллонита [148, 312]. Однако следует учесть, что увеличение d_{001} до $15,5 \text{ \AA}$ происходит как при равновесных $P/P_s > 0,9$, так и в воде, и в растворах электролитов. Например, для щелочноземельных катионзамещенных монтмориллонитов величина d_{001} не поднимается выше 19 \AA , а для $\text{Na}-\text{Li}$ -монтмориллонитов d_{001} возрастает до 22 \AA и вплоть до сотен \AA . Объясняется это тем, что рентгеновский метод фиксирует величину d только в пределах микроагрегатов монтмориллонита. Из этого следует, что с помощью одного лишь рентгеновского метода исследования нельзя достаточно надежно установить четкую границу между процессами кристаллического и осмотического набухания. При рассмотрении же этого вопроса прежде всего следует обратить внимание на энергетическую

сторону процесса набухания монтмориллонита при взаимодействии его с водой. Этот вопрос был весьма основательно проанализирован К. Норришем [264], а также рядом других исследователей [170, 195].

Экспериментальные данные показывают, что практически теплота гидратации монтмориллонитов калориметрически улавливается только до равновесной влажности минерала при $P/P_s \approx 0,9$. В работе [170] на основании приближенных расчетов показано, что тепловой эффект гидратации монтмориллонита вполне достаточен для преодоления сил связи между слоями. Однако, согласно всем имеющимся работам в этой области, выделение теплоты смачивания заканчивается при достижении межплоскостного расстояния $d_{001} = 15,5 \text{ \AA}$.

Работа раздвижения силикатных слоев монтмориллонита в процессе взаимодействия его с водой при равновесных $P/P_s > 0,9$ и при более высоких содержаниях воды в системе происходит за счет осмотических сил, они возникают в связи с образованием так называемой граничной фазы и гидратно-ионных диффузных слоев глинистых минералов, обусловленных ионизацией их поверхности под воздействием полярных молекул воды, т. е. поверхностной диссоциацией минералов. Если встать на эту точку зрения, то становится очевидным, что стадия кристаллического набухания монтмориллонита, как качественно отличная стадия в общем процессе его набухания в водной среде, завершается при достижении величины $d_{001} = 15,5 \text{ \AA}$. Это имеет место при равновесном $P/P_s \approx 0,9$, практически независимо от природы обменных катионов.

Приведенные нами выше результаты различных анализов (спектрофотометрия, ЯМР, ионный обмен, изотермы адсорбции, зависимость плотности связанной воды и объема глины от равновесных P/P_s и др.) подтверждают объективность сделанного вывода. Например, из рис. 11 видно, что при равновесном значении $P/P_s \approx 0,9$ происходит резкое увеличение прироста адсорбированной воды на единицу веса глинистого минерала, а также резкое увеличение объема гидратированной глины. При этом другие методы исследования также показывают, что, начиная с $P/P_s \approx 0,9$, в глинистой системе появляется качественно иная форма воды.

Возникает естественный вопрос: происходит ли набухание других глинистых минералов, например каолинита и гидрослюд, при адсорбции на их поверхности паров воды при различных равновесных P/P_s . Для решения этого вопроса мы можем воспользоваться приведенными выше изотермами адсорбции паров воды и зависимостью величины объема минералов каолинита и монтмориллонита от равновесных P/P_s и оценить процесс их набухания в диапазоне P/P_s от 0 до 0,98. Однако ввиду того, что для глинистых минералов каолинитового, гидрослюдистого и других типов адсорбция воды происходит только на внешних поверхностях микроагрегатов, набухание этих минералов при адсорбции на них

паров воды правильнее называть не кристаллическим, а микроАгрегатным (анхикристаллическим).

Таким образом, различие между кристаллическим набуханием монтмориллонита и соответствующим набуханием других глинистых минералов заключается в отсутствии у последних внутриагрегатного набухания с его спецификой, характерной для различных катионзамещенных монтмориллонитов [133]. Природа же и количественные закономерности агрегатного набухания, т. е. набухания за счет химического связывания воды внешними базисами поверхностью агрегатов, одинаковы и для монтмориллонитов, и для других глинистых минералов.

Следует также отметить, что полученные нами экспериментальные данные не дают основания видеть принципиальные различия в природе адсорбированной воды на внутренних и наружных базисах монтмориллонитовых глин, тем более, что это подразделение довольно условно, так как в глинистом монолите фактически нет наружных и внутренних базисов, а есть внутриагрегатные и межагрегатные базисы. Такое подразделение на внутренние и внешние базисные поверхности в какой-то степени обусловливается возможностями рентгеновского метода исследования этого объекта.

При рассмотрении выше изотерм адсорбции паров воды на глинистых минералах мы уже заметили, что принципиальных различий в адсорбции паров воды на различных глинистых минералах в зависимости от равновесных P/P_s и природы обменных катионов не имеется. Различия в абсолютных количествах связанной воды при соответствующих P/P_s для монтмориллонита и каолинита можно объяснить тем, что удельная поверхность монтмориллонита примерно в 10 раз больше удельной поверхности каолинита.

Из рис. 15 видно, что зависимость кристаллического набухания катионзамещенных монтмориллонита и каолинита от равновесного P/P_s носит тот же характер, что и соответствующие изотермы адсорбции паров воды.

Увеличение объема сухого монтмориллонита при гидратации его до равновесного $P/P_s=0,9$, согласно данным прямого определения объема гидратированной и сухой глины с помощью гидростатического взвешивания в керосине, составляет $\approx 72\%$, а соответственно для каолина — 10%.

Поскольку при равновесном $P/P_s=0,9$ заканчивается формирование гидратно-ионного слоя ($\Delta d_{001} \approx 5,5 \text{ \AA}$), а удельная поверхность данного монтмориллонита равна $560 \text{ m}^2/\text{г}$, приращение монтмориллонита за счет кристаллического набухания составляет 30 cm^3 на 100 г сухой глины объемом 39 cm^3 , т. е. примерно 77%. Таким образом, для монтмориллонита с помощью двух различных методов определена практически одна и та же величина кристаллического набухания, равная в среднем 75%. Для каолина

же величина анхикристаллического (микроагрегатного) набухания примерно в 7 раз меньше.

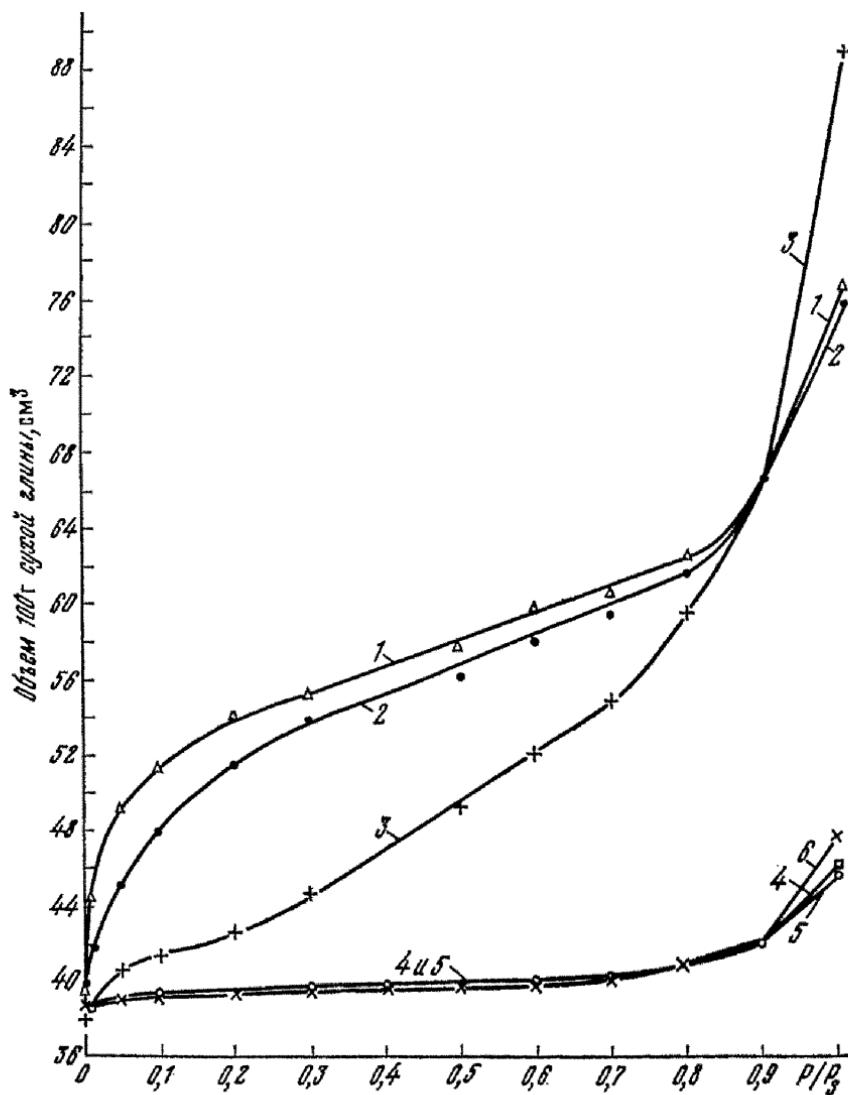


Рис. 15. Зависимость объема 100 г сухой глины от равновесной упругости водяных паров:
1 — Mg-аскангель; 2 — Ca-аскангель; 3 — Na-аскангель; 4 — Mg-каолин; 5 — Ca-каолин

Из изложенного выше можно заключить, что природа кристаллического набухания монтмориллонита и каолинита очень близка, а величина его, в общем, пропорциональна величине удельной поверхности глинистых минералов.

Несмотря на то что кристаллическое набухание монтмориллонита составляет значительную величину, нельзя утверждать, что большое набухание в воде монтмориллонита объясняется его кристаллическим набуханием. В области инженерной геологии кристаллическое и агрегатное набухание глинистых минералов играет не столь значительную роль, как предполагалось ранее. Объяснить это можно тем, что мы ограничили область кристаллического набухания пределом равновесного влагосодержания в глине при относительном давлении водяных паров $P/P_s=0,9$. Как было показано выше, при этой равновесной влажности глинистых минералов толщина гидратно-ионного слоя у поверхности базисов глинистых минералов равна примерно удвоенному диаметру молекулы воды ($\sim 5,4 \text{ \AA}$). Вполне очевидно, что для Ca—Mg-глин, т. е. для наиболее распространенной в природе формы глин (а также для Ca—Mg—Na-глин), кристаллическое набухание заканчивается (в смысле увеличения объема глины) уже при относительном давлении паров воды, которое составляет менее 20% (т. е. при $P/P_s < 0,2$), так как увеличение межбазисного расстояния в глинистых минералах происходит определенными ступенями. Для чистых Ca—Mg-глин при $P/P_s > 0,1$ формируется сразу скачком «двуводный слой» толщиной $\sim 5,4 \text{ \AA}$, для чистых Na-глин в пределах P/P_s от 0,1 до 0,6 формируется скачком гидратно-ионный «слой» толщиной $\sim 2,8 \text{ \AA}$ и в пределах P/P_s от 0,6 до 0,9 — также скачком «слой» около $5,4 \text{ \AA}$. При содержании обменного натрия в подчиненном количестве по сравнению с Ca^{2+} и Mg^{2+} кристаллическое набухание практически происходит по первому типу. Из сказанного следует, что кристаллическое набухание глин в смысле увеличения их объема, а не сорбции воды, в диапазоне равновесных P/P_s от 0 до 0,9 заканчивается практически при $P/P_s \approx 0,2$. Иначе говоря, гидратно-ионный «слой» на поверхности глинистых минералов, равный по толщине $\sim 5,4 \text{ \AA}$ и характеризующий кристаллическое (или агрегатное) набухание глин, присущ глинам в чрезвычайно широком диапазоне внешних условий залегания в природе. Поэтому в этом смысле можно говорить о малом значении кристаллического набухания глин в общем процессе набухания их при изменении водного режима и внешних нагрузок.

§ 7. Природа адсорбции воды на поверхности глинистых минералов в диапазоне равновесных P/P_s от 0 до 1 и интерпретация изотерм адсорбции

Подводя итоги исследованию прочно связанной воды глинистых минералов, вернемся опять к вопросу об интерпретации изотерм адсорбции паров воды на их поверхности. Выше мы уже говорили, что формальный подход к этому вопросу с позиций общепринятой теории адсорбционно-структурного анализа высокодисперсных и пористых тел ведет к преуменьшению роли кристал-

лохимии поверхности глинистых минералов в исследовании свойств глинистых систем. Это может дать отрицательный эффект в теории и практике изучения глин и глинистых грунтов. В последнее десятилетие, однако, основоположники адсорбционно-структурного анализа высокодисперсных и пористых тел пришли к мнению, что при исследовании процесса адсорбции необходимо в большей мере учитывать геометрическую и кристаллохимическую неоднородность поверхности адсорбентов, поскольку это является причиной неравномерного покрытия поверхности химическими поверхностными соединениями, обладающими различными свойствами [94].

Так, А. В. Киселев [94] показал, что «... относительный характер измеряемых величин в старых, а пока еще и в большинстве новых работ по адсорбции вызвали к жизни главным образом чисто эмпирические обобщения (например, потенциальную теорию адсорбции М. Поляни) или полуэмпирические теории, в которых теоретически выводился лишь общий вид уравнения изотерм, а ее константы находились из опыта, как, например, в теории Лангмюра и в других аналогичных теориях (Брунауэр, Эммет, Теллер и др.). Эти обобщения, полезные для систематики данных и некоторых практических применений, не в состоянии, однако, ответить на вопрос о природе явления». В связи с этим А. В. Киселев [94] считает, что «... главной целью этой большой и объединенной работы экспериментаторов и теоретиков должен быть хотя бы качественный, а в простейших случаях и количественный ответ на вопрос, почему на данном адсорбенте данное вещество адсорбируется сильнее или слабее другого вещества на том же адсорбенте или того же вещества на другом адсорбенте, т. е. природа адсорбционного акта и его макроскопического проявления в измеряемых свойствах адсорбционных систем».

Как уже отмечалось во II главе, S-образный характер изотерм адсорбции паров воды на глинистых минералах обычно интерпретируется с позиций полимолекулярной адсорбции, основным недостатком которой является эмпирический или полуэмпирический подход и абстрагирование от природы явления. Имеющийся на изотермах сорбции и десорбции паров воды на глинистых минералах гистерезис интерпретируется как следствие капиллярной конденсации паров в микропорах, несмотря на его аномальный характер, сводящийся к несовпадению адсорбционной и десорбционной ветвей вплоть до весьма малых значений равновесных P/P_{∞} .

Согласно высказанной нами гипотезе о природе прочно связанной воды глинистых минералов, мы попытаемся ниже интерпретировать изотермы адсорбции паров воды на их поверхности с позиций кристаллохимической неравноценности и энергетической неоднородности адсорбционных центров и природы процессов на границе фаз в системе глинистые минералы—воды—ионы.

В качестве примера такой интерпретации рассмотрим изотермы адсорбции паров воды на катионзамещенных монтмориллонит-

так. Из рис. 11 видно, что изотерму адсорбции паров воды, действительно имеющую S-образную форму, можно разделить на три участка.

Первый участок лежит в диапазоне равновесных P/P_s от 0 до 0,1. В этих пределах наблюдается наиболее интенсивное возрастание адсорбируемой воды в зависимости от P/P_s . Мы связываем этот участок изотермы с процессом образования энергетически наиболее устойчивых поверхностных солеобразных гидратов по местам оборванных валентных связей сколов и углов кристаллов. Образование их в основном завершается при равновесном $P/P_s=0,1$. Вследствие этого на изотермах адсорбции в точке, соответствующей этому значению P/P_s , наблюдается перегиб кривой.

Второй участок изотермы находится в пределах P/P_s от 0,1 до 0,88. Здесь заметна примерно линейная зависимость количества связанной воды от равновесного P/P_s с характерной для Ca—Mg-форм минерала некоторой выгнутостью в сторону оси ординат и некоторой выгнутостью в сторону оси абсцисс для Na-формы. Мы связываем этот участок изотермы с процессом образования энергетически менее устойчивых поверхностных солеобразных филогидратов на базальных плоскостях глинистых минералов. Образование их завершается независимо от природы обменных катионов минералов при равновесном $P/P_s \approx 0,9$. При этом значении P/P_s наблюдается пересечение изотерм адсорбции паров воды на Na—Ca—Mg-формах глинистых минералов, свидетельствующее (согласно приведенным выше экспериментальным данным) о завершении формирования гидратно-ионного слоя прочно связанной воды, или, как мы условно называли этот слой, поверхностного дифилогидрата. Наблюдающаяся на этом участке изотерм адсорбции выгнутость в сторону оси ординат для Ca—Mg-форм минералов объясняется формированием сразу двойного гидратно-ионного слоя, т. е. дифилогидрата, характеризующегося, согласно данным рентгеновского анализа, $\Delta d_{001} \approx 6 \text{ \AA}$. Небольшую выгнутость изотерм в сторону оси абсцисс для Na-глинистых минералов можно объяснить ступенчатым образованием поверхностных гидратов: сначала до $P/P_s \approx 0,6$ монофилогидрата, характеризующегося $\Delta d_{001} \approx 3 \text{ \AA}$, а затем дифилогидрата ($\Delta d_{001} = 6 \text{ \AA}$).

Третий участок изотермы, начинающийся при $P/P_s > 0,88$, характеризует качественно иной процесс связывания воды на поверхности глинистых минералов. Поэтому равновесная влажность глинистых минералов при $P/P_s = 0,88$ является характеристической ($W_{0,88}$). Этот участок изотермы адсорбции характеризуется резким возрастанием адсорбции воды на единицу P/P_s . Наиболее кругой подъем изотермы при $P/P_s > 0,88$ наблюдается для всех Na-глинистых минералов. Мы связываем этот участок изотермы с началом процесса осмотической гидратации глинистых минералов, т. е. с началом процесса формирования жидких гидратно-ионных диффузных слоев глинистых мицелл, возникающих вследствие появления в глинистой системе жидкой воды, оказывающей ионизирующее

воздействие на поверхность глинистых минералов, т. е. вследствие их поверхностной диссоциации. Поскольку процесс связывания воды глинистыми минералами в диапазоне P/P_s от 0 до 0,9 обусловлен образованием поверхностных химических соединений типа поверхностных солей — гидратов, т. е. образованием химических связей, то этим можно легко объяснить широко известный факт несовпадения десорбционной ветви изотермы паров воды во всем интервале относительных давлений, так как известно, что при хемосорбции десорбция протекает с большим трудом. Фактически она осуществляется не за счет простого ухода молекулы с поверхности адсорбента, а вследствие разложения образовавшегося поверхностного химического соединения.

Изложенная выше интерпретация изотерм адсорбции паров воды на поверхности глинистых минералов отражает в первую очередь природу процесса гидратации глинистых минералов, обусловленную кристаллохимией их поверхности. А это является главным условием эффективного практического использования изотерм адсорбции паров воды в исследовании глинистых пород.

Резюмируя высказанные в этой главе представления оочно связанной воде глинистых минералов, можно, в общем, охарактеризовать ее следующим образом. Как и у неглинистых минералов в дисперсном состоянии, у глинистых имеется категория наиболее прочно связанной воды, входящей в состав поверхностных гидратов по местам обогранных валентных связей кристаллов. Удаление этой воды с поверхности минералов происходит в основном при снижении равновесного P/P_s ниже 0,1. Однако специфичной для глинистых минералов является преобладающая часть прочно связанной воды, входящей в состав поверхностных гидратов их базальных граней — по-

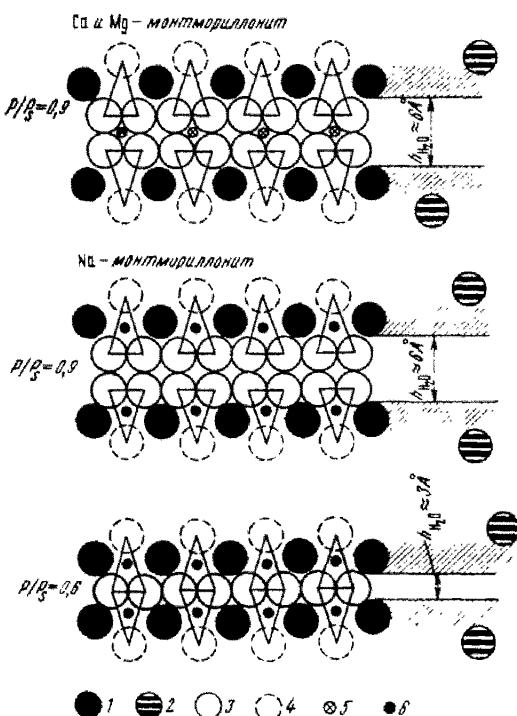


Рис. 16. Схема распределения прочно связанной воды в монтмориллонитовых глинах:

1 — кислород поверхностного слоя кремниево-кислородных тетраэдров базисов; 2 — молекулы воды, прочно связанный на сколах кристаллов; 3 — молекулы воды в межслойном пространстве; 4 — молекулы воды в лунках поверхностного кислородного слоя базисов; 5 — обменный Ca^{2+} и Mg^{2+} ; 6 — обменный Na^+

глинистых минералов, можно, в общем, охарактеризовать ее следующим образом. Как и у неглинистых минералов в дисперсном состоянии, у глинистых имеется категория наиболее прочно связанной воды, входящей в состав поверхностных гидратов по местам обогранных валентных связей кристаллов. Удаление этой воды с поверхности минералов происходит в основном при снижении равновесного P/P_s ниже 0,1. Однако специфичной для глинистых минералов является преобладающая часть прочно связанной воды, входящей в состав поверхностных гидратов их базальных граней — по-

верхностных филогидратов. Для монтмориллонитовых минералов в силу их кристаллохимических особенностей характерно наличие между трехслойными структурными пакетами гидратно-ионного слоя поверхностного дифилогидрата, по толщине равного примерно удвоенному диаметру молекулы воды, который является неотъемлемой частью кристаллической решетки этих минералов. Для других глинистых минералов такой же гидратно-ионный слой имеется только на «наружных» базисах поверхностных антикриSTALLов (т. е. между микроагрегатами). Катионы этих гидратно-ионных слоев (поверхностных дифилогидратов) обычно называют обменными катионами глинистых минералов, а воду (вместе с водой поверхностных гидратов сколов кристаллов) — прочно связанной водой.

На рис. 16 и 17 показаны кристаллохимические схемы распределения прочно связанной воды в монтмориллонитовой и каолинитовой глинах. При построении схемы распределения прочно связанной воды в моногидратах были синтезированы некоторые имеющиеся литературные данные о структурных особенностях гидратно-ионного межслоевого пространства. В частности, здесь нашли отражение следующие известные факты: 1) при равновесном относительном давлении паров воды $P/P_S = 0,9$ межслоевые ионы Ca^{2+} или Mg^{2+} окружены шестью молекулами воды, образуя с ней октаэдрические группы состава $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6$ или $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6$ [49, 302]; Ca^{2+} или Mg^{2+} отделены в этом случае от поверхности базисов молекулами воды [302]; 2) в Na -монтмориллоните межслоевые ионы Na^+ находятся вплоть до $P/P_S = 0,9$ на поверхности базисов, т. е. не отделены от нее молекулами воды [258]; 3) формирование гидратно-ионного слоя между поверхностями базисов $\text{Ca}-\text{Mg}$ -монт-

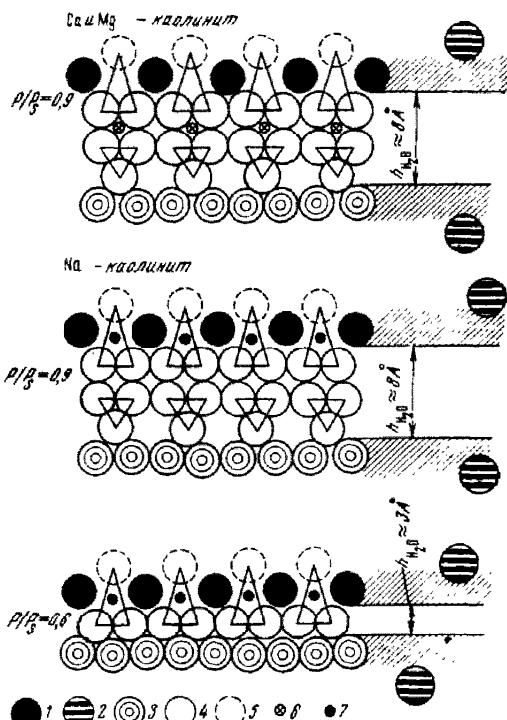


Рис. 17. Схема распределения прочно связанной воды в каолинитовых глинах:

1 — кислород поверхности слоя кремниево-кислородных тетраэдров базисов каолинита; 2 — молекула воды, прочно связанный на сколах кристаллов; 3 — гидраксылы поверхности слоя базисов каолинита; 4 — молекула воды в пространстве между базисами агрегатов; 5 — молекула воды в лунках поверхности кислородного слоя базисов; 6 — обменный Na^+ ; 7 — обменный Ca^{2+} и Mg^{2+} .

иравновесном относительном давлении паров воды $P/P_S = 0,9$ межслоевые ионы Ca^{2+} или Mg^{2+} окружены шестью молекулами воды, образуя с ней октаэдрические группы состава $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6$ или $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6$ [49, 302]; Ca^{2+} или Mg^{2+} отделены в этом случае от поверхности базисов молекулами воды [302]; 2) в Na -монтмориллоните межслоевые ионы Na^+ находятся вплоть до $P/P_S = 0,9$ на поверхности базисов, т. е. не отделены от нее молекулами воды [258]; 3) формирование гидратно-ионного слоя между поверхностями базисов $\text{Ca}-\text{Mg}$ -монт-

мориллонита в микроагрегатах происходит в одну ступень ($h_{H_2O} \approx 6\text{\AA}$), а соответственно для Na-монтмориллонита — в две ступени: а) до $P/P_s = 0,6$ толщина водного слоя h_{H_2O} соответствует диаметру молекулы воды ($\approx 3\text{\AA}$); б) в пределах P/P_s от 0,6 до 0,9 h_{H_2O} соответствует удвоенному диаметру молекулы воды ($\approx 6\text{\AA}$).

В предлагаемой на рис. 16 схеме предполагается проникновение молекул прочно связываемой минералом воды «в структурные лунки» гексагонального ячеистого кремнекислородного слоя, представляющего все наружные и внутренние базисные поверхности монтмориллонита, а также связывание их со структурными группами OH на дне этих лунок [17]. Связь молекул воды с активными центрами сколов кристаллов монтмориллонита на рис. 16 не конкретизирована, поскольку этот вопрос нами не исследовался.

На рис. 17 представлена схема распределения прочно связанной воды в моноионных (Na—Ca—Mg) каолинитах. В отличие от монтмориллонитов этот вопрос исследован хуже из-за невозможности использования рентгеноструктурного анализа. Существуют различные малообоснованные гипотезы [48]. Однако остается неясным, где находятся в этих глинистых минералах обменные катионы — на базисах или только на сколах кристаллов. Наши исследования свидетельствуют о том, что преобладающая часть обменных катионов каолинита находится на их базальными поверхностях, причем, вероятнее всего, на поверхностях, представленных кремнекислородным тетраэдрическим слоем, аналогичным поверхностным базисным слоям монтмориллонита. На рис. 17 представлена гипотетическая весьма условная схема распределения прочно связанной воды в моноионных каолинитах. Как уже отмечалось выше, в каолинитовых глинах отсутствует внутриагрегатная прочно связанная вода, т. е. вода между базисными поверхностями анхихристаллов. Большая часть прочно связанной воды находится в этих глинах между наружными базисами агрегатов (анхихристаллов), а меньшая часть — связана на углах и сколах кристаллов по местам оборванных связей. На основании полученных нами данных мы полагаем, что структура гидратно-ионного слоя между поверхностями каолинитовых микроагрегатов в общем очень близка структуре соответствующих слоев между базальными поверхностями монтмориллонитов. Однако особенность кристаллохимии каолинита накладывает здесь свой отпечаток. Из рис. 17 видно, что структура гидратно-ионного слоя, примыкающего к поверхности кремнекислородных тетраэдров каолинита, не отличается от такового для монтмориллонита. Сочленение же этого гидратно-ионного слоя с поверхностью гидроксильов плотнейшей упаковки октаэдрического слоя каолинита осуществляется иначе, поскольку в этом слое отсутствуют структурные «лунки», характерные для кремнекислородного слоя. Поэтому есть основание полагать, что толщина гидратно-ионного слоя прочно связанной воды на наружных базисах микроагрегатов (анхихристаллов) каолинита (h_{H_2O})

несколько превосходит таковую для монтмориллонитов при сравнении их $\text{Na}-\text{Ca}-\text{Mg}$ -форм при значениях $P/P_s = 0,9$. Это подтверждается результатами экспериментальных определений и расчетом величин $h_{\text{H}_2\text{O}}$ для моноионных каолинитов.

ВЫВОДЫ

1. Прочно связанная вода глинистых минералов по своей природе отнесена к кристаллизационной воде поверхностных солеобразных гидратов этих минералов.

2. Формирование поверхностных филогидратов глинистых минералов в зависимости от равновесного P/P_s происходит или в две ступени: а) монофилогидраты (P/P_s от $\sim 0,1$ до $\sim 0,6$); дифилогидраты (P/P_s от $\sim 0,6$ до $\sim 0,9$), характерные для $\text{Li}-\text{Na}-\text{Ba}-\text{Си}$ -глинистых минералов; или в одну — дифилогидраты (P/P_s от $\sim 0,1$ до $\sim 0,9$), характерные для $\text{Ca}-\text{Mg}-\text{Sr}-\text{Н}$ -глинистых минералов.

3. В качестве условной границы между прочно и рыхло связанной водой в глинах принято влагосодержание в них при равновесном $P/P_s \sim 0,9$ (или в среднем $P/P_s = 0,88$).

4. Кристаллическое, или агрегатное, набухание глинистых минералов вне зависимости от их природы (монтмориллонит, каолинит и др.) характеризует изменение их объема в процессе прочного (химического) связывания воды глинами, т. е. до равновесного P/P_s не выше 0,9.

5. Разработан и экспериментально обоснован метод определения прочно связанной воды в глинистых породах.

6. Результаты исследований, выполненных в этой главе, показали, что теоретически более обоснованным и экономически более выгодным приемом определения влажности глинистых пород термостатным методом является их высушивание при 250° в течение 30—40 мин.

Глава IV

РЫХЛО СВЯЗАННАЯ ВОДА ГЛИН. СОСТОЯНИЕ И СВОЙСТВА ВОДЫ В ТОНКИХ СЛОЯХ НА ГРАНИЦЕ С ТВЕРДОЙ ФАЗОЙ

§ 1. Теоретические предпосылки и задачи исследования

В основе рыхлого связывания глиной воды лежат процессы, обусловливающие ее осмотическое набухание. Энергетическим источником осмотического набухания глин является разность химических потенциалов жидкости в тонких слоях между частицами и

жидкости в объеме. Отличие химического потенциала жидкости в слое, разделяющем частицы, от его же значения для жидкости в объеме обусловливается, согласно Б. В. Дерягину [147] и С. В. Нерпину [149], тремя факторами: 1) силами молекулярного дальнодействия, проявляющимися в условиях разделения двух фаз слоем малой толщины; 2) наличием у поверхности частиц равновесных ионных атмосфер и 3) особым агрегатным состоянием полярных жидкостей вблизи граничных поверхностей.

Вследствие этого, очевидно, основным фактором, определяющим осмотическое связывание воды глиной на первых этапах ее гидратации, т. е. при наличии минимальных водных прослоек, будет последний из приведенных выше трех факторов. На последующих этапах осмотического связывания воды глиной, когда водные прослойки в них превысят толщину граничных фаз, ведущим фактором осмотического всасывания (или связывания) станет второй фактор, т. е. развитие ионных атмосфер у поверхности частиц.

Эта и следующая главы посвящаются исследованию закономерностей осмотического связывания воды глинами, а также изучению состояния и свойств так называемой рыхло связанной воды. При изучении этой категории воды в глинах первостепенное значение имеет решение следующих вопросов: 1) исследование закономерностей формирования гидратно-ионных диффузных слоев у поверхности глинистых минералов, обусловленного так называемой поверхностной их диссоциацией в полярных жидкостях; 2) изучение состояния и свойств граничной фазы воды в глинистых системах; 3) влияние повышенной ионизации поверхности глинистых минералов в водной среде и свойств граничной фазы воды с особой структурой на водоудерживающую способность водонасыщенных глин в условиях внешней нагрузки, на их реологические свойства, а также на закономерности переноса через них воды, растворов электролитов и ионов.

Преобладающее количество адсорбционных центров поверхности глинистых минералов находится на их базальных поверхностях. Они обладают пониженной энергией адсорбции относительно катионов и молекул воды по сравнению с адсорбционными центрами поверхностей сколов и углов кристаллов, характерных в большей степени для неглинистых минералов. Именно ввиду этих кристаллохимических особенностей поверхности глинистых минералов создаются особенно благоприятные условия для поверхностной диссоциации их в водной среде, т. е. для ионизации поверхности и формирования ионной атмосферы вокруг частиц. Под поверхностной диссоциацией глинистых минералов мы понимаем здесь их поверхностное растворение при воздействии на них полярных молекул воды. В результате этого процесса происходит ионизация поверхности базисов глинистых минералов, так как ими наиболее слабо связаны обменные катионы. Иными словами, часть обменных катионов, наиболее слабо связанных с поверхностью глинистых минералов, теряет прочную связь с адсорбционными центрами

поверхности и отдаляется от нее, участвуя в трансляционном тепловом движения молекул воды дисперсионной среды. Вследствие ионизации поверхности глинистых минералов под воздействием полярных молекул воды около них возникает электрическое поле. Поэтому среднее количество активированных скачков диссоциированных обменных катионов глинистых минералов в направлении к глинистой частице будет больше, чем в обратном направлении. Это приводит к образованию «катионной атмосферы» вокруг глинистой частицы в суспензии, называемой обычно диффузным слоем глинистой мицеллы.

Отношение количества обменных катионов, потерявших связь с адсорбционными центрами глинистых минералов (т. е. величины активности этих катионов), к общему числу обменных катионов (т. е. емкости обмена глинистых минералов в моноионных глинах) составляет величину степени поверхностной диссоциации этих минералов. В разбавленных водных суспензиях коэффициенты активности отдиссоциированных ионов близки к единице, что позволяет вычислять степень диссоциации непосредственно по активности катионов.

Если обозначить через α степень поверхностной диссоциации глинистых минералов (в долях единицы или в процентах), E — емкость обмена, т. е. общее количество обменных катионов на поверхности глинистых минералов, взаимодействующей с водой (в мг-экв на 100 г); A_k — активность обменных катионов, перешедших в диффузный слой (в мг-экв на 100 г), то выражение степени поверхностной диссоциации глины в воде будет: $\alpha = \frac{A_k}{E}$.

Отсюда следует, что $A_k = \alpha E$, т. е. количество обменных катионов, перешедших в диффузный слой мицеллы, пропорционально емкости обмена глины. Нами было показано, что для К—Са—Mg-глин необходимо использовать для расчета A_k и α так называемую агрегатную емкость обмена глины, обусловленную только той частью поверхности глинистых минералов, у которой при взаимодействии глины с водой возможно образование диффузных гидратно-ионных слоев [117].

Таким образом, величина степени поверхностной диссоциации глинистых минералов является относительной. Поэтому быть критерием осмотической водоудерживающей способности глины и, следовательно, осмотического набухания ее в водной среде она не может. О способности глинистых минералов удерживать то или иное количество воды, осмотически связанной в сольватных слоях, свидетельствует величина активности катионов A_k . Следовательно, при равных значениях α осмотическое набухание глинистых минералов в равных условиях тем больше, чем выше их емкость обмена. Если же отнести величину A_k к объему диффузного слоя, приходящемуся на единицу массы глины, то полученная величина $C_k = \frac{A_k}{V}$ будет характеризовать условную среднюю концентрацию

катионов в диффузном слое глинистых мицел. В дальнейшем мы используем эти характеристики поверхностной диссоциации глинистых минералов при рассмотрении экспериментального материала.

В соответствии с вышеизложенным изучение рыхлого связывания глиной воды в настоящей работе проводилось в нескольких направлениях: 1) изучались закономерности формирования гидратно-ионных диффузных слоев глинистых минералов и осмотическая гидратация глин с помощью прямого метода исследования (потенциометрического анализа с применением Na-стеклянных и K—Ca—Mg-мембранных электродов); 2) оценивались толщина водных слоев в глинах различного минералогического состава в функции внешнего давления и отклонение свойств воды в тонких слоях глинистой системы от свойств воды в объеме с помощью изучения фильтрационных и диффузионных аномалий; 3) исследовалось физико-химическое равновесие влагосодержания в водонасыщенных глинах в условиях внешнего давления и переменного гидрохимического режима.

Проведение исследования гидратации глин в трех направлениях позволило нам перенести на неоднородные глинистые породы теоретические представления Б. В. Дерягина и С. В. Нерпина о расклинивающем давлении тонкого жидкого слоя между двумя частицами, об особых механических свойствах граничного жидкого слоя, находящегося под воздействием поверхностных сил, а также разработать на основе этого методику прогноза изменения свойств водонасыщенных глин в условиях воздействия на них внешнего давления и переменного гидрохимического режима. В основу этой методики была положена разработанная нами осмотическая модель водонасыщенной глины и уравнение равновесного состояния водонасыщенной глины с учетом реологических свойств ее жидкой фазы.

§ 2. Поверхностная диссоциация глинистых минералов в водной среде и осмотическая гидратация глин

Определение степени поверхностной диссоциации глинистых минералов в воде проводилось ранее при помощи косвенных методов: по измерению электропроводности, поверхностной проводимости, путем потенциометрического титрования, на основании дониановского равновесия и пр. При этом авторы вкладывали различный смысл в само понятие степени диссоциации коллоидов [37, 38, 83].

В данной работе приводится экспериментальный материал по исследованию поверхностной диссоциации мономинеральных и моноионных глин, полученный с помощью потенциометрического анализа с использованием Na-стеклянного электрода и K—Mg—Ca-смоляных мембранных электродов.

Прямых определений величины активности обменных катионов (A_k) в глинистых системах проведено очень немного [4, 86, 87, 98, 156, 256]. Данная работа была выполнена на мономинеральных, катионзамещенных (моноионных) глинах (текущих пастах и суспензиях), тщательно отмытых от электролита с помощью диализа. Были исследованы фракции $<1\mu$ из глин: 1) аскангеля (монтмориллонит); 2) каолина Просяновского месторождения (каолинит); 3) огнеупорной монотермитовой часовъярской глины (смесь гидрослюды с каолинитом), насыщенных катионами Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , а также тонкомолотые пирофиллит и кварц, насыщенные Na^+ . Для определения величины активности (A_k) натрия в глинистых системах использовались Na -стеклянные электроды (стекло № 13, ЛГУ), а для определения активности K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} — мембранные электроды, изготовленные в ЛГУ (кафедра физической химии, под руководством Е. А. Матеровой) из катионообменной смолы СБС-1. Потенциометрические определения проводились с помощью потенциометра ЛПУ-01, используемого в качестве нуль-индикатора высококоомного потенциометра Р-307. Электроды калибровались по растворам соответствующих хлоридов в пределах концентраций от 1 до 10^{-4} н. В этих пределах наблюдалась устойчивая линейная зависимость ЭДС- $f(pMe)$. Затем измеряли ЭДС в суспензиях и пастах катионзамещенных глинистых минералов, отмытых от электролита.

Определение A_k катионов Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} проводилось в соответствующих глинистых суспензиях таких концентраций, когда степень их поверхностной диссоциации становилась максимальной и не изменялась более с разбавлением суспензии (см. рис. 18). Для удобства сравнения величин активностей различных катионов они были пересчитаны на 4%-ные водные суспензии. Результаты этих определений приведены в табл. 4.

Из приведенных в таблице данных видно, что степень поверхностной диссоциации глинистых минералов, независимо от их типа, возрастает в следующем катионном ряду: $\text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{K}^+ < \text{Na}^+$. При этом степень поверхностной диссоциации (α) Na -глин примерно на один порядок выше таковой для K -глин и на два порядка выше Ca -глин. Степень диссоциации Mg -глин примерно в два раза выше таковой Ca -глин. Близкие по порядку величин результаты определения максимальных α для Na -глин были получены Е. М. Сергеевым при использовании косвенного метода расчета α по величинам поверхности проводимости [83, 84].

Активность катионов (A_k) в суспензиях катионзамещенной монтмориллонитовой глины при равных условиях примерно на один порядок выше активности катионов соответствующих катионных форм гидрослюдистой глины и на $\sim 1,5$ порядка выше активности соответствующих катионов каолинитовой глины.

Неглинистые минералы (пирофиллит и кварц) в высокодисперсном состоянии обладают практически нулевой активностью катионов в водных суспензиях и пастах. Несмотря на это, емкость об-

Таблица 4

Результаты потенциометрического анализа катионзамещенных глин

| Водная суспензия образцов минералов | Концентрация суспензии, г/л | Общее количество обменных катионов (г-экв на 1 л суспензии) | Активность обменных катионов г-экв | | Степень диссоциации глинистых минералов (α), % |
|-------------------------------------|-----------------------------|---|--------------------------------------|-------------------------|---|
| | | | на 1 л суспензии данной концентрации | на 1 л 4%-ной суспензии | |
| Na-монтмориллонит | 40,2 | $5,43 \cdot 10^{-2}$ | $1,48 \cdot 10^{-2}$ | $1,5 \cdot 10^{-2}$ | 27,3 |
| Na-монотермит | 49,3 | $8,38 \cdot 10^{-3}$ | $3,31 \cdot 10^{-3}$ | $2,7 \cdot 10^{-3}$ | 40,0 |
| Na-каолинит | 66,4 | $3,65 \cdot 10^{-3}$ | $9,33 \cdot 10^{-4}$ | $5,6 \cdot 10^{-4}$ | 26,0 |
| Na-пирофиллит | 50,0 | $4 \cdot 10^{-3}$ | ~0 | ~0 | ~0 |
| То же | 275,0 | $2,2 \cdot 10^{-2}$ | ~0 | ~0 | ~0 |
| Na-кварц | 205,0 | $2 \cdot 10^{-2}$ | ~0 | ~0 | ~0 |
| K-монтмориллонит | 18,0 | $1,8 \cdot 10^{-2}$ | $6 \cdot 10^{-4}$ | $1,4 \cdot 10^{-3}$ | 3,1 |
| K-монотермит | 138,0 | $19,32 \cdot 10^{-3}$ | $4,68 \cdot 10^{-4}$ | $1,3 \cdot 10^{-4}$ | 2,4 |
| K-каолинит | 209,0 | $1,0 \cdot 10^{-2}$ | $3 \cdot 10^{-4}$ | $6 \cdot 10^{-5}$ | 2,8 |
| Mg-монтмориллонит | 37,0 | $3,7 \cdot 10^{-2}$ | $1,9 \cdot 10^{-4}$ | $2 \cdot 10^{-4}$ | 0,51 |
| Mg-монотермит | 151,0 | $2,1 \cdot 10^{-2}$ | $1,26 \cdot 10^{-4}$ | $3,3 \cdot 10^{-5}$ | 0,60 |
| Mg-каолинит | 162,0 | $8,1 \cdot 10^{-3}$ | $8,13 \cdot 10^{-5}$ | $2 \cdot 10^{-5}$ | 1,00 |
| Ca-монтмориллонит | 24,0 | $2,4 \cdot 10^{-2}$ | $7 \cdot 10^{-5}$ | $1,2 \cdot 10^{-4}$ | 0,30 |
| Ca-монотермит | 241,0 | $4,1 \cdot 10^{-2}$ | $1,64 \cdot 10^{-4}$ | $2,7 \cdot 10^{-5}$ | 0,40 |
| Ca-каолинит | 254,0 | $1,0 \cdot 10^{-2}$ | $5,5 \cdot 10^{-5}$ | $8,6 \cdot 10^{-6}$ | 0,54 |

мена этих минералов была выше, чем у каолинита. Объяснить это можно тем, что поглощенные ионы Na^+ в данном случае связаны с энергетически очень сильными адсорбционными центрами поверхности этих минералов, представленными в основном оборванными валентными связями по местам сколов кристаллов. Следствием чрезвычайно слабо выраженной поверхностной диссоциации неглинистых минералов в воде является отсутствие категории осмотически (рыхло) связанной воды у поверхности этих минералов, обусловленной наличием катионной атмосферы у поверхности частиц. Это придает глинистой системе специфические свойства (набухание, пластичность и т. д.).

Для Na-глинистых минералов (монтмориллонит, каолинит, гидрослюдя) была изучена зависимость степени их диссоциации от величины их гидратированности. С помощью Na-стеклянного электрода определялась активная концентрация Na^+ (A_{Na^+}) в указанных глинах, насыщенных ионами Na^+ и тщательно отмытых от электролита с помощью диализа. Полученные суспензии упаривались при 50° до состояния пасты. После определения A_{Na^+} в пастах последние последовательно разбавлялись возрастающими дозами воды. После очередного разбавления суспензия выдерживалась до наступления равновесия в течение трех суток и вновь определялась активность Na^+ . Степень поверхностной диссоциации глинистых минералов (α) рассчитывалась как отношение активности

Na^+ к общему количеству обменного Na^+ в глинистой суспензии и выражалась в процентах. Результаты исследования представлены на рис. 18.

Из рисунка видно, что: 1) степень диссоциации Na -глинистых минералов возрастает с разбавлением пасты и суспензии водой до определенного предела, после чего величина α становится постоянной; 2) по величине гидратированности, соответствующей установлению постоянной величины α , исследованные образцы располагаются в следующий ряд: каолин < монотермит < аскангель; 3) ве-

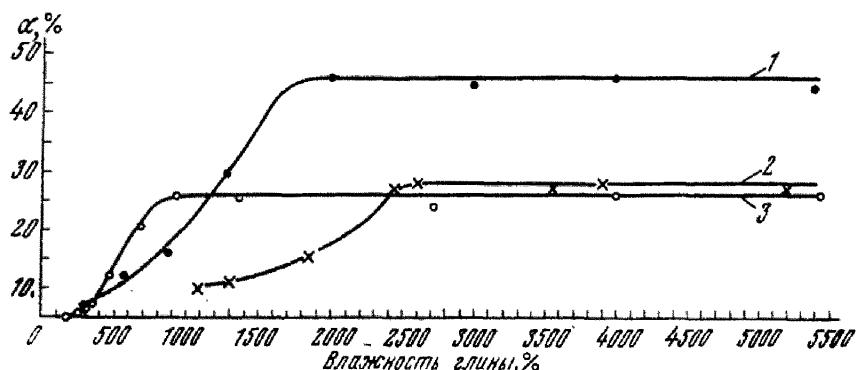


Рис. 18. Зависимость степени диссоциации Na -замещенных глинистых минералов (ф. $<1\mu$) от величины их гидратированности:

1 — Na -монотермит; 2 — Na -монтмориллонит (аскангель); 3 — Na -каолин (просяновский)

личина максимальной степени диссоциации Na -глинистых минералов лежит в пределах 26—40%.

На рис. 19 показана зависимость величины активности Na^+ (A_{Na^+}) в глинистых пастах и суспензиях тех же Na -глинистых минералов от их гидратированности. Как уже было указано выше, величина A_k может характеризовать осмотическое связывание воды в сольватных слоях глинистых минералов. Из рис. 19 видно, что Na -монтмориллонит осмотически связывает воду более интенсивно, чем Na -гидрослюдя и Na -каолинит. Этот факт хорошо известен из опытов по набуханию глин указанных минералогических типов в воде.

Из рис. 19 видно также, что экстраполяция полученной зависимости $A_{\text{Na}^+} = f(W)$ в сторону малых влажностей глин свидетельствует о том, что, по-видимому, в процессе гидратации сухой глины при очень малых влажностях происходит резкое скачкообразное увеличение активности катионов в глинистой системе, что также подтверждает предположение о резком различении прочности и рыхло связанной воды в глинах, а также свидетельствует об особых свойствах воды в пределах так называемой граничной фазы [58]. Можно полагать, что в момент достижения максимальной активности катионов интенсивность воздействия одной частицы

глины на другую становится меньше энергии теплового броуновского движения. Поэтому условно можно считать, что при разбавлении диализированной глинистой суспензии в момент достижения максимальной активности катионов заканчивается осмотическое связывание воды глинистыми минералами в суспензии, а равновесное влагосодержание при этом можно рассматривать как соответствующее нулевому внешнему давлению. Тогда при дальнейшем разбавлении суспензии избыток воды практически не взаимодействует с по-

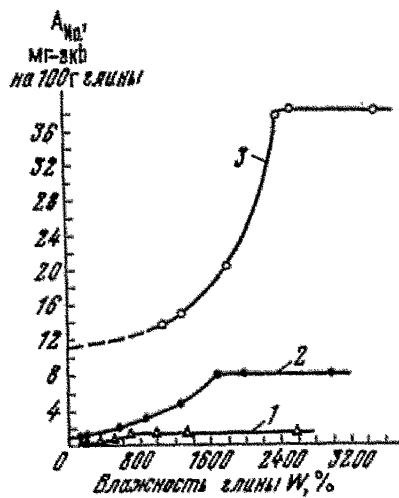


Рис. 19. Зависимость количества Na^+ в диффузных слоях глинистых мицелл в 100 г различных Na-глинистых минералов A_{Na^+} от степени их гидратированности:
1 — Na-каолинит; 2 — Na-монтнермит (гидрослюд + каолинит); 3 — Na-монтмориллонит

100 г глины $W, \%$

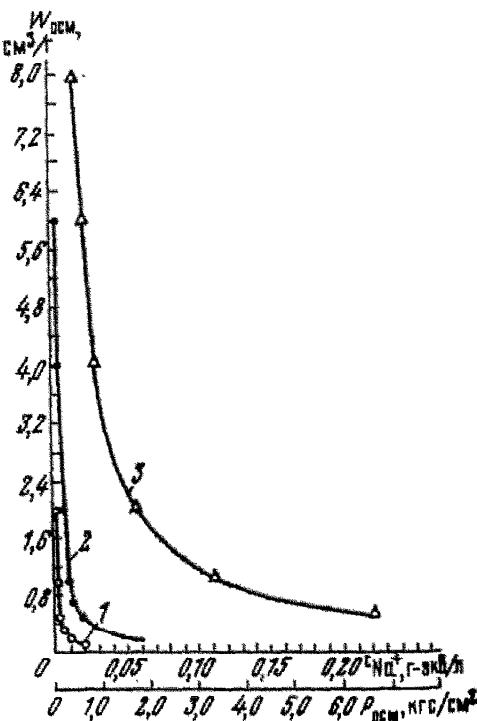


Рис. 20. Зависимость концентрации Na^+ и осмотического давления в диффузных слоях различных Na-глинистых минералов от их гидратированности:

1 — Na-каолинит; 2 — Na-монтнермит; 3 — Na-монтмориллонит

верхностью глинистых частиц. Этот признак можно условно принять за разграничение свободной и осмотически (рыхло) связанной воды в глинистой суспензии (см. рис. 18, 19).

На рис. 20 показана та же зависимость, но с пересчетом активности катионов на единицу объема поверхностного раствора глины. На оси ординат здесь отложены величины влагосодержания в глине, а на оси абсцисс — концентрация Na^+ в поверхностном растворе диффузных слоев глинистых мицелл (в г-экв/л), т. е. нормальность раствора. Эту величину мы обозначили C_{Na^+} . Она получалась путем деления величины A_{Na^+} на объем раствора, приходящегося на 100 г глины. При этом мы условно полагаем, что

полученные величины C_{Na^+} характеризуют среднюю концентрацию поверхного раствора глины. Выше условились считать за верхнюю границу осмотического всасывания воды в диффузный слой глинистой мицеллы момент выхода α и A_{Na^+} на постоянную величину (см. рис. 18 и 19). График на рис. 20 построен для осмотической гидратации глин в пределах до установления постоянства значений α и A_{Na^+} . Поскольку при построении графика на рис. 19 мы допустили экстраполяцию для малых влажностей глины (пунктир на рис. 19), то и на рис. 20 соответствующие величины C_{Na^+} получены путем экстраполяции.

Следует напомнить, что С. Маттсоном [134] было сделано ранее предположение о том, что в равновесном состоянии под уплотняющей нагрузкой осмотическое давление поверхного (мицеллярного) раствора глинистых минералов будет равно этой нагрузке, т. е. $P_{\text{вн}} - P_{\text{осм}} = 0$.

Из рис. 20 видно, что полученная нами зависимость $W = f(C_{\text{Na}^+})$ для Na-глин в широком диапазоне влагосодержания (W) носит гиперболический характер. С уменьшением влажности глины концентрация Na^+ в поверхностном ее растворе возрастает. Для монтмориллонитовой, каолинитовой и гидрослюдистой Na-глин нами были сопоставлены зависимости:

$$W = f(P_{\text{осм}}) \quad \text{и} \quad W = f(P_{\text{вн}}).$$

На рис. 20 показана первая зависимость. Здесь значения $P_{\text{осм}}$ были рассчитаны по полученным величинам C_{Na^+} с помощью уравнения Вант-Гоффа.

На рис. 21 показана зависимость влагосодержания в глине в функции внешнего давления. Рисунок 21, а отражает экспериментально полученную зависимость, когда равновесие на каждой ступени нагрузки оценивалось условно по первой стадии консолидации (уплотнение на 0,01 мм в течение суток), а на рис. 21, б — полное равновесие, рассчитанное по приведенному в конце главы способу. Учитывалось преодоление во времени пластического сопротивления тонких слоев воды сжатию P_t (т. е. вторичная консолидация) по найденной нами зависимости $P_t = 0,3P_{\text{вн}}$, а также силы трения при компрессионных испытаниях. Последние составляют также $\sim 0,3P_{\text{вн}}$. Сопоставление величин влагосодержания в Na-глинах (с исключением прочно связанной воды) в функции от внешнего давления и осмотического давления поверхного раствора глины подтвердило высказанное ранее предположение С. Маттсона о том, что в равновесном состоянии под уплотняющей нагрузкой это давление будет равно осмотическому давлению поверхного (мицеллярного) раствора глинистых минералов, т. е.

$$P_{\text{вн}} - P_{\text{осм}} = 0.$$

При сопоставлении водоудерживающей способности глин (W) в состоянии водонасыщенных глинистых паст в функции внешнего уплотняющего ($P_{\text{вн}}$) и осмотического давлений равновесного поверхностного раствора ($P_{\text{осм}}$) следует учитывать: а) длительность установления истинного равновесия $W(P_{\text{вн}})$, обусловленную пластично-вязкими свойствами воды в тонких слоях у поверхности частиц; б) погрешности, связанные с преодолением сил трения в компрессионных приборах.

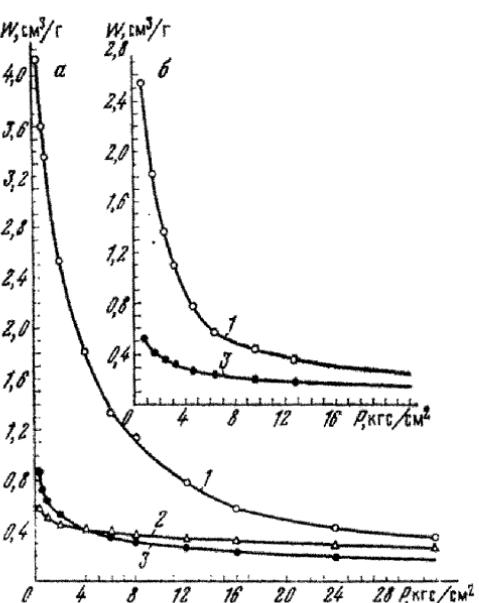


Рис. 21. Водоудерживающая способность глинистых паст в функции внешнего давления:
а) условное равновесие (получено экспериментально по данным компрессии); б) полное равновесие (расчетное, с учетом завершения второй стадии консолидации)

1 – Na-аскорбат гель ; 2 – Na-кальций ; 3 – Na-моно-термит

Уравнение Вант-Гоффа в этом случае можно выразить в виде

$$P_{\text{осм}} = P_{\text{вн}} = nRT \frac{A_k}{W_{\text{осм}}},$$

где R – газовая постоянная;

T – абсолютная температура;

$\frac{A_k}{W_{\text{осм}}} = C_k$ – активная концентрация обменных катионов в поверх-

ностном (мицеллярном) растворе глины;

n – число ионов, возникающих при диссоциации одного ионообменного центра глины (в нашем случае $n=1$).

Таким образом, на основании данных потенциометрического анализа с использованием Na-стеклянных электродов и компрессионных испытаний нами было установлено, что в состоянии рав-

новесия водонасыщенной глины под нагрузкой имеет место равенство

$$P_{\text{вн}} - P_{\text{осм}} = 0.$$

В более общем виде можно считать, что равновесное состояние водонасыщенной глины под внешней нагрузкой характеризуется выражением [54].

$$P_{\text{вн}} - P_{\text{раскл}} = 0,$$

где $P_{\text{раскл}}$ — расклинивающее давление жидких слоев (как результатирующая сила молекулярного притяжения и ионно-электростатического отталкивания частиц).

Проведенный выше анализ зависимости активности обменных катионов в глине (A_{Na^+}) в функции от влагосодержания (W) показал, что величина активности обменных катионов (A_k) в глинистой системе является основным критерием в оценке абсолютной величины осмотического набухания глины (табл. 5). Поскольку $A_k = \alpha E$, то степень и влажность набухания глин в равных условиях будут тем больше, чем выше емкость обмена (E) и степень поверхностной диссоциации (α) глинистых минералов.

Таблица 5

Максимальные величины активности обменных катионов (A_k) и влажности набухания катионзамещенных глин

| Глины | Максимальная степень поверхностной диссоциации $\alpha_{\text{макс}}$ в долях единиц | мг-экв на 100 г | | Максимальная влажность набухания (по Маттсону) $W_{\text{наб}} \%$ |
|-------------------|--|--------------------|----------------------------------|--|
| | | емкость обмена E | активность обменных катионов A | |
| Na-монтмориллонит | 0,270 | 135,0 | 36,45 | 844 |
| K-монтмориллонит | 0,031 | 100,0 | 3,10 | 305 |
| Mg-монтмориллонит | 0,005 | 100,0 | 0,50 | 270 |
| Ca-монтмориллонит | 0,003 | 100,0 | 0,30 | 250 |
| Na-монотермит | 0,400 | 17,0 | 6,80 | 344 |
| K-монотермит | 0,024 | 14,0 | 0,34 | 205 |
| Mg-монотермит | 0,006 | 14,0 | 0,08 | 180 |
| Ca-монотермит | 0,004 | 14,0 | 0,06 | 175 |
| Na-каолин | 0,260 | 5,5 | 1,43 | 173 |
| K-каолин | 0,028 | 4,8 | 0,14 | 170 |
| Mg-каолин | 0,010 | 5,0 | 0,05 | 144 |
| Ca-каолин | 0,0054 | 4,0 | 0,02 | 137 |

§ 3. Исследования свойств рыхло связанный воды в глинах и других дисперсных системах

Приведенные выше результаты экспериментальных исследований позволяют выделить наиболее важное качество глинистых минералов, обусловливающее все свойства системы глина—полярная жидкость—ионы и играющее основную роль в формировании свойств глин в различных условиях среды — повышенную (по сравнению с другими дисперсными минеральными системами) ионизацию поверхности базисов микрокристаллов этих высокодисперсных водных алюмосиликатов слоистой структуры в полярных жидкостях. Вследствие этого для глинистых минералов в водной среде характерно развитие у поверхности частиц мощных равновесных ионных атмосфер. В глинистой системе это является основным фактором, обусловливающим развитие так называемого расклинивающего давления (как результирующий в балансе сил молекулярного притяжения и ионно-электростатического отталкивания) в водных слоях между частицами, а следовательно, и повышенную водоудерживающую способность водонасыщенных глин, находящихся под воздействием внешней нагрузки. Как было показано выше, водоудерживающая способность глин при равных внешних нагрузках и соответственно равных в условиях равновесия величинах расклинивающего давления ($P_{\text{вн}} - P_{\text{раскл}} = 0$) прямо пропорциональна величинам емкости обмена глинистых минералов и степени их поверхностной диссоциации. Для большинства неглинистых дисперсных систем основным фактором, обусловливающим развитие в жидких слоях между частицами расклинивающего давления, является особое агрегатное состояние полярных жидкостей вблизи граничных поверхностей [147, 149].

Работами Б. В. Дерягина для полярных жидкостей была обнаружена резкая граница изменения свойств вблизи поверхности твердого тела. Эти слои с резко измененными свойствами были названы сольватными или граничной фазой жидкости. Для неглинистых систем сближение частиц в полярных жидкостях до расстояний, равных или меньших удвоенной величины сольватного слоя, является основным условием развития расклинивающего давления. Очевидно, для глинистых систем этот фактор особого агрегатного состояния воды вблизи граничных поверхностей также имеет место. Однако, если бы это был основной фактор в развитии расклинивающего давления, то водонасыщенные глины, находящиеся под воздействием внешней нагрузки, не обладали бы столь высокой водоудерживающей способностью. Дело в том, что, по данным различных исследователей, толщина граничной фазы в различных дисперсных и пористых системах составляет примерно 10—40 Å. Например, по данным Н. Ф. Бондаренко [19], использовавшего электроосмотический метод для исследования свойств граничных слоев жидкости в глинах, толщина граничного слоя в каолинитовой девонской глине была ориентировочно оце-

нена в 7 Å. По данным Н. Ф. Бондаренко и С. В. Нерпина [23], на основании исследований коэффициента напорной фильтрации при высоких градиентах напора воды для керамического фильтра средняя толщина граничной фазы оказалась равной примерно 60—75 Å. По данным других исследователей [85, 200, 201], изучавших зависимость изменения свойств воды от толщины ее слоя в стеклянных и кварцевых капиллярах, толщина водного слоя с сильно измененными свойствами составляет величину менее 100 Å, в большинстве случаев примерно 30 Å. Однако вопрос о граничной фазе полярных жидкостей вблизи твердой поверхности исследован еще далеко не достаточно, особенно применительно к глинистым системам. Тем не менее, решение его имеет большое теоретическое и практическое значение в познании формирования свойств глинистых пород, поскольку именно наличие граничных фаз воды в глинах обусловливает все аномальные явления фильтрации, осмоса, диффузии, а также механические свойства глин. Поэтому мы должны отчетливо представлять себе, что в формировании и проявлении всех свойств глинистых систем большое значение имеет отмеченный выше фактор особого состояния воды вблизи граничных поверхностей. Совершенно очевидно, что значение этого фактора будет тем большим, чем большая доля жидкой фазы в глинах будет приходиться на эту граничную жидкую fazu. При этом, естественно, возникает вопрос: в каких же пределах изменяется толщина жидких водных слоев в глинах различного минералогического и катионного состава в диапазоне внешних нагрузок?

В настоящее время в физико-химической литературе в области исследования поверхностных сил в тонких пленках и дисперсных системах накопилось много факторов, свидетельствующих о проявлениях полярными жидкостями и, в частности, водой вблизи твердой поверхности особых свойств, отличных от свойств их в объеме. Поэтому мы коротко остановимся на разборе этих результатов, а затем проанализируем полученные нами экспериментальные данные для глинистых систем.

В 1932 г. Б. В. Дерягиным [52] было показано, что тонкие слои воды между стеклянными поверхностями обладают измеримым модулем сдвига. На основании этого было сделано заключение, что структура тонких слоев отличается от структуры воды в объеме. Впоследствии для полярных жидкостей в отличие от неполярных была обнаружена повышенная вязкость вблизи поверхности твердого тела [85, 89]. Чрезвычайно интересные результаты по изменению вязкости водных растворов в капиллярах силикагеля были получены З. М. Товбиной [200, 201]. Они позволили уточнить представления о толщине граничной фазы воды с резко измененными свойствами. Для вычисления относительной вязкости водных растворов различных веществ в гидрофильтральных пористых средах З. М. Товбиной были использованы измерения эффективного коэффициента диффузии растворенных веществ.

Было показано, что по мере уменьшения радиуса капилляров (начиная со 100 \AA) вязкость водных растворов резко возрастает. Из рис. 22 видно, что резкий перелом зависимости $\eta/\eta_0(r_k)$ наблюдается при толщине водного слоя с радиусом $\sim 30 \text{ \AA}$ (η и η_0 — соответственно вязкость раствора в микрокапиллярах силикагеля и в объеме). В этой же работе показано, что структурирование воды резко возрастает при такой же толщине водных слоев (рис. 23). В работах Б. В. Дерягина, Н. Н. Захаваевой и

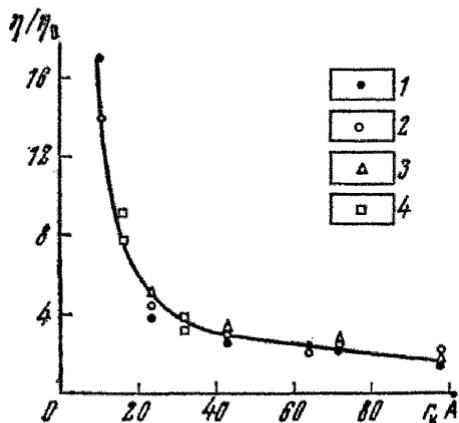


Рис. 22. Зависимость относительной вязкости η/η_0 водных растворов от радиуса капилляров силикагеля r_k при температуре 20° С по данным [200] о скорости диффузии и кинетики пропитки:

1 — J_2 ; 2 — CH_3OH ; 3 — $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_1$; 4 — кинетика пропитки

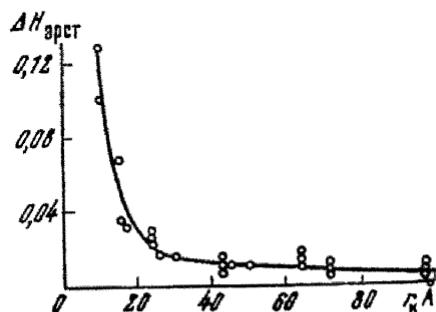


Рис. 23. Зависимость ширины линий ΔH в спектрах ЯМР воды в силикагелях от радиуса их капилляров r_k

А. М. Лопатиной [60] на основании фильтрационных исследований было показано, что электролиты, разрушая структуру воды, возникающую вблизи гидрофильных поверхностей, понижают ее вязкость в граничном слое. З. М. Товбина [200] экспериментально обнаружила, что при увеличении концентрации электролита эффективные коэффициенты диффузии растворенных веществ резко возрастают. Это было особенно заметно, когда радиус пор в исследованных силикагелях был менее 30 \AA . Такой факт подтвердил выводы Н. Н. Захаваевой [60] о том, что электролиты разрушают структуру воды в граничном слое. З. М. Товбиной [200] было экспериментально обнаружено, что структурирование водных растворов в микрокапиллярах гидрофильных веществ (особенно в пределах граничной фазы) сохраняется (постепенно уменьшаясь) во всем температурном интервале, в котором вода существует в виде жидкой фазы при нормальном давлении.

Исследования диэлектрических свойств граничных слоев жидкостей также подтверждают точку зрения Б. В. Дерягина о том, что изменение структуры в жидкости происходит скачкообразно.

Эти исследования показывают, что полимолекулярные водные слои до толщины восьми слоев, т. е. примерно до 24 Å, резко отличаются по диэлектрической проницаемости от объемного значения. Это указывает на различие структур [58, 122]. Доказательство того, что граничная фаза полярных жидкостей обладает особыми свойствами по сравнению с объемной жидкостью, были получены и при исследовании полимолекулярной адсорбции газов [55]. Было установлено также, что граничная фаза, или сольватные слои, отличается от объемной жидкости по растворяющей способности, температуре замерзания и теплопроводности. Так, например, было замечено, что дальнедействие поверхностных сил, способное изменить температуру замерзания воды, проявляется в глинистых системах на расстояниях ~ 70 — 80 Å. Растворяющая способность воды в тонких слоях между частицами глины резко снижается при достижении определенного уплотнения глины. На основании измерения двойного лучепреломления в тонких водных прослойках монтмориллонита Б. В. Дерягин и Р. Грин-Келли сделали вывод об анизотропии граничных фаз, т. е. об ориентирований структуре жидкости, формирующейся под влиянием твердой поверхности. В работах Н. Н. Федякина [209, 210] было показано, что вода в капиллярах с радиусом порядка 200 Å и менее не проявляет аномальности температурного расширения. Это указывает на то, что структура жидкости остается постоянной, а следовательно, отличной от структуры объемной воды.

Работы Б. В. Дерягина, посвященные исследованию термоосмотического и механокалорического эффектов, позволили предложить, что между жидкостью граничной фазы (солватного слоя) и объемной жидкостью существует переходная зона — так называемый «подплавленный» слой с повышенной подвижностью по сравнению с объемной жидкостью. Это объясняется разрывом значительной части межмолекулярных водородных связей. Такой вывод может иметь большое значение при исследовании фильтрационных свойств глин и интерпретации экспериментальных данных. Как показали Н. Ф. Бондаренко и С. В. Нерпин [23], различная подвижность жидкости в граничных слоях может оказывать существенное влияние на характер фильтрации в зависимости от соотношения между размерами слоев с особыми свойствами и от величины градиентов давления. Например, ими приводится случай, когда при любых градиентах давления отклонений от закона Дарси быть не может.

На основании многих исследований Н. Ф. Бондаренко и С. В. Нерпина [19—21, 23, 145, 149], проводимых с помощью различных методов (электроосмотический, напорная фильтрация при высоких и низких градиентах напора, термический метод и др.), были определены величины предельного напряжения сдвига: 1) для воды в объеме ($\tau_{01} \approx 10^{-2}$ дин/см²); 2) для воды граничной фазы, или сольватного слоя ($\tau_{02} \approx 95$ дин/см² по скачку коэффициента электроосмоса и ~ 130 дин/см² — по фильтрационному

методу); 3) для воды «подплавленного» (переходного) слоя ($\tau_0 \approx 10^{-3}$ дин/см²).

Из краткого обзора литературных данных о состоянии и свойствах воды в тонких слоях вблизи твердой поверхности можно заключить следующее: 1) структура воды в тонких слоях у поверхности твердого тела толщиной менее 100 Å резко отлична от структуры воды в объеме; 2) наиболее вероятной (судя по экспериментальным данным) величиной радиуса слоя граничной фазы воды у поверхности твердого тела, независимо от его природы, является ~ 30 Å, что соответствует средним размерам областей с упорядоченностью молекулярных движений в структуре воды, т. е. стабильным молекулярным комплексам воды, установленным из рентгенографических данных [211]; 3) слои воды с измененной структурой у поверхности твердого тела обладают резко отличными свойствами от воды в объеме (вязкость, предельное напряжение сдвига, температурное расширение, диэлектрическая проницаемость и др.); 4) между водой граничной фазы и в объеме, по-видимому, существует переходная зона — так называемый «подплавленный» слой с повышенной подвижностью; 5) для дисперсной системы глина—вода—ионы вопрос о структурных особенностях и свойствах воды вблизи поверхности глинистых минералов исследован очень слабо. Данные, полученные для других дисперсных и пористых систем, не нашли должного отражения в грунтоведческой литературе и практически остаются неиспользованными при исследовании вопросов формирования свойств глинистых пород.

Толщина водных прослоек в водонасыщенных глинах в функции внешнего давления. Как уже отмечалось выше, этот вопрос, несмотря на его огромное теоретическое и практическое значение в исследовании формирования свойств глинистых пород, изучен недостаточно полно. Приблизительная величина толщины гидратных слоев у поверхности глинистых минералов колеблется от 5 до 6700 элементарных водных слоев. Объяснить это можно в основном двумя причинами: 1) отсутствием надежного, теоретически обоснованного метода оценки величины удельной поверхности глинистых минералов и глин и 2) недостаточным развитием теории физико-химического равновесия между жидкой фазой в глинистой системе и водой в объеме в условиях воздействия внешней нагрузки и определенного гидрохимического режима. Наиболее достоверными сведениями по оценке толщины водных слоев в глинах можно считать данные А. А. Ананяна [8]. Однако они характеризуют глины различного минералогического состава в состоянии гидратации, соответствующем только влажности верхнего и нижнего пределов пластичности.

В предыдущей главе были приведены экспериментальные данные, подтверждающие объективность разработанного нами ранее метода определения удельной поверхности глин по адсорбции красителя метиленового голубого в водной среде [118]. Поэтому во

всех последующих исследованиях, которые будут изложены ниже, мы использовали именно этот метод для оценки удельной поверхности Na-замещенных глин различного минералогического типа.

Вопросу физико-химического равновесия между водой тонких прослоек в водонасыщенных глинах и водой в объеме с точки зрения представления Б. В. Дерягина и С. В. Нерпина о расклинивающем давлении водных слоев и о реологических свойствах воды в тонких слоях у твердой поверхности будет посвящен ниже специальный раздел. Здесь же мы рассмотрим экспериментальные данные, характеризующие зависимость толщины водных прослоек в Na-замещенных, максимально диспергированных в процессе получения, водонасыщенных пастах монтмориллонитовой (аскангель), каолинитовой (каолин просяновский) и гидрослюдисто-каолинитовой (монотермит часовъярский) глин в функции внешнего давления.

В процессе насыщения этих глин в состоянии водных суспензий ионами натрия (путем обработки раствором NaCl), тщательной последующей отмычки электролита с помощью длительного диализа и последующего центрифугирования суспензий были получены глинистые пасты Na-глин, по содержанию воды соответствующие примерно влажности верхнего предела пластичности. Далее эти пасты компрессионно уплотнялись в специальных плексигласовых пресс-формах. Нагрузка прикладывалась ступенями: 0,1; 0,2; 0,4; 0,7; 1; 2; 4; 6; 8; 12; 16; 24; 32 кгс/см². Приложение последующей нагрузки производилось после условного завершения первичной стадии консолидации, т. е. когда деформация за одни сутки становилась меньше, чем 0,01 мм. Компрессионные испытания глинистых паст в указанном диапазоне нагрузок продолжались для монтмориллонитовой глины примерно 7—8 мес., для каолинитовой — 4—5 мес. По данным компрессионных испытаний рассчитывались величины равновесного влагосодержания глин при указанных нагрузках с исключением из расчета прочно связанной воды, соответствующей равновесному влагосодержанию в глинах при $P/P_s = 0,88$. Полученные величины влагосодержания пересчитывались на единицу поверхности путем деления на величину удельной поверхности. Последняя определялась по методу адсорбции метилснового голубого в водном растворе [118]. Использованный нами метод приготовления глинистой пасты Na-глин позволил предполагать, что ввиду максимальной диспергации глинистых микроагрегатов и однородности глинистого материала толщина водных прослоек в этих глинах максимально соответствует средней величине, полученной в соответствии с условием

$$h_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{W \text{ см}^3 \cdot \text{г}}{S \text{ см}^2 \cdot \text{г}},$$

Полученные таким путем величины водных прослоек в глинах ($h_{\text{H}_2\text{O}}$) были выражены графически в функции равновесных величин внешнего давления $P_{\text{вн}}$ и приводятся на рис. 24.

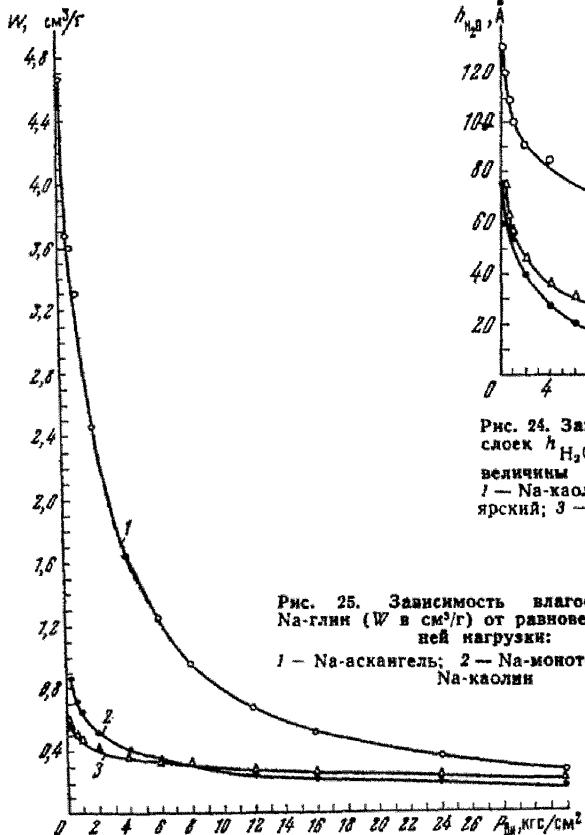


Рис. 24. Зависимость толщины водных прослоек h_{H_2O} между частицами Na-глины от величины внешней равновесной нагрузки:
1 — Na-каолин; 2 — Na-монтмориллонит часо́вый;
3 — Na-аскангель (монтмориллонит)

Рис. 25. Зависимость влагосодержания Na-глины (W в см³/г) от равновесной внешней нагрузки:
1 — Na-аскангель; 2 — Na-монтмориллонит; 3 — Na-каолин

Из рисунка видно, что величины равновесных водных прослоек в пределах всего диапазона внешних нагрузок (от 0,2 до 32 кгс/см²) для каолинитовой глины значительно превышают соответствующие значения для монтмориллонитовой и гидрослюдистой глины. Эта особенность была отмечена и А. А. Ананяном [8]. Наименьшие величины h_{H_2O} при равных нагрузках наблюдаются для монтмориллонитовой глины. Величины же влагосодержания, рассчитанные на единицу массы твердой фазы глин (рис. 25), наоборот, максимальны для монтмориллонитовой глины и минимальны для каолинитовой. Наличие более толстых водных прослоек (при равных внешних нагрузках) в каолинитовых глинах по сравнению с монтмориллонитовыми пока не может быть достаточно полно объяснено теоретически. Можно полагать, опираясь на существующие представления теории устойчивости дисперсных систем, что равновесная толщина жидкого водного слоя между плоскими глинистыми частицами различных размеров и толщины будет, в общем, определяться соотношением сил молекулярного притяжения и ионно-электростатического отталкивания

между частицами. Из полученных нами данных (см. рс. 24) следует, что баланс этих сил между частицами монтмориллонита и каолинита складывается по-разному. При этом не исключено, что основной причиной формирования в каолинитовых глинистых системах равновесных водных прослоек большей толщины, чем в монтмориллонитовых системах, являются геометрические факторы, т. е. форма и размеры частиц. Известно, например, что при уменьшении толщины частиц (например, от 20 до 5 мк) глубина потенциальной ямы на потенциальных кривых взаимодействия коллоидных частиц в функции расстояния между ними увеличивается примерно в три раза, и, следовательно, фиксация частиц малой толщины будет более жесткой. Известно также, что толщина каолинитовых частиц очень сильно превышает толщину монтмориллонитовых.

При последующих исследованиях, результаты которых излагаются ниже, мы использовали найденную нами зависимость $h_{\text{н.о}}(P_{\text{вн}})$, представленную на рис. 24.

Исследование свойств рыхло связанный воды путем изучения фильтрационных аномалий в глинах. Исследование свойств тонких слоев полярных жидкостей на границе с твердой фазой показали, что слои полярных жидкостей на поверхности твердого тела под влиянием последнего приобретают особые свойства, отличные от объемных. Очевидно, различная подвижность жидкости от границы с твердой поверхностью к объему может оказать существенное влияние на характер фильтрационного потока жидкости в зависимости от соотношения между размерами слоев и действующих градиентов давления. В работах Н. Ф. Бондаренко и С. В. Нерпина [23, 101] произведен учет особенностей строения граничных слоев при фильтрации полярных жидкостей.

В 1856 г. Дарси установил, что объем воды, протекающей через слои песка, пропорционален давлению и обратно пропорционален толщине слоя песка. Многочисленные экспериментальные данные подтверждают справедливость закона Дарси для различных пористых сред в широком диапазоне градиентов напора. Однако в настоящее время считается общепринятым, что закон Дарси имеет верхний и нижний пределы применимости. Верхний предел применимости закона Дарси определяется переходом ламинарного режима течения в турбулентный и в данной работе нас не интересует. Большой интерес для исследования состояния воды в глинах представляет факт нарушения закона Дарси при низких градиентах напора.

Интенсивность ламинарного потока жидкости в пористой среде определяется геометрией порового пространства, действующими силами и реологическими свойствами жидкости. Поэтому наблюдаемые на опыте фильтрационные аномалии при низких градиентах напора могут быть объяснены этими тремя группами факторов. Например, если в процессе фильтрации жидкости через глину происходит ее набухание или уплотнение, то линейный характер

зависимости $V(I)$ нарушается (I — градиент напора), так как изменяется геометрия порового пространства. В качестве примера изменения действующих сил в процессе фильтрации можно привести возникновение в системе разности концентраций растворенных веществ, температуры, потенциала электрического поля и др. В этом случае отклонение от закона Дарси происходит вследствие возникновения в системе противоположных потоков. Очевидно, для исследования влияния реологических свойств жидкости на фильтрационные аномалии в глинистых системах при малых градиентах напора необходимо исключить (при постановке эксперимента) изменение геометрии порового пространства и интенсивности действующих сил. Такие исследования были выполнены Н. Ф. Бондаренко и С. В. Нерпиным [23] на различных пористых телах. Обнаруженные раньше другими исследователями факты существования начальных градиентов напора были объяснены ими наличием во всем объеме жидкости, участвующей в движении, следов сдвиговой прочности, сохраняющейся в процессе фильтрации. Ими было показано, что фильтрационные аномалии при малых градиентах напора при постоянных геометрии порового пространства и действующих силах обусловлены вязко-пластичным характером полярных жидкостей в тонкопористых телах. Исследования Н. Ф. Бондаренко [22] показали, что течение полярных жидкостей (вода, этиловый спирт и др.) через тонкие стеклянные и кварцевые капилляры описывается уравнениями движения вязко-пластичных тел, а неассоциированные жидкости, у которых H -связи отсутствуют, подчиняются закону жидкостного трения Ньютона. Таким образом, на основании изучения пластично-вязких свойств полярных жидкостей в пористых средах различными исследователями была установлена природа основной причины фильтрационной аномалии (отклонения от закона Дарси) при малых градиентах напора.

В задачу настоящего исследования входило изучение фильтрационной аномалии в глинистой системе в зависимости от температуры, а также от величины напора. Иными словами, выяснялся вопрос, при каких условиях фильтрации через глинистую систему наряду с объемной жидкостью приходит в движение так называемый «сольватный слой», т. е. слой структурированной полярной жидкости вблизи поверхности твердой фазы.

Исследования проводились на равновесно уплотненных различных глинистых пастах, на естественных монтмориллонитовых глинах (из основания Куйбышевской ГЭС), а также на искусственных песчано-глинистых смесях с помощью установки для исследования проницаемости кернов УИПК-1м. Схема этой установки показана на рис. 36. Для выявления роли только реологических свойств жидкости в глинистой системе в явлении отклонения от

* I — градиент напора.

закона Дарси в процессе эксперимента поддерживались постоянными и геометрия порового пространства, и действующие силы.

Исследование зависимости $K_{\phi}(t^{\circ})$. С помощью установки УИПК-1м была получена зависимость.

$$K_{\phi}(t^{\circ}),$$

где K_{ϕ} — коэффициент фильтрации в пределах температур от 10 до 90°. Были использованы пасты: Na-каолина просяновского, компрессионно уплотненные нагрузками от 2 до 32 кгс/см² (уплотнение заканчивалось, когда деформация достигала 0,01 мм в сутки); Na-аскангеля с уплотнением нагрузками 4; 8; 16; 32 кгс/см²; Ca-аскангеля (8 и 32 кгс/см²), а также естественная водонасыщенная монтмориллонитовая глина из основания Куйбышевской ГЭС.

Предварительно была исследована зависимость

$$K_{\phi} = f(I),$$

где I — градиент напора (в пределах от 130 до 3200).

Поскольку изменения K_{ϕ} в этом диапазоне величин I были очень небольшими, температурная зависимость $K_{\phi}=f(t^{\circ})$ изучалась при постоянном значении I в этом диапазоне.

Из данных, приведенных на рис. 26, видно, что в пределах температур от 10 до 60° имеется линейная зависимость между K_{ϕ} и t° . В этом температурном диапазоне значения K_{ϕ} увеличиваются незначительно. При температурах 60—70° происходит более интенсивное возрастание величин K_{ϕ} , затем интенсивность возрастания K_{ϕ} заметно снижается, т. е. кривая $K_{\phi}=f(t^{\circ})$ имеет S-образную форму. Из рис. 26 видно, что эффект более интенсивного возрастания значений K_{ϕ} в пределах $t^{\circ} 60—70^{\circ}$ выражен тем более резко, чем больше уплотнена глина, т. е. чем меньше толщина водных прослоек в глине. Поскольку по проведенным расчетам толщина водных прослоек в монтмориллонитовых глинах меньше, а количество этих слоев в единице объема глины больше, чем в каолинитовых глинах при уплотнении их равными нагрузками, то отмеченный эффект наиболее резко выражен именно в монтмориллонитовых глинах (уплотненных пастах аскангеля и естественных монтмориллонитовых глинах в основании Куйбышевской ГЭС). При сильном уплотнении пасты каолина этот эффект становится более заметным. В Ca-Mg- и Ca-Mg-Na-монтмориллонитовых глинах прослойки максимально структурированной воды толщиной порядка до 10 Å внутри микроагрегатов имеются при любом незначительном уплотнении глины (менее 30 кгс/см²). Поэтому в этих глинах эффект вовлечения в движение «структурированной» воды особенно заметен.

Отмеченный выше эффект более резкого возрастания K_{ϕ} от температуры в пределах 60—70° в равновесно уплотненных глинах с толщиной водных прослоек ($h_{\text{н.о.}}$) менее 60 Å (см. рис. 26)

обычно не наблюдается при исследовании фильтрации в пористых телах с большим размером радиуса пор. Поэтому можно полагать, что при температурах в пределах 60—80° величины предельного напряжения сдвига граничной фазы (τ_{02}) и ее вязкости еще достаточно высоки и заметно отличаются от соответствующих характеристик, свойственных воде в объеме при этих же температурах.

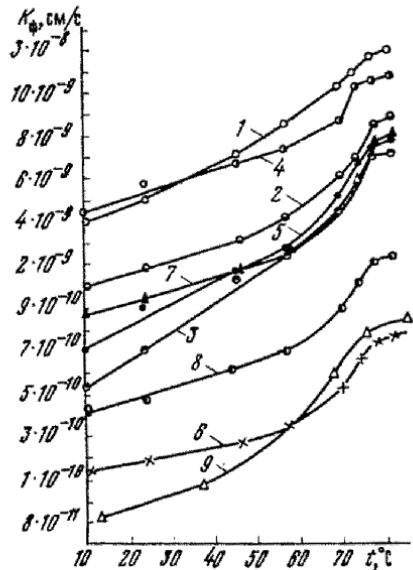


Рис. 26. Зависимость коэффициента фильтрации равновесно уплотненных глин от температуры:

- 1 — Na-каолин, равновесно уплотненный нагрузкой 2 кгс/см²;
- 2 — Na-аскангель (4 кгс/см²);
- 3 — Na-каолин (32 кгс/см²);
- 4 — четвертичная монтмориллонитовая глина из основания Куйбышевской ГЭС (естественные уплотнения 6 кгс/см²);
- 5 — Ca-аскангель (8 кгс/см²);
- 6 — Ca-аскангель (32 кгс/см²);
- 7 — Na-аскангель (16 кгс/см²);
- 8 — Na-аскангель (32 кгс/см²)

Таким образом, проведенное исследование зависимости $K_F(t)$ для каолинитовых и монтмориллонитовых глин различной степени уплотнения показало, что фильтрационные аномалии (отклонение от закона Дарси) проявляются для глин различного минералогического состава в широком диапазоне толщины водных слоев между глинистыми частицами. Эти аномалии можно объяснить особыми свойствами граничных фаз полярных жидкостей, а также наличием во всем объеме жидкости, участвующей в движении, следов сдвиговой прочности, сохраняющейся в процессе фильтрации и особенно заметно проявляющейся при малых величинах радиусов пор.

Исследование зависимости $K_F(I)$ для песчано-глинистых смесей. Исследование фильтрационной аномалии в глинистых системах, т. е. отклонения от закона Дарси, изучалось и в зависимости от величины напора. Опыты проводились в той же установке УИПК-1м на искусственных песчано-глинистых смесях. Был взят мелкозернистый кварцевый песок с добавкой в него 5 и 10% Na-монтмориллонита. Сухая песчано-глинистая смесь плотно насыпалась в кернодержатель установки УИПК-1м и всесторонне обжималась. Создавался жесткий песчаный каркас, в порах которого находилась глинистая составляющая. Далее через образец пропускалась в одном случае дистиллированная вода, а в другом — 3%-ный раствор NaCl. Градиент напора увеличивался от 10 до 600. Напор повышался ступенчато. На каждой ступени определялся коэффициент фильтрации. Результаты экспериментов приведены на рис. 27. Из рисунка видно, что вначале при относительно низких градиентах напора воды соблюдается пропорциональность между скоростью фильтрации и градиентом напора (величина K_F не изменяется). Однако при воз-

венных песчано-глинистых смесях. Был взят мелкозернистый кварцевый песок с добавкой в него 5 и 10% Na-монтмориллонита. Сухая песчано-глинистая смесь плотно насыпалась в кернодержатель установки УИПК-1м и всесторонне обжималась. Создавался жесткий песчаный каркас, в порах которого находилась глинистая составляющая. Далее через образец пропускалась в одном случае дистиллированная вода, а в другом — 3%-ный раствор NaCl. Градиент напора увеличивался от 10 до 600. Напор повышался ступенчато. На каждой ступени определялся коэффициент фильтрации. Результаты экспериментов приведены на рис. 27. Из рисунка видно, что вначале при относительно низких градиентах напора воды соблюдается пропорциональность между скоростью фильтрации и градиентом напора (величина K_F не изменяется). Однако при воз-

растании значения J выше определенной величины коэффициент фильтрации песчано-глинистой смеси резко увеличивался. Этот эффект можно объяснить тем, что в данный момент величина напора воды стала достаточной для вовлечения в движение тонких водных

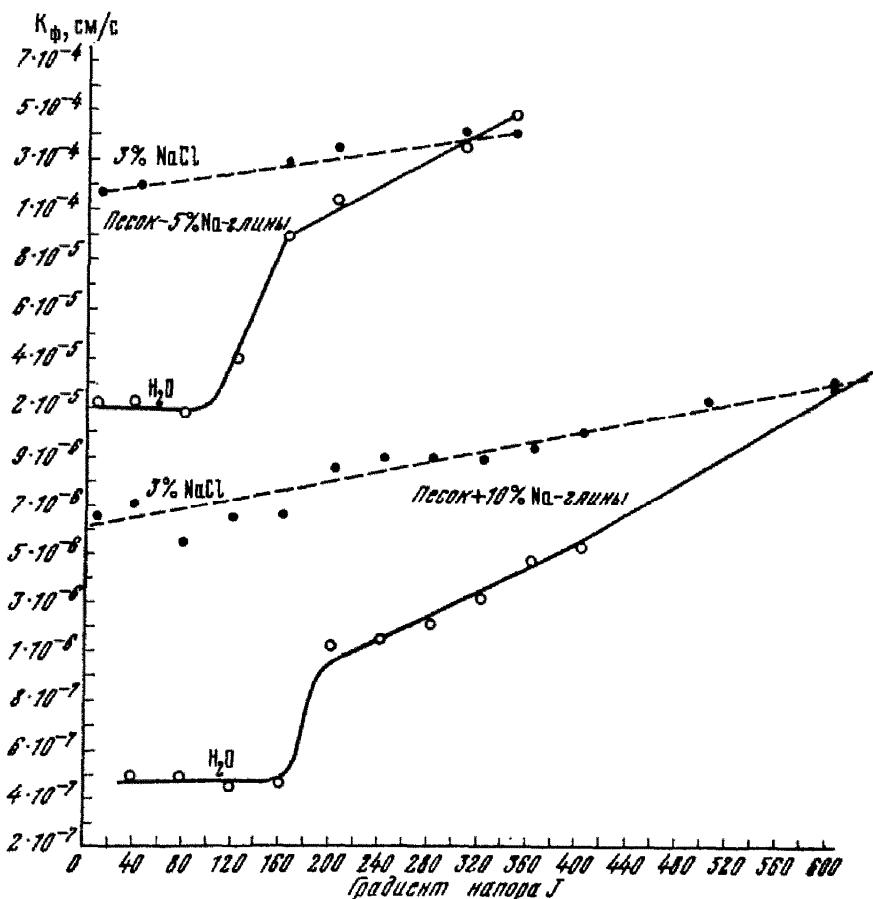


Рис. 27. Зависимость коэффициента фильтрации смеси мелкозернистого кварцевого песка с Na-монтмориллонитом от градиента напора J относительно воды к 3%-ного раствора NaCl

слоев у поверхности Na-глинистых минералов. При фильтрации через песчано-глинистую смесь 0,5н раствора NaCl величина K_{ϕ} возрастает, а отмеченный для чистой воды эффект резкого увеличения K_{ϕ} при повышении градиента напора не наблюдается. Это можно

объяснить тем, что под воздействием электролита разрушается в какой-то мере структура граничной фазы воды в глинистой составляющей смеси, понижается ее вязкость и величина предельного напряжения сдвига. Как уже было указано выше, это было доказано работами Б. В. Дерягина, Н. Н. Захаваевой и А. М. Лопатиной [60], а также подтверждено З. М. Товбиной [200], изучавшей влияние электролитов на вязкость воды в граничном слое. Полученные нами результаты находятся в соответствии с этими данными.

Таким образом, экспериментальное исследование зависимостей $K_F(t^0)$ и $K_F(I)$ подтвердило, что в глинистых системах тонкие водные слои на границе твердой фазы обладают повышенной сдвиговой прочностью и вязкостью.

Выше мы отмечали, что толщина граничной фазы воды у твердой поверхности составляет примерно $30\text{ \AA}(r_k)$. Следовательно, толщина водной прослойки с резко измененной структурой и свойствами между двумя частицами будет составлять $\sim 60\text{ \AA}$. В соответствии с данными, приведенными на рис. 24, толщина водных прослоек менее 60 \AA образуется в монтмориллонитовых глинах, равновесно уплотненных нагрузками $P_{\text{вн}} > 0,6 \text{ кгс/см}^2$, в гидрослюдистых глинах — соответственно при $P_{\text{вн}} > 1 \text{ кгс/см}^2$, а в каолинитовых — при $P_{\text{вн}} > 14 \text{ кгс/см}^2$. Поэтому фильтрационные аномалии в первых двух типах глин должны быть выражены наиболее резко, а в каолинитовых — менее резко при малых их уплотнениях и более резко — при уплотнении нагрузками $P_{\text{вн}} > 14 \text{ кгс/см}^2$. Однако эти условия могут существенно изменяться в зависимости от количества и качества электролитов в глинистой системе.

Рыхло связанные воды глин и начальный градиент фильтрации. Нарушения закона Дарси при низких градиентах напора изучались многими исследователями. Обнаруженные ими факты существования начальных градиентов напора, при которых становится возможной фильтрация в глинах, были объяснены Н. Ф. Бондаренко и С. В. Нерпином вязко-пластичным характером полярных жидкостей в тонкопористых телах. Ими было показано, что, поскольку вода в объеме все же обладает весьма низким предельным напряжением сдвига t_0 порядка 10^{-2} дин/см^2 , пластично-вязкие свойства ее могут обнаруживаться только при течении в очень тонких порах, при толщине водных слоев порядка 10^{-5} см . Ввиду этого Н. Ф. Бондаренко и С. В. Нерпин пришли к выводу, что при фильтрации через очень узкие поры даже самые незначительные элементы сдвиговой прочности могут определить практическую водонепроницаемость образца тонкопористого тела при наличии значительных градиентов напора. Эта непроницаемость тонкопористого тела и характеризуется так называемым начальным градиентом напора I_0 . Выражение для I_0 можно найти из гидродинамического уравнения движения вязко-пластичной жидкости в капилляре

$$-\eta \frac{dV}{dr} = \frac{1}{2} \rho g r I - \tau_0,$$

где V — скорость течения вдоль капилляра;

r — радиус капилляра;

τ_0 — предельное напряжение сдвига жидкости;

I — градиент напора;

ρ — плотность;

g — ускорение силы тяжести.

А. И. Котов и С. В. Нерпин [101] использовали это уравнение при расчете приблизительных величин I_0 для грунта и почв, введя ряд условностей. В частности, они предположили, что поры в грунтах представлены извилистыми трубками постоянного сечения с некоторым условным средним радиусом и что химический потенциал вдоль капилляра не изменяется. Тогда в случае предельного равновесия, когда на границе жидкости с твердым телом соблюдается равенство

$$\frac{1}{2} \rho g r I = \tau_0,$$

вязко-пластичное течение еще не наступит и, следовательно, начальный градиент напора будет иметь следующее выражение:

$$I_0 = \frac{2\tau_0}{\rho g r}.$$

В работе А. И. Котова и С. В. Нерпина [101] на примере легких суглинков было показано совпадение величин I_0 , рассчитанных по приведенной формуле и полученных экспериментально. Однако для настоящих глин, обладающих более тонкими водными прослойками между частицами, таких сопоставлений не проводилось. Тем не менее, ожидать хорошей сходимости результатов здесь не приходится.

Согласно нашим исследованиям, представленным на рис. 24, в монтмориллонитовых водонасыщенных глинах, уплотненных нагрузками свыше 0,6 кгс/см², присутствует только вода так называемой граничной фазы, характеризуемая резко повышенными значениями предельного напряжения сдвига и вязкости. В каолинитовых глинах это происходит соответственно после их равновесного уплотнения нагрузками более 14 кгс/см². Однако ввиду большой неоднородности естественных глин в них имеется определенное распределение воды по толщине водных прослоек, отличающееся от полученного нами среднего значения толщины слоя для максимально однородных глин (максимально диспергированные Na-монтмориллонит и Na-каолинит), для которых еще возможно такое осреднение. Например, в Ca-Mg-монтмориллонитовых глинах всегда присутствует межагрегатная и внутриагрегатная вода. Если

толщина прослоев внутриагрегатной воды будет более или менее постоянной, то прослой межагрегатной воды будут различаться довольно значительно в зависимости от агрегатного и минералогического состава глин, обусловливающих дисперсность и пористость породы. В грубодисперсных глинистых породах типа легких суглинков величина I_0 обусловливается относительно крупными порами, характерными для этих пород, в которых влияние воды граничной фазы, а также так называемого подплавленного переходного слоя с повышенной подвижностью практически не сказывалось. Для уплотненных глин, которые мы сейчас и имеем в виду, дело обстоит иначе. Ввиду широкого диапазона размеров водных прослоев в глинах по толщине и соизмеримости всех составляющих этих слоев различной подвижности (граничная фаза, подплавленный слой, объемная вода) зависимость коэффициента фильтрации от напора может носить различный характер. В одних случаях могут наблюдаться отклонения от закона Дарси, и зависимость $K_f(I)$ представляет собой ступенчатую кривую, на которой отмечается ряд пороговых градиентов напора. В других случаях никаких отклонений от закона Дарси обнаружено не будет. Последний случай может наблюдаться при условии, когда относительная толщина подплавленного слоя будет велика. Это объясняется тем, что сдвиговая прочность воды в этом слое $\tau_{02} \rightarrow 0$ вследствие разрыва в нем значительной части межмолекулярных водородных связей. В тех же случаях, когда относительная толщина этого подплавленного слоя мала, отклонения от закона Дарси будут иметь место. Для различных водонасыщенных глин того или иного уплотнения могут наблюдаться и тот, и другой случаи. Поэтому, говоря о начальном градиенте фильтрации и имея в виду природу этого явления, мы должны понимать условность этого термина. Фактически для глины не может существовать единого начального градиента фильтрации, а имеется ряд пороговых градиентов напора, каждый из которых характеризует вовлечение в движение ранее неподвижных слоев воды, находящейся в порах другого по порядку размера.

Учитывая полученные нами данные по средней толщине водных слоев в Na-монтмориллоните и Na-каолине в зависимости от уплотняющей нагрузки, можно предполагать, что в уплотненных образцах Na-монтмориллонита величины I_0 должны быть достаточно большими. Если воспользоваться для этого приведенной выше формулой

$$I_0 = \frac{2\tau_{02}}{\rho g r_{\text{т.ф}}},$$

где τ_{02} — предельное напряжение сдвига воды граничной фазы, равное $\sim 10^2$ дин/см²;

$r_{\text{т.ф}}$ — радиус граничной фазы, принятый нами равным ~ 30 Å, то мы получим $I \approx 7 \cdot 10^6$. Естественно, что провести экспериментально фильтрационные испытания для водонасыщенных глин при столь высоких значениях I не представляется возможным.

Если рассчитать величины I_0 с помощью той же формулы и для тех же глин, когда они содержат наряду с граничной фазой и объемную воду, то с учетом исключения из расчета толщины граничной фазы ($r_{\text{г.ф}}=30 \text{ \AA}$) для Na-каолина значения I_0 будут иметь порядок нескольких десятков (при малых уплотнениях) или сотен (при больших уплотнениях вплоть до $14 \text{ кгс}/\text{см}^2$), а для Na-монтмориллонита — соответственно нескольких сотен.

Эти данные можно рассматривать как весьма условные, если учесть влияние многих факторов на состояние воды в тонких слоях между глинистыми частицами. Например, было показано [25], что присутствие в глинистой системе электролитов разрушает структуру воды граничной фазы и она приобретает свойства объемной воды. Наблюдающийся при этом эффект повышения водопроницаемости глин оказывается тем более заметным, чем большая доля воды приходилась на граничную фазу. Все это нужно учитывать, говоря о природе начального градиента фильтрации в глинах в связи с закономерностями их водоудерживающей способности под воздействием внешней нагрузки и определенного гидрохимического режима.

Таким образом, мы пришли к выводу, что фильтрационные свойства глин определяются в основном различным соотношением (в их водных прослойках) между размерами структурно различающихся слоев воды (граничной фазы, подплавленного переходного слоя и объемной воды) ввиду различной ее подвижности в них. Соотношение же это между указанными слоями связанный глиной воды определяется очень многими факторами: качеством и количеством электролитов, температурой, величиной уплотняющего давления, воздействием электрического и магнитного полей, величиной прилагаемого напора и т. д. Поэтому могут иметь место случаи, когда монтмориллонитовые глины будут обладать более высокими фильтрационными свойствами, чем каолинитовые. Однако, как правило, монтмориллонитовые глины в сравнении с каолинитовыми при уплотнении их равными нагрузками в равных условиях гидрохимического и температурного режима обладают меньшей водопроницаемостью. Об этом свидетельствуют и полученные экспериментальные данные, и результаты приведенных выше расчетов величин I_0 по рассмотренной формуле. Поэтому трудно согласиться с высказываниями А. Блекмура [230] о том, что через Na-каолин вода проникает с большим трудом, чем через Na-монтмориллонит, и что для фильтрации в каолинитовой глине необходим более высокий начальный градиент напора. А. Блекмур обосновывает это кристаллохимическими особенностями каолинита и полагает, что связанная вода каолинита ориентирована более жестко, чем в случае монтмориллонита, и поэтому образует пристеночный слой структурно измененной воды большей толщины. В связи с этим можно заметить, что А. Блекмур имел в виду так называемую прочно связанную воду, а в данном случае, говоря о фильтрации, мы имеем дело с жидкой водой, которую именуем

рыхло связанной. Нами не было отмечено каких-либо структурных различий (по величинам вязкости) в тонких слоях воды монтмориллонита и каолинита и мы получили для них единую зависимость $\eta/\eta_0 (h_{H_2O})$ (где h_{H_2O} — равновесная толщина водных прослоек в водонасыщенных глинах после уплотнения их определенными внешними нагрузками; η/η_0 — относительная вязкость, т. е. отношение вязкости воды в тонких слоях к вязкости воды в объеме).

Исследование свойств рыхло связанный воды путем изучения диффузионных аномалий в глинах. При диффузионном перемещении молекул и ионов, растворенных в воде, они испытывают определенное сопротивление со стороны молекул воды. Поэтому скорость их перемещения должна быть обратно пропорциональна вязкости растворителя. Ф. Лоу в 1962 г. заметил, что диффузия в связанный воде глин затруднена по сравнению со свободной водой в объеме. Он объяснял это измененной структурой связанный воды, жесткостью ориентации молекул воды вблизи твердой поверхности и созданием препятствия диффузии ионов. Аналогичных взглядов по этому вопросу придерживается и Р. Кальве [232]. Однако прямой зависимости между вязкостью связанный воды глин и скоростью диффузии в ней растворенных веществ указанными авторами установлено не было. С другой стороны, некоторые исследователи [228, 238, 251], изучавшие диффузию в монтмориллонитовых глинистых суспензиях различной концентрации, пришли к выводу, что диффузия в этих системах не определяется вязкостью растворителя, поскольку с увеличением концентрации суспензии ими отмечалось в ряде случаев увеличение коэффициента диффузии.

Интересной точки зрения придерживается В. Дрост-Хансен [234]. Он полагает, что получаемая экспериментально величина коэффициента диффузии находится в сложной зависимости от многих факторов и в том числе от кристаллохимии поверхности и удельной поверхности, определяющих структурные соотношения в связанный воде. Придерживаясь мнения о трехструктурной модели связанный воды глин и других минеральных систем, В. Дрост-Хансен считает, что экспериментально получаемый коэффициент диффузии в этих системах является усредненным из трех составляющих: 1) коэффициента диффузии в структурированном упорядоченном слое воды на контакте с твердой поверхностью (т. е. в первом слое, согласно трехструктурной модели связанный воды); 2) коэффициента диффузии в разупорядоченной зоне связанный воды (втором слое трехслойной модели); 3) коэффициента диффузии в зоне, не испытывающей влияния поверхностных сил (т. е. в третьем слое модели).

И. А. Брилинг [24], исследовавшая закономерности переноса растворов электролитов в глинах, пришла к выводу, что значения эффективных коэффициентов диффузии для различных глин довольно близки между собой, но для каждого типа глины они имеют в этом узком интервале определенные значения в зависимости от влажности, пористости и степени дисперсности. Согласно ее дан-

ным, приведенный (к 100%-ной пористости) коэффициент диффузии для монтмориллонитовой глины будет в десять раз меньше коэффициента диффузии в свободном растворе, а для каолинитовой глины — соответственно в шесть раз меньше. Вследствие этого она считает, что глины тормозят диффузию не только за счет жесткого скелета, но и посредством поровой воды глин. Причем наибольшее тормозящее влияние на диффузию оказывает поровая вода монтмориллонитовой глины, а наименьшее — каолинитовой. Объясняется это тем, что в монтмориллонитовых глинах свойства воды изменены больше, чем в других глинах.

З. М. Товбина считает, что структурирование полярных жидкостей в микрокапиллярах должно оказывать существенное влияние на кинетику фильтрации, а также на пропитку и диффузию веществ в пористых средах. Ею было выведено уравнение для вычисления эффективного коэффициента диффузии (D^*) веществ в пористых средах, имеющих глобулярную структуру, на примере силикагелей с различным радиусом пор:

$$D^* = \frac{DE\eta_0/\eta}{[1 + 0,274(1 - E)]^2(1 + 2,4r/r_k)},$$

где D — коэффициент свободной диффузии;

r — радиус молекулы диффундирующего вещества;

E — пористость исследуемого материала (силикагеля);

η_0 и η — вязкость раствора в объеме и соответственно в микрокапиллярах силикагеля радиуса r_k .

При выводе этого уравнения З. М. Товбина учитывала следующие факторы, замедляющие диффузию: 1) механическую блокировку диффузонного потока твердым скелетом; 2) удлинение пути диффузии вследствие извилистости капилляров; 3) торможение движения молекул диффундирующими вещества неподвижными стенками пор; 4) аномальную вязкость раствора в капиллярах. Для исследования были использованы силикагели с радиусом пор в диапазоне от 10 до 100 Å, т. е. в том диапазоне толщины водных слоев, в котором проходит разграничение структур сольватного (границочного) слоя и воды в объеме. Следует заметить, что этот диапазон совпадает с диапазоном размеров толщины водных слоев во всех глинистых породах различного минералогического типа и плотности.

Результаты исследований З. М. Товбинои были достаточно подробно рассмотрены выше. Здесь следует добавить, что З. М. Товбинои был разработан теоретически и экспериментально обоснован принципиально новый метод исследования вязкости водных растворов в гидрофильных пористых средах, который можно использовать и для исследования глинистых систем. Этот метод был принят нами для экспериментальной оценки относительной вязкости в монтмориллонитовых и каолинитовых глинах. Были использованы водонасыщенные глинистые пасты Na-аскангеля и Na-каолина,

равновесно уплотненные различными внешними нагрузками. Радиус водных прослоек r_k в этих глинах определялся в соответствии с данными, представленными на рис. 24. При этом величина h_{H_2O} , соответствующая определенному уплотнению глины, делилась пополам и к ней прибавлялось 3 Å, т. е. толщина мономолекулярного слоя прочно связанной воды, которая не учитывалась при построении графика на рис. 24.

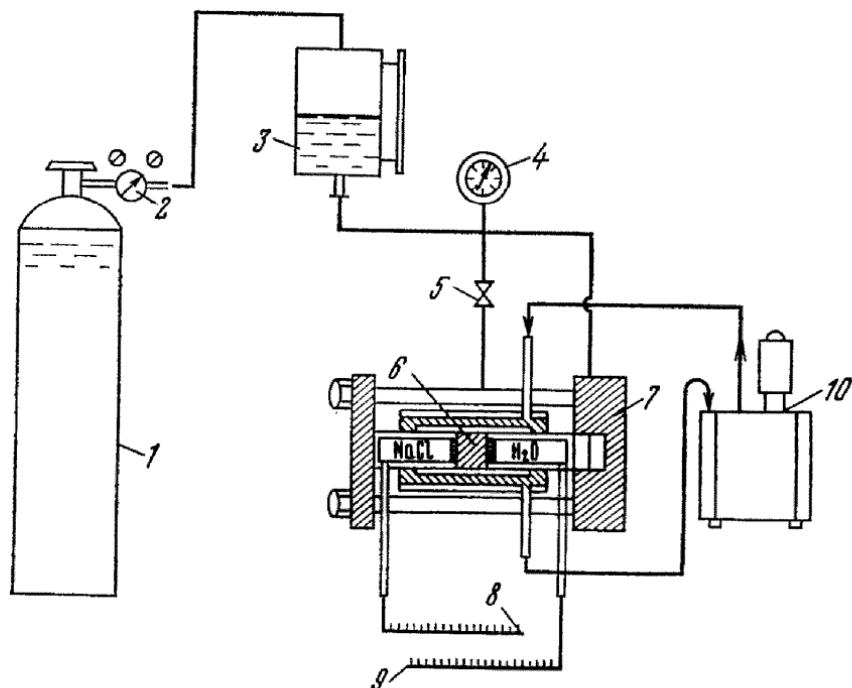


Рис. 28. Схема установки УИПК-1м, приспособленной для определения эффективных коэффициентов диффузии ионов в равновесно уплотненных глинах:

1 — баллон со сжатым воздухом (или азотом); 2 — редуктор РК-53; 3 — бак низкого давления; 4 — манометр; 5 — вентиль; 6 — испытуемый образец глины; 7 — кернодержатель; 8 — капилляр с электролитом ($NaCl$); 9 — капилляр с водой (капилляры 8 и 9 для учета влияния капиллярного осмоса); 10 — ультратермостат

Нами определялись эффективные коэффициенты диффузии ионов хлора из 0,1н раствора $NaCl$ в воду через глинистую мембрану толщиной 1,2—1,5 см в виде равновесно уплотненной под различными внешними нагрузками глинистой пасты Na -каолина и Na -аскангеля. Эффективные коэффициенты диффузии определялись с помощью установки УИПК-1м, кернодержатель которой был несколько изменен. Схема этой установки представлена на рис. 28. Образец испытуемой глины в виде цилиндрика указанной высоты помещался в кернодержатель прибора, который ставился в горизонтальное положение. Образец всесторонне обжимался той нагрузкой, под которой он был выдержан ранее в пресс-форме при компрессионном уплотнении до завершения консолидации. В соот-

вествии с изменением конструкции кернодержателя УИПК-1м к нему подключались не стандартные торцевые уплотнители, а плексигласовые цилиндрические камеры. Эти камеры одновременно выполняли роль и торцевых уплотнителей, так как они вводились в резиновый манжет кернодержателя, где помещался испытуемый образец, а также передавали на него давление с помощью специального масляного пресса. Исследования, результаты кото-

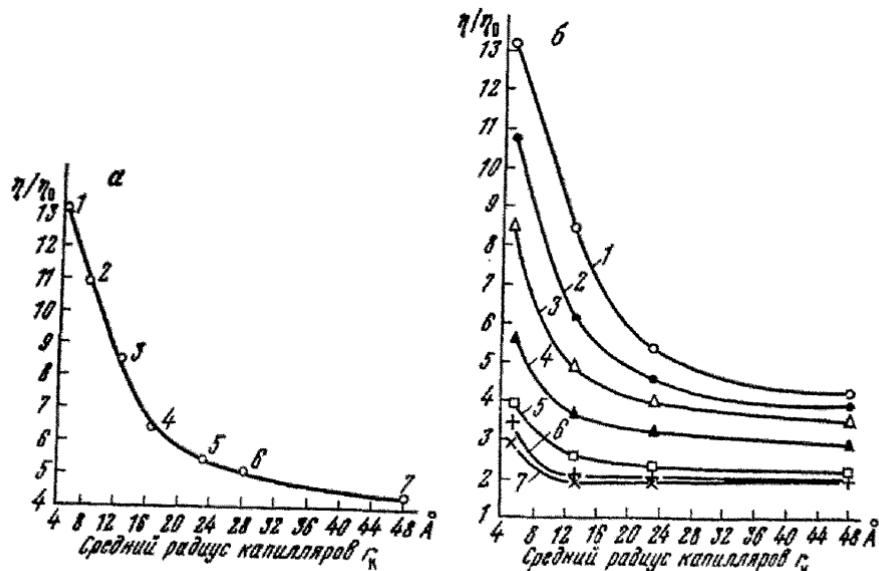


Рис. 29. Зависимость η/η_0 раствора NaCl от среднего радиуса капилляров в Na-глинах:
а — зависимость $\eta/\eta_0(r_k)$ для 0,1н раствора NaCl в Na-монтмориллоните — аскангеле (точки 1, 2, 3, 4, 5) и в Na-каолине просяновском (точки 6; 7);
б — зависимость $\eta/\eta_0(r_k)$ для раствора NaCl различных концентраций: 1 — 6 г/л; 2 — 15 г/л; 3 — 30 г/л; 4 — 60 г/л; 5 — 120 г/л; 6 — 180 г/л; 7 — 240 г/л

рых представлены на рис. 29, проводились при температуре 20° С. В данной установке предусмотрено термостатирование образца.

Образцы Na-глин с радиусами водных прослоек r_k , равными 5,5; 8,5; 13; 16,5 и 23 Å, были представлены Na-монтмориллонитовой пастой, уплотненной соответственно нагрузками 32; 12; 6; 4 и 2 кгс/см². Образцы Na-глин с радиусом водных прослоек 28 и 48 Å представлены Na-каолиновой пастой, уплотненной соответственно нагрузками 32 и 2 кгс/см². По полученным экспериментально данным по уравнению Фика вычисляли значения эффективных коэффициентов диффузии D^* , а затем по приведенному выше уравнению З. М. Товбиной рассчитывали величины относительной вязкости (η/η_0) водного раствора NaCl в указанных глинах. Результаты исследований приведены на рис. 29.

Из рис. 29 видно, что полученные величины относительной вязкости 0,1 н раствора NaCl в тонких порах Na-глин чрезвычайно

блезки к соответствующим данным, полученным З. М. Товбиной [200] для силикагелей в том же диапазоне величин радиусов пор. В исследованных глинах, как и в силикагелях, увеличение η/η_0 наблюдается в водных прослойках радиусом $\sim 30 \text{ \AA}$, что свидетельствует о резком изменении структуры воды под воздействием поверхностных сил в слое воды указанной толщины. Поэтому можно полагать, что толщина граничной фазы воды у твердой поверхности силикатов составляет примерно 30 \AA .

Вторым этапом нашего исследования было установление зависимости между эффективным коэффициентом диффузии в глинах растворенных электролитов и их концентраций, а также температурной зависимости.

Б. В. Дерягин, Н. Н. Захаваева и А. М. Лопатина [60] на примере глинистых бентонитовых порошков экспериментально показали, что электролиты, разрушая структуру воды граничной фазы, понижают ее вязкость в этом слое. В частности, наиболее заметное падение величины граничной вязкости в бентонитовых глинах происходит в области малых концентраций раствора NaCl . С увеличением концентрации NaCl уменьшение граничной вязкости становится менее заметным, и в области высоких концентраций (200—300 г/л) она приближается к значению объемной вязкости. Авторы полагают, что наиболее вероятной причиной увеличения вязкости жидкости в тонких капиллярах является влияние ориентации dipольных молекул воды на вязкость в области ориентированных граничных слоев. По мере же роста концентрации NaCl объем граничной фазы воды с особой структурой и повышенной вязкостью уменьшается, т. е. увеличение концентрации электролита постепенно сокращает толщину ориентированных слоев воды у твердой поверхности. Принимая во внимание исследования З. М. Товбиной [200, 201], можно полагать, что увеличение концентрации электролита в поровом растворе глин должно повысить эффективный коэффициент диффузии. Нами была проведена работа по изучению зависимости эффективного коэффициента диффузии ионов хлора в образцах Na -глин (отмеченных на рис. 29, *a* цифрами 1, 3, 5, 7) от концентрации NaCl в их поровом растворе. Для этого использовались растворы NaCl концентрации 0,1н; 1н; 2н; 3н; 4н, т. е. примерно от 6 до 230 г/л. Исследование проводилось по описанной выше методике при температуре 20°C с помощью прибора, схема которого приведена на рис. 28. Величины η/η_0 рассчитывались по уравнению З. М. Товбиной по экспериментально полученным величинам D^* . На основании полученных результатов была найдена зависимость $\eta/\eta_0 (C)$ для 4 указанных выше образцов глин, где C — концентрация раствора NaCl . На основании этого была построена зависимость $\eta/\eta_0 (r_k)$ для семи различных концентраций раствора NaCl . Из данных, приведенных на рис. 29, *b*, следует, что по мере возрастания концентрации раствора NaCl участок наибольшей зависимости η/η_0 от концентрации NaCl на соответствующих кривых перемещается в сторону малых величин радиусов капилляров. Так,

например, если при концентрации раствора 0,1н перегиб кривой зависимости η/η_0 (r_k) приходится на $r_k \approx 30$ Å, то при концентрации 3—4н этот перегиб находится в области значений $r_k < 12$ Å. Кроме того, при высоких концентрациях раствора диапазон изменения η/η_0 очень мал. Из данных, приведенных на рис. 29, б, также следует, что в области больших концентраций NaCl (2—4н) для монтмориллонитовых глин величина эффективного коэффициента диффузии D^* почти не зависит от концентрации электролита. При малых же концентрациях электролита величина D^* сильно зависит от концентрации электролита. Для каолитовых глин различной плотности можно допустить, что величина D^* не зависит от концентрации электролита при любых ее значениях.

Как уже указывалось выше, разрушению структуры воды в граничном слое должно способствовать также и повышение температуры. Достаточно убедительно это было показано З. М. Товбиной [200] на примере температурной зависимости диффузии сахарозы в силикагелях со средним радиусом пор около 24 Å. Нами было проведено исследование зависимости $D^*(t^\circ)$ на примере Na-монтмориллонита, полученного путем уплотнения пасты нагружкой 32 кгс/см². Исследования проводились на той же установке (см. рис. 28) в температурном интервале от 10 до 85°С.

Полученные данные подтвердили выводы З. М. Товбиной [200], сделанные для силикагелей. Как видно из рис. 30, при увеличении температуры от 10 до 85° эффективный коэффициент диффузии NaCl (концентрация 0,1н) возрастает от $2,3 \cdot 10^{-7}$ до $4,0 \cdot 10^{-6}$ см², причем наиболее резко D^* повышается при температуре более $\sim 60^\circ$. В соответствии с полученными результатами по зависимости D^* от концентрации электролита можно предположить, что диапазон изменения D^* от температуры для глин будет тем шире, чем меньше у них радиус микрокапилляров, т. е. чем тоньше водные прослойки в глинах. Поскольку удельная поверхность монтмориллонитовых глин больше, чем каолинитовых и гидрослюдистых, температурная зависимость $D^*(t^\circ)$ для монтмориллонитовых глин будет выражена более резко. Кроме того, эта зависимость возрастает по мере уплотнения глин. И, наконец, можно полагать, что зависимость $D^*(t^\circ)$ будет тем заметнее, чем меньше концентрация диффундирующего вещества. Это объясняется тем, что электролиты разрушают структуру воды в граничном слое. Для более наглядной иллюстрации закономерности разрушения особой струк-

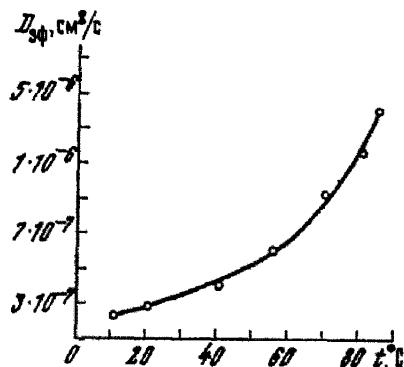


Рис. 30. Зависимость эффективного коэффициента диффузии NaCl от температуры в Na-монтмориллоните со средним радиусом пор 5,5 Å

туры воды в микрокапиллярах глин под воздействием температуры по данным зависимости $D^*(t^\circ)$, приведенной на рис. 30, а также по соответствующим величинам коэффициентов свободной диффузии ионов хлора в растворе NaCl при различных температурах были получены расчетным путем по формуле З. М. Товбиной величины η/η_0 , соответствующие температурам 20, 40, 55, 70, 80, 85°. Они оказались равными соответственно: 13,2; 19,7; 19,7; 18,6; 10,4; 4,4. Из этого можно заключить, что разрушение структуры воды порового раствора в микрокапиллярах Na-монтмориллонита с $r_k \approx 6 \text{ \AA}$ с повышением температуры от 20 до 60°, по-видимому, происходит весьма слабо, о чем свидетельствует повышение η/η_0 . При температурах же более 60—70° происходит довольно резкое изменение структуры порового раствора, сопровождающееся соответствующим снижением величины η/η_0 . Аналогичная картина наблюдалась нами при исследовании температурной зависимости коэффициента фильтрации в этих глинах.

На основании данных З. М. Товбиной [200], наших, а также Н. Ф. Бондаренко и С. В. Нерпина [23] можно сделать следующие выводы: 1) в глинах, как и в других высокопористых телах, тонкие водные слои у твердой поверхности толщиной 30 Å обладают резко измененной структурой и свойствами по сравнению с водой в объеме; 2) водный слой у поверхности глинистых минералов толщиной $\sim 30 \text{ \AA}$ представляет собой так называемую граничную фазу воды, обладающую свойствами вязко-пластичной жидкости, характеризуемой величинами относительной вязкости (η/η_0) в пределах от 5 до 13; 3) толщина водных прослоек менее 60 Å (т. е. удвоенного радиуса r_k) образуется: а) в монтмориллонитовых глинах, уплотненных нагрузками $P_{\text{вн}} > 0,6 \text{ кгс/см}^2$; б) в гидрослюдистых глинах — соответственно при $P_{\text{вн}} > 1 \text{ кгс/см}^2$; в) в каолинитовых — при $P_{\text{вн}} > 14 \text{ кгс/см}^2$; г) в гидратированных Ca-Mg и Ca-Mg-Na-монтмориллонитовых глинах при любых степенях их уплотнения всегда имеются внутриагрегатные водные прослойки толщиной $\sim 10 \text{ \AA}$ ($d_{001} = 19 \text{ \AA}$) с максимально измененными структурой и свойствами воды; 4) структурирование жидкости в граничной фазе оказывает существенное влияние на кинетику переноса вещества в глинах и на их реологические свойства. Наиболее заметно это должно проявляться в том случае, когда толщина граничной фазы жидкости составляет значительную долю от общей толщины водных прослоек или когда вся жидкая фаза представлена граничной фазой (максимальное проявление).

На основании сделанных выводов становится очевидным, что при изучении закономерностей физико-химического равновесия в водонасыщенных глинах, находящихся под воздействием внешней нагрузки, необходимо учитывать особые пластично-вязкие свойства тонких жидких слоев у поверхности твердой фазы глины и их изменение при воздействии различных факторов (электролиты, температура и т. д.).

Глава V

РЫХЛО СВЯЗАННАЯ ВОДА И ВОПРОСЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ В ВОДОНАСЫЩЕННЫХ ГЛИНАХ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ПРОЦЕССОВ ИХ СЖИМАЕМОСТИ ПОД НАГРУЗКОЙ И НАБУХАНИЯ ПРИ РАЗГРУЗКЕ

§ 1. Современное состояние вопроса о моделировании глинистой системы в механике грунтов

В 1925 г. К. Терцаги [276] предложил понятие о двух системах давления в глинистых породах, сформулированное в виде уравнения

$$\sigma = P + U,$$

где σ — общее давление в пределах рассматриваемого сечения породы;

P — давление, воспринимаемое скелетом (эффективное давление);

U — давление, воспринимаемое водой (поровое или нейтральное давление).

В основу этих представлений положена модель с пружинами. Несмотря на то, что положения К. Терцаги считались общепринятыми, опыт современного строительства на глинистых грунтах в сложном гидрохимическом режиме показал несовершенство такой модели, так как она не учитывала природу физико-химических процессов на границе фаз в системе глина — вода — ионы.

Приведенное выше уравнение К. Терцаги соответствует известной модели, которая в геологии рассматривается под названием кельвинова тела. В этой модели, схематично приведенной в модификации Н. Я. Денисова [51] на рис. 31, внешнее давление, передаваемое на поверхность водонасыщенной глинистой породы, в первый момент воспринимается только водой, находящейся в порах. Вследствие этого она приобретает дополнительный, по сравнению с гидростатическим, напор, который и рассматривается как поровое давление.

Согласно рис. 31, при открытом кране K моделируются опыты по сжатию водонасыщенной глины с дренажем (открытая система). По мере отжатия воды из сосуда A через кран K давление, воспринимаемое водой, т. е. поровое давление, будет снижаться, а давление, воспринимаемое пружиной, т. е. скелетом, будет возрастать. В сумме они будут составлять общее, или тотальное, давление

$$\sigma = P + U.$$

Тогда в состоянии консолидации $\sigma = P$, а $U=0$. Иными словами, в состоянии консолидации под нагрузкой σ вся эта нагрузка будет восприниматься только скелетом. Согласно Н. Я. Денисову [51]: «Увеличение порового давления при нагружении глинистых пород свидетельствует о незавершенности процесса уплотнения пород, говорит о том, что все силы сопротивления пород, соответствующие данному давлению, еще не мобилизованы». Ввиду этого Н. Я. Денисов [51] считает, что «... вопрос о поровом давлении — это вопрос о распределении напряжений между скелетом и водой в процессе консолидации, это тем самым, основной вопрос механики грунтов».

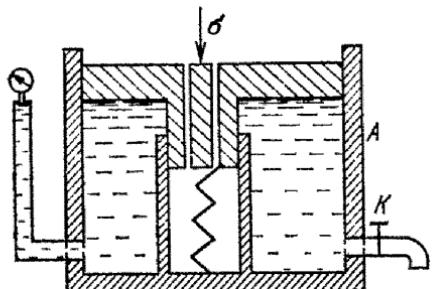


Рис. 31. Модель глинистой породы по К. Терцаги — Н. Я. Денисову [51]

Жущемся на первый взгляд ее подобии с естественной водонасыщенной глиной, не отражает в действительности специфику физико-химических процессов равновесия между тонкими жидкими слоями и жидкостью в объеме, а следовательно, и весь баланс сил, действующих в водонасыщенной глине, находящейся под воздействием внешней нагрузки. Поэтому с помощью такой модели глины нельзя решать практические вопросы сжатия или набухания глин, связанные с изменением качественной и количественной минерализации дренирующих глину вод в водоносных горизонтах, а также процессы переноса через глину воды, ионов и изменения физико-химического качества глин.

Попытки создания физико-химической модели водонасыщенной глины начали осуществляться под руководством Б. В. Дерягина и С. В. Нерпина на базе исследований о так называемом расклинивающем давлении в дисперсных системах. Было показано, что природа сжатия и разбухания глинистых грунтов может быть объяснена термодинамическими и механическими свойствами тонких слоев жидкости, содержащихся в этих грунтах. Было показано, что роль сил разной природы, действующих в зонах контакта между частицами, меняется в зависимости от расстояния между поверхностями. Согласно данным С. В. Нерпина и Б. В. Дерягина [147], близость граничных поверхностей меняет химический потенциал μ в тонких слоях жидкости, разделяющей частицы, и он становится неравным значению химического потенциала в объеме жидкости

Сейчас не вызывает сомнения, что описанная выше механическая модель глины не отражает с физико-химической точки зрения условий работы глинистой системы под воздействием внешней нагрузки. Действительно, в указанную на рис. 31 модель может быть налита любая жидкость (поллярная или неполлярная) — чистый растворитель или раствор электролита. Короче говоря, механическая модель водонасыщенной глины (см. рис. 31), при ка-

μ₀. «Очевидно, — пишут Б. В. Дерягин и С. В. Нерпин [147], — что восстановление условия термодинамического равновесия $\mu = \text{const}$ может быть достигнуто приложением к частицам некоторой внешней нагрузки интенсивностью P . Для обеспечения равновесия при $\mu_0 > \mu$ (т. е. когда химический потенциал в слое меньше такового в объеме жидкости) необходимо, чтобы внешняя нагрузка действовала в направлении, указанном на рис. 32, и следовательно, система частиц в этом случае создавала давление набухания, в основе которого лежит расклинивающее действие тонких слоев.

Из рис. 32 можно заметить, что если бы к поверхности частиц не была бы приложена внешняя нагрузки P , то частицы под влиянием внутренних сил взаимодействия (притяжения и отталкивания) начали бы сближаться или отдаляться. При этом жидкость или вытекала бы из зазора, или подтекала в него. Это указывает на неравенство химического потенциала μ молекул жидкости в тонком слое, разделяющем частицы, а также химического потенциала μ_0 в остальной ее части, находящейся за пределами слоя. Если частицы отдаляются, то $\mu < \mu_0$, а если сближаются, то $\mu > \mu_0$. «В первом случае, — пишут С. В. Нерпин и А. Ф. Чудновский [149], — можно увеличить химический потенциал в слое и выравнять его с величиной μ_0 приложением внешней нагрузки P , действующей в направлении поверхности частиц». И далее: «Если к частицам не прикладывать сил P , а поставить упоры, мешающие им раздвигаться, то в последних возникнут реакции R , равные той внешней нагрузке, которая необходима была бы для выравнивания μ и μ_0 . Слой жидкости оказывает расклинивающее действие, вызывающее возникновение в упорах реакций R ».

Согласно данным С. В. Нерпина и Б. В. Дерягина, в общем случае расклинивающее давление определяется силами различной природы. «Отличие химического потенциала в слое, разделяющем частицы, от его же значения в объеме связано прежде всего с наличием сил молекулярного дальнодействия, проявляющихся в условиях, когда две фазы разделяются слоем малой толщины» [147]. С. В. Нерпином было показано, что приближенно химический потенциал в слое, разделяющем два тела, может быть выражен зависимостью

$$\mu = \mu_0 - \frac{A}{h^3},$$

где A — константа, зависящая от значений поверхностной энергии сближаемых тел;
 h — толщина слоя;

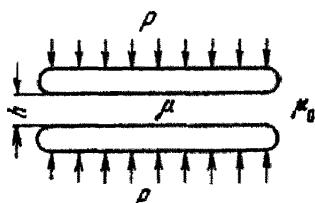


Рис. 32. Схема расклинивающего давления в системе плоских частиц по Б. В. Дерягину — С. В. Нерпину [147]

μ — химический потенциал жидкости в слое;
 μ_0 — химический потенциал жидкости в объеме.

Вторым фактором, определяющим рассматриваемое неравенство химических потенциалов, является наличие у поверхности частиц равновесных ионных атмосфер. Тогда разность химических потенциалов молекул растворителя в зазоре и в объеме выражается зависимостью, вытекающей из теории осмоса [149]:

$$\mu_0 - \mu = KT(C - C_0) V_m,$$

где C_0 — концентрация ионов в объеме;

C — концентрация ионов в плоскости симметрии слоя;

T — абсолютная температура;

K — постоянная Больцмана;

V_m — молярный объем.

Поскольку расклинивающее давление

$$P_{\text{раскл}} = \frac{\mu_0 - \mu}{V_m},$$

то расклинивающее давление ионно-электростатического происхождения

$$P_{\text{раскл}}^I = KT(C - C_0) = P_{\text{осм}}.$$

Третьим фактором, определяющим неравенство химических потенциалов в объеме и внутри тонкого слоя, а следовательно, и создающим расклинивающее действие, является особое агрегатное состояние полярных жидкостей вблизи граничных поверхностей, о чем говорилось выше. Очевидно, при сближении частиц до расстояний, меньших двойной толщины сольватных слоев (или граничной фазы), для достижения равновесия к частицам необходимо прикладывать внешнюю нагрузку $P_{\text{вн}}$, обеспечивающую выравнивание химических потенциалов в слое и в объеме. Тогда величина расклинивающего давления, возникающего при перекрытии граничных фаз сближенными частицами $P_{\text{раскл}}^c$, выразится формулой

$$P_{\text{раскл}}^c = \frac{\mu_0 - \mu}{V_m}.$$

Однако современная теория жидкого состояния не позволяет еще количественно определить величину μ . Как уже отмечалось, расклинивающее давление этой природы (т. е. $P_{\text{раскл}}$) может возникать только в том случае, когда расстояние между сближенными поверхностями станет меньше удвоенной толщины сольватного слоя (граничной фазы).

В предыдущей главе было показано, что для глинистых минералов характерна повышенная ионизация их поверхности под воздействием полярных молекул воды и вследствие этого мощное развитие катионных атмосфер у базисных поверхностей глинистых минералов, обусловливающее высокое влагосодержание в глинах в равновесном состоянии под воздействием внешней нагрузки

(пропорциональное катионной емкости обмена глины и степени поверхностной диссоциации глинистых минералов). Было показано, что в состоянии равновесия величина осмотического давления мицелярного раствора диализованных Na-глин равна приложенному внешнему давлению, т. е.

$$P_{\text{вн}} - P_{\text{осм}} = 0,$$

или в общем виде

$$H_{\text{ви}} - P_{\text{раскл}}^i = 0.$$

На основании экспериментальных данных можно заключить, что возникающее в глинистых водных системах (при сближении частиц путем компрессионного уплотнения) расклинивающее давление вначале (при малых величинах $P_{\text{ви}}$) будет иметь ионно-электростатическую природу ($P_{\text{раскл}}^i$), а затем при уменьшении толщины водной прослойки до размеров $< 60 \text{ \AA}$ обусловливается в основном перекрытием граничных фаз. Из рис. 27 видно, что для Na-монтмориллонитовой глины это будет происходить при $P_{\text{ви}} > 0,6 \text{ кгс/см}^2$, для гидрослюдистой глины при $P_{\text{ви}} > 1 \text{ кгс/см}^2$ и для каолиновой глины при $P_{\text{ви}} > 14 \text{ кгс/см}^2$. Возможно, именно этим обстоятельством можно объяснить отмеченное на рис. 19 резкое увеличение поверхностной диссоциации Na-монтмориллонита в водной среде лишь при значительной его гидратации. Однако это разграничение можно рассматривать очень условно, так как толщина граничной фазы зависит от очень многих факторов (электролиты, температура и т. д.).

Таким образом, поскольку тонкий слой жидкости может находиться в равновесии с основным объемом жидкости при действии на поверхность слоя некоторого дополнительного давления, равного развиваемому расклинивающему давлению $P_{\text{раскл}}$, равновесие тонкого слоя определяется условием

$$P_{\text{ви}} - P_{\text{раскл}} = 0$$

или

$$P_{\text{ви}} + P_m + P_i + P_c = 0,$$

где $P_{\text{раскл}}$ — расклинивающее давление;

P_m — молекулярная составляющая расклинивающего давления, вызываемая вандерваальсовым взаимодействием молекул;

P_i — ионная составляющая, вызываемая электростатическим взаимодействием ионных атмосфер;

P_c — сила, возникающая при перекрытии граничных фаз;

$P_{\text{ви}}$ — внешнее давление на слой.

Следовательно, неподвижность слоя не может сохраниться, если внешнее давление будет отличаться от расклинивающего:

$$P = P_{\text{вн}} - P_{\text{раскл.}}$$

Это выражение может быть положено в основу объяснения процессов сжатия и набухания глин.

§ 2. Осмотическая модель водонасыщенной глины и вопросы физико-химического равновесия в водонасыщенных глинах в условиях изменяющегося гидрохимического режима

На основании экспериментальных данных было показано, что равновесие диализированной, т. е. практически не содержащей электролиты, глинистой пасты под внешней нагрузкой определяется равенством

$$P_{\text{вн}} - P_{\text{осм}} = 0,$$

где $P_{\text{осм}}$ — осмотическое давление мицеллярного раствора глины. Очевидно, для реальных глинистых систем, содержащих электролиты, также будет справедливо общее условие равновесия

$$P_{\text{вн}} - P_{\text{раскл.}} = 0.$$

И в этом случае, очевидно, будет соблюдаться основное условие равенства химических потенциалов жидкости в тонких слоях между глинистыми частицами и жидкости в объеме. Однако при этом в глинистой системе будет иметь место сложное распределение ионов, подчиняющееся так называемому мембранныму равновесию Доннана. Роль полупроницаемой мембраны здесь будут играть сами глинистые частицы с катионной атмосферой диффузных слоев. Допустимость применения к глинистым системам уравнения Доннана при небольших концентрациях электролита была в свое время обоснована работами С. Маттсона [134]. В последнее время в этом направлении многое сделано Е. М. Сергеевым [194].

Вследствие поверхностной диссоциации глинистых минералов в водной среде и образования вокруг каждой глинистой частицы так называемой «катионной атмосферы» в системе глина — вода возникает мнимая полупроницаемая мембрана. Это объясняется тем, что диссоциированные катионы не могут выйти за пределы «катионной атмосферы», а молекулы способны проникать в обоих направлениях, т. е. из катионной атмосферы в жидкость в объеме и из последней в катионную атмосферу. Это обстоятельство создает условия для одностороннего перемещения молекул воды через катионную атмосферу глинистой мицеллы, вследствие чего в гидратно-ионном слое возникает осмотическое давление.

Известно, что в растворе молекулы растворителя и растворенного вещества находятся в состоянии беспорядочного теплового

движения и благодаря взаимной диффузии происходит уравнивание концентрации в любой точке раствора. Если же создать условия для одностороннего движения молекул растворителя, то в растворе возникает так называемое осмотическое давление, которое определяется экспериментально в осмометрах. Простейшая схема этого прибора изображена на рис. 33.

Основной частью осмометра является полупроницаемая перегородка Γ из материала, способного пропускать только молекулы растворителя, но не растворенного вещества. В осмотическую ячейку A заливается раствор, а в сосуд B — чистый растворитель (или менее концентрированный раствор). Вследствие диффузии растворитель проникает через полупроницаемую перегородку в обе стороны, но сначала быстрее в ячейку, чем из нее. Поэтому объем раствора в ячейке постепенно увеличивается, о чем можно судить по уровню жидкости в трубке B . В результате повышения гидростатического давления, под которым находится растворитель в ячейке, возрастает скорость перехода растворителя из ячейки в наружный сосуд B . Наконец, при некоторой высоте столба раствора h наступает равновесие: скорости прохождения растворителя из наружного сосуда в осмотическую ячейку и из ячейки в наружный сосуд становятся одинаковыми, а подъем жидкости в трубке прекращается. Это явление самопроизвольного перехода растворителя в раствор, отделенный от него полупроницаемой перегородкой, называется осмосом. Гидростатическое же давление, которое надо приложить к раствору, чтобы задержать осмос, называется осмотическим давлением.

Сравнивая явление осмотического переноса молекул воды через полупроницаемую перегородку осмометра из раствора электролита меньшей концентрации (или чистой воды) в раствор большей концентрации с процессом формирования гидратно-ионного диффузинного слоя глинистой мицеллы, можно заметить общность их природы. Представим себе, что водонасыщенная глина формируется из диализированной глинистой суспензии путем ультрафильтрационного отжатия из нее воды. Ультрафильтрацией в коллоидной химии называется диализ, проводимый под давлением. В этом случае процесс дегидратации глины под давлением сводится к переводу части воды диффузных слоев мицелл, т. е. рыхло связанной воды, в свободную чистую воду. Иными словами, через полупроницаемый диффузный слой глины будет выжиматься чистая вода, а обменные катионы диффузного слоя будут оставаться в пределах сокращающейся «атмосферы», увеличивая ее катионную концентрацию.

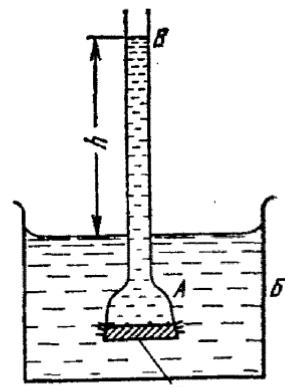


Рис. 33. Схема простейшего осмометра

Согласно предлагаемой осмотической модели водонасыщенной глины тонкий слой жидкости между глинистыми частицами можно сравнивать с осмотической ячейкой *A* на рис. 33; в этом случае сосуд *B* с чистым растворителем (или с менее концентрированным раствором) может быть отождествлен с жидкостью в объеме вне глины. Всю же глину можно рассматривать как агрегат осмотических ячеек.

На рис. 34 представлена осмотическая модель элементарной глинистой осмотической ячейки в различных вариантах распределения внешнего давления в процессе консолидации. Конечно, как любая модель, она весьма приближена и поэтому не учитывает всей сложности явления. Однако преимуществом такой модели является возможность оценить количественно (в первом приближении) весьма сложные физико-химические процессы, очень медленно протекающие в естественных глинах вследствие нарушения равновесных условий (например, изменения гидрохимического режима) и выражющиеся в переносе через глины вещества (вода, растворы, ионы), а также в деформациях сжатия или набухания. Решение этих вопросов имеет большую практическую важность для долгосрочного прогнозирования изменений физико-механических свойств глинистых грунтов в условиях переменного гидрохимического режима.

Рассмотрим эту модель (рис. 34). В сосуд с водой помещена стеклянная трубка, дно которой представляет собой жесткую полупроницаемую мембрану. В трубку с полупроницаемой мембраной залит раствор соли известной концентрации и осмотического давления $P_{\text{осм}}$. Эта трубка — осмотическая ячейка — имитирует тонкий слой жидкости между глинистыми частицами. Внутри трубы помещен поршень, на который дается внешнее давление. Приведенная на рис. 34 схема соответствует одновременно и упрощенной схеме осмометра для динамического метода определения осмотического давления растворов.

На рис. 34, *a* представлен случай равновесного состояния осмотической системы. Осмотическое давление раствора соли в трубке-осмометре равно 5 ат. На поршень, помещенный на уровне воды во внешнем сосуде, прикладывается внешнее давление, равное 5 ат. Вследствие равновесного состояния в системе передвижения поршня не произойдет, так как $P_{\text{вн}}$ будет уравновешено осмотическим противодавлением $P_{\text{осм}}=5$ ат, и относительное превышение $P_{\text{вн}}$ над $P_{\text{осм}}$, т. е. относительное давление $P_{\text{отн}}$, будет равно нулю. $P_{\text{отн}}$ имитирует здесь избыточное внешнее давление над осмотическим противодавлением тонкого слоя, приводящее глинистую систему в состояние равновесия с внешним давлением. Иными словами, $P_{\text{отн}}$ является активным давлением ультрафильтрации, т. е. отжатия воды из глины.

На рис. 34, *b* представлен первый момент приложения внешнего давления на систему, находящуюся в равновесном состоянии. Здесь видно, что в первый момент приложения внешнего давления

$P_{\text{вн}}=8$ ат, осмотическое противодавление раствора соли в трубке-осмометре сохраняется прежним, т. е. $P_{\text{осм}}=5$ ат. Величина же $P_{\text{отн}}$ в этом случае равна 3 ат.

На рис. 34, *в* мы видим, что поршень уже выдавил некоторое количество воды сквозь полупроницаемую мембрану из трубки-осмометра, в результате чего концентрация раствора соли в ней, а следовательно, и величина осмотического давления повысились.

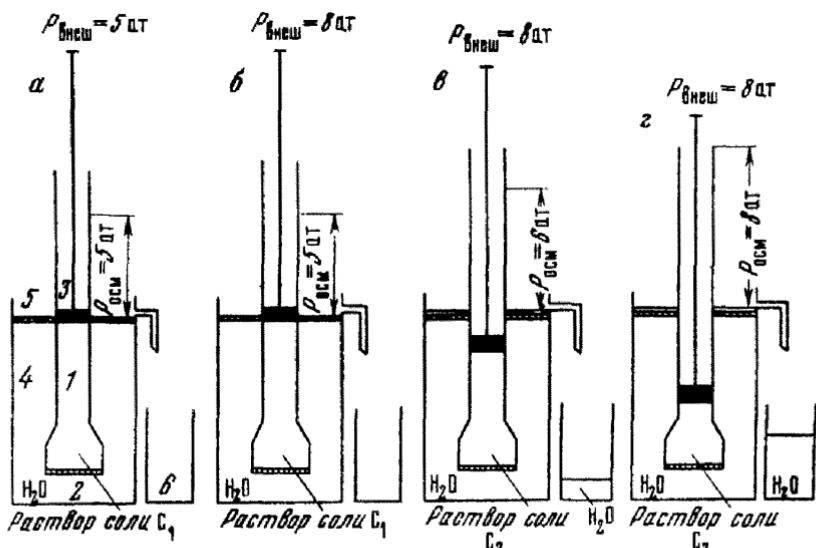


Рис. 34. Осмотическая модель водонасыщенной глины: *а* и *г* — равновесные состояния в системе при $P_{\text{вн}}$, равном соответственно 5 и 8 ат; *б* и *в* — промежуточные переходные стадии установления нового равновесия при $P_{\text{вн}}$, равном 8 ат

1 — трубка-осмометр с раствором соли концентрации C ; 2 — полупроницаемая мембрана; 3 — поршень для передачи на раствор внешнего давления $P_{\text{вн}}$; 4 — внешний сосуд с водой; 5 — крупнопористая крышка, фиксирующая уровень воды во внешнем сосуде; " — приемник для отжимаемой воды

В глине при этом возрастает концентрация обменных катионов в диффузных слоях мицелл. В данном примере (см рис. 34, *в*) осмотическое давление раствора соли становится равным 6 ат. Следовательно, $P_{\text{осм}}=6$ ат, $P_{\text{отн}}=2$ ат.

На рис. 34, *г* представлено состояние полной консолидации системы при заданном $P_{\text{вн}}=8$ ат. В результате продолжавшегося во времени процесса консолидации и выжимания (ультрафильтрации) из трубки-осмометра воды концентрация соли в трубке достигла, наконец, величины, при которой осмотическое давление раствора соли стало равным величине внешнего давления $P_{\text{вн}}$. При этом $P_{\text{вн}} - P_{\text{осм}} = 0$, что свидетельствует об установлении равновесия, т. е. завершении консолидации. В случае дальнейшего приложения дополнительной нагрузки на поршень осмометра равновесие вновь нарушается и начинается процесс консолидации по

указанной схеме. Если сравнить приведенное выше основное выражение осмотической модели водонасыщенной глины, т. е. $P_{\text{ви}} - P_{\text{осм}} = P_{\text{отн}}$, с выражением, определяющим, согласно С. В. Нерпину и Б. В. Дерягину [55], смещение равновесия в слое, когда внешнее давление на слой будет отличаться от расклинивающего давления, то мы заметим полную аналогию между ними. В случае осмотической модели водонасыщенной глины равновесное влагосодержание в ней при внешней нагрузке $P_{\text{ви}}$ определяется тем же условием: $P_{\text{ви}} - P_{\text{осм}} = 0$. В случае же, когда внешнее давление на слой отличается от расклинивающего давления, подвижность слоя определяется выражением: $P_{\text{отн}} = B_{\text{ви}} - P_{\text{раскл.}}$, где $P_{\text{отн}}$ показывает избыток или недостаток внешнего давления по сравнению с расклинивающим. Это выражение является основным выражением предлагаемой нами осмотической модели глины. В заключение следует заметить, что предлагаемая модель водонасыщенной глины недостаточно полно отражает всю сложность физико-химических процессов, обуславливающих деформации сжатия — набухания глинистой системы. Например, в ней не заложены элементы, позволяющие объяснить природу гистерезиса компрессии — декомпрессии водонасыщенных глин и некоторых других явлений. Тем не менее предлагаемая осмотическая модель глины может наглядно объяснить некоторые процессы восстановления физико-химического равновесия в водонасыщенных глинах при изменении гидрохимического режима в системе глина — вода — ионы, причины отклонения уплотнения глин в природе от чисто гравитационного уплотнения, а также природу так называемого порового давления в глинах.

Причина отклонения уплотнения водонасыщенных глин от нормального гравитационного уплотнения в условиях изменяющегося гидрохимического режима. Накопившиеся в практике инженерной геологии факты свидетельствуют о том, что в природе встречаются глинистые породы, величины плотности и пористости которых нельзя объяснить, исходя из представлений о гравитационном уплотнении их. Например, среди плотных глинистых пород иногда встречаются малоуплотненные глины, образцы которых, изъятые из природных условий, легко сжимаются под нагрузками, значительно меньшими, чем они испытывали в естественных условиях под давлением вышезалегающих пород. С другой стороны, наблюдаются и такие случаи, когда глинистые породы явно переуплотнены, т. е. их плотность и влагосодержание (в случае водонасыщенных пород) соответствуют более высоким уплотняющим нагрузкам, чем те, которые они испытывают в природе.

П. А. Крюков и Н. А. Комарова [109], исследовавшие процесс отжатия из глин воды при высоких давлениях, сделали следующий вывод: «Найденная зависимость влажности от давления указывает прежде всего на то, что для изученных нами объектов основное значение в удержании воды имеют физические свойства самой воды в этих системах, обусловленные взаимодействием с

твёрдой фазой, а не механическая прочность скелета, играющая роль в теории динамики грунтовой массы».

Предлагаемая нами физико-химическая модель водонасыщенной глины (см. рис. 34) может помочь в выяснении природы такого труднообъяснимого явления, как залегания на больших глубинах слабоуплотненных водонасыщенных глин.

В процессе формирования глин в природе в сложных условиях гидрохимического режима могут возникнуть такие обстоятельства, при которых молодые глинистые отложения пресного водоема, уплотняющиеся вначале под тяжестью вновь образующегося осадка, начинают соприкасаться вследствие сложившихся гидродинамического и гидрохимического режимов в данном районе с солеными водами дренирующих водоносных горизонтов. В этом случае, очевидно, может возникнуть два дополнительных источника деформации сжатия — набухания глин: 1) дополнительное уплотнение и формирование так называемых переуплотненных глин, т. е. переуплотненных относительно внешнего давления, и 2) развитие дополнительного расклинивающего усилия в глинистой системе, препятствующего дальнейшему уплотнению глин под тяжестью вновь образующихся осадков, в результате чего формируются так называемые недоуплотненные глины. Такой случай мы наблюдали при исследовании по глубине залегания кинельских глин в основании Куйбышевской ГЭС. Условия возникновения переуплотненных и недоуплотненных глин вследствие изменения гидрохимического режима можно наглядно пояснить с помощью приведенной на рис. 34 и 35 осмотической модели. На рис. 34, а приведен осмотометр, имитирующий водонасыщенную глину под нагрузкой в равновесном состоянии, когда внешнее давление ($P_{\text{вн}}$) полностью уравновешено противоположным расклинивающим давлением (см. рис. 32). Теперь представим себе, что во внешнем сосуде осмотометра (см. рис. 34, а), соответствующем в глине воде в объеме, появился электролит. Внешнее давление $P_{\text{вн}}$ на поршень осмотометра, которое было раньше уравновешено осмотическим противодавлением $P_{\text{осм}}$, теперь встретит противодавление, уменьшенное на величину осмотического давления раствора во внешнем сосуде. Следовательно, жидкость в осмотической ячейке (внутренний сосуд), имитирующая тонкий жидкий слой между глинистыми частицами, сможет теперь выдержать без отжатия воды через мембрану меньшую величину внешней нагрузки $P_{\text{вн}}^1 = P_{\text{осм}}^1 - P_{\text{осм}}^2$, где $P_{\text{осм}}^1$ и $P_{\text{осм}}^2$ — соответственно величины осмотического давления во внутреннем и внешнем сосудах. Поэтому при воздействии на поршень прежней величины $P_{\text{вн}}$ произойдет отжатие части растворителя. В результате этого концентрация электролита во внутреннем сосуде увеличится, что будет соответствовать новому равновесию $P_{\text{вн}}^1 - P_{\text{осм}}^2 = 0$ (рис. 35).

В природной водонасыщенной глине, находящейся в равновесии под внешней нагрузкой, условия возникновения дополнитель-

ного уплотнения и отжатия жидкой фазы могут возникнуть при диффузионном засолении глины в тех случаях, когда под воздействием электролита понизится степень поверхностной диссоциации глинистых минералов и соответственно сократятся диффузные слои и радиус действия сил ионно-электростатического отталкивания между частицами. Это может произойти, очевидно, при засолении глины такими ионами, которые не повысят в результате катионного обмена между раствором и глиной степень ее поверхностной диссоциации (например, вхождение в глинистую систему ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} или ионов Na^+ в Na -глину). Новое равновесное состояние в этой глине будет обусловливаться иным балансом

сил молекулярного притяжения и ионно-электростатического отталкивания. Радиус же действия последних сократится в соответствии с уменьшением толщины диффузных слоев. Поэтому в новом сложившемся балансе сил ($P_{\text{ви}} - P_{\text{раскл}} = 0$) ионно-электростатическая составляющая расклинивающего давления уменьшилась и равновесные жидкие слои между частицами будут иметь меньшую толщину. Из этого можно сделать вывод, что переуплотненные

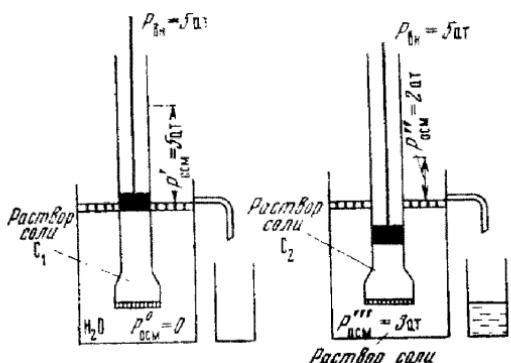


Рис. 35. Оsmотическая модель переуплотнения глины вследствие повышения концентрации электролита в глинистой системе

водонасыщенные глины могут формироваться под уплотняющей нагрузкой в условиях такого гидрохимического режима, при котором вследствие их засоления и ионного обмена между раствором и глиной снижается степень ее поверхностной диссоциации. Из сказанного выше следует, что приведенная на рис. 35 осмотическая модель водонасыщенной глины правильно отражает процесс переуплотнения ее в определенных условиях гидрохимического режима.

Теперь рассмотрим условия формирования так называемых не-доуплотненных глин. Если представить себе (согласно рис. 34, а), что в осмотической ячейке (т. е. во внутреннем сосуде), находящейся в равновесном состоянии под внешней нагрузкой, будет искусственно повышена концентрация электролита, то произойдет нарушение равновесия и поршень поднимется на некоторую высоту за счет возникшего дополнительного осмотического давления во внутреннем сосуде $\Delta P_{\text{осм}}$. Следовательно, для того, чтобы поршень в осмометре остался на прежнем месте, к нему необходимо приложить дополнительную нагрузку $\Delta P_{\text{ви}}$, равную возникшему дополнительному осмотическому противодавлению $\Delta P_{\text{осм}}$. Иными словами, жидкость в осмотической ячейке, имитирующая тонкий жидкий слой между глинистыми частицами, может в этом случае

выдержать большую величину внешней нагрузки без отжатия растворителя через мембрану, чем это было прежде до дополнительного засоления находящегося в ней раствора. Очевидно, в реальной водонасыщенной глине, находящейся в равновесии под внешней нагрузкой, условия, исключающие уплотнение глины и отжатия из нее жидкой фазы под увеличившейся внешней нагрузкой, могут возникнуть в тех случаях, когда вследствие диффузионного засоления глины повысится степень поверхностной диссоциации глинистых минералов и в общем балансе действующих сил возникнет дополнительное расклинивающее давление $\Delta P_{\text{раскл.}}$, т. е. появится тенденция к набуханию. Тогда при возрастании величины $P_{\text{вн}}$, например, за счет вновь образующихся выше слоев осадков такие глины не будут уплотняться и отжимать воду до тех пор, пока увеличивающаяся внешняя нагрузка не превысит возникающее (или, правильнее, возникающее во времени) дополнительное расклинивающее давление ($\Delta P_{\text{раскл.}}$). Следовательно, недоуплотненные водонасыщенные глины могут формироваться под уплотняющей нагрузкой в условиях такого гидрохимического режима, когда вследствие их засоления и ионного обмена между раствором и глиной повышается степень поверхностной диссоциации глинистых минералов. Это происходит в тех случаях, когда в Ca—Mg-глины проникает определенное количество ионов натрия.

Поровое давление в водонасыщенных глинах. После введения К. Терцаги понятия о двух системах давления в водонасыщенных глинистых породах процесс консолидации водонасыщенных глин под нагрузкой рассматривается в механике грунтов как определенное перераспределение общего давления σ между скелетом и водой во времени в процессе деформации глины ($\sigma = P + U$, где P — давление, воспринимаемое скелетом, — эффективное давление, а U — давление, воспринимаемое водой, т. е. поровое давление). Согласно механической модели водонасыщенной глины, внешнее давление на поршень (см. рис. 31) в первый момент его приложения воспринимается только водой. При отжатии части воды через кран K давление на воду (т. е., согласно этой модели, — поровое давление) падает и часть давления передается на пружину, имитирующую скелет глины. Следовательно, согласно К. Терцаги, внешнее давление на водонасыщенную глину в первый момент воспринимается только водой, находящейся в порах. Вследствие этого К. Терцаги утверждал, что вода в порах приобретает дополнительный, по сравнению с гидростатическим, напор, который и рассматривается как дополнительное давление поровой воды, или, просто, поровое давление.

Если сравнить указанные выше выражения, характеризующие: равновесия тонкого слоя жидкости с основным объемом жидкости ($P_{\text{вн}} - P_{\text{раскл.}} = 0$); 2) равновесия в осмотметре ($P_{\text{вн}} - P_{\text{осм}} = 0$) и 3) равновесия в механической модели К. Терцаги ($\sigma - P = 0$), то можно заметить полную аналогию между двумя первыми выра-

жениями по физико-химическому существу явления и несовместимость с ними последнего выражения, не отражающего его природу. Несмотря на формальное сходство явлений выжимания воды в модели К. Терцаги и в водонасыщенной глине под внешним давлением, природа их совершенно различна. Тем не менее существующие методы определения порового давления в глинах, основанные на модели К. Терцаги, фиксируют его вполне реально. Попытаемся это объяснить следующим образом. Если обратить внимание на различные приемы определения порового давления в глинах [96], то сразу же становится очевидным, что «дополнительный напор» воды в порах глины фактически определяется вне самой глины, а именно: или в замкнутом объеме, заполненном водой за пределами глинистого образца, непосредственно с ним контактирующим, или в замкнутом объеме внутри глины (введение игл и т. п.), но опять-таки не в самой глине. Этот «дополнительный напор» воды, измеряемый вне глины в замкнутом объеме, заполненном водой, фактически показывает, насколько внешнее, приложенное к глине давление превышает расклинивающее противодавление в слое жидкости между частицами. Если же $P_{\text{ви}} < P_{\text{раскл.}}$, то, естественно, будет фиксироваться так называемое отрицательное поровое давление. Если же глинистая система находится в равновесии ($P_{\text{ви}} = P_{\text{раскл.}} = 0$), то и «поровое давление» будет равно нулю. Однако величина расклинивающего давления водонасыщенной глины остается пока вне поля зрения исследователей в механике грунтов. Поэтому поровое давление в глинах рассматривается пока как дополнительный, по сравнению с гидростатическим, напор воды в порах глин. При этом не делается качественного различия между поровым давлением в глине и в песке. Это можно объяснить тем, что вода в глине рассматривается как самостоятельная жидкая фаза, не находящаяся в теснейшем физико-химическом взаимодействии с твердой фазой (глинистыми минералами), чего делать нельзя.

Таким образом, мы пришли к выводу, что с точки зрения установления физико-химического равновесия между водой в тонких слоях (между глинистыми частицами) и водой в объеме измеряемое в водонасыщенных глинах поровое давление показывает превышение величины внешнего давления на глину ($P_{\text{ви}}$) над расклинивающим противодавлением в тонких водных слоях ($P_{\text{раскл.}}$), т. е. $P_{\text{пор.}} = P_{\text{ви}} - P_{\text{раскл.}}$. Ввиду этого существует различие между состоянием воды в порах водонасыщенного грубозернистого материала, например песка, и состоянием воды в водонасыщенных глинах. В первом случае мы имеем жесткий каркас, в порах которого вода не находится, в целом, в физико-химической связи с поверхностью твердой фазы. Поэтому здесь она, обладая свойствами ньютоновской жидкости, подчиняется законам гидравлики. Поровое давление ее в полном смысле этого слова определяется величиной напора воды. В водонасыщенной же глине вода находится в тесной физико-химической связи с поверхностью твердой

фазы. Твердый каркас в этой системе отсутствует. Все контакты между частицами осуществляются через прослойки воды, толщина которых определяется балансом действующих в этой системе сил (притяжения и отталкивания различной природы), величиной катионной емкости обмена и степенью поверхностной диссоциации. Приложенная к этим глинам внешняя нагрузка посредством твердого или жидкого штампа вызывает нарушение равновесного

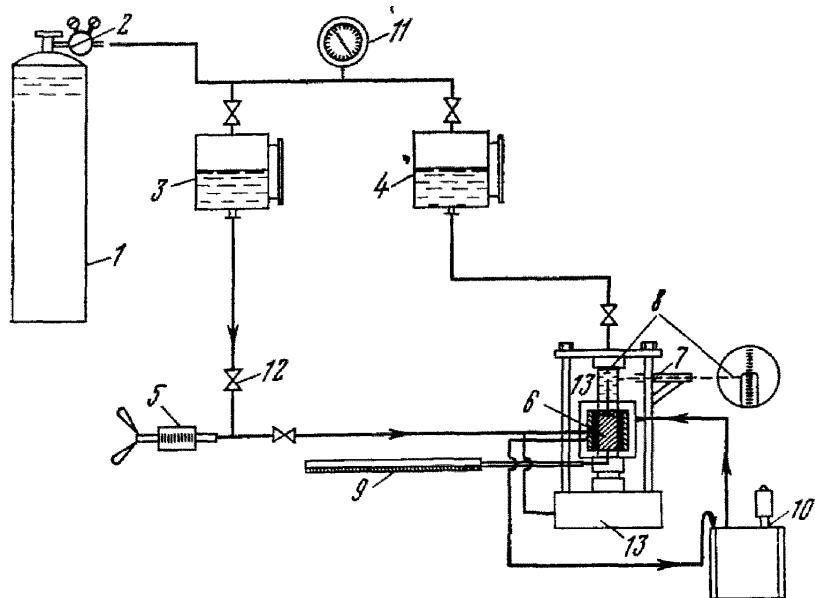


Рис. 36. Установка для совмещенного исследования фильтрации и компрессионного уплотнения глины водным штампом на базе установки УИПК-1м:
 1 — баллон со сжатым воздухом; 2 — редуктор; 3 — бак низкого давления с маслом; 4 — бак низкого давления с водой; 5 — ручной пресс; 6 — исследуемый образец глины; 7 — отсчетное микроскопическое устройство; 8 — репер-индикатор; 9 — градуированный капилляр; 10 — ультратермостат; 11 — манометр; 12 — вентиль; 13 — кернодержатель

состояния. Причем, если $P_{\text{ви}} > P_{\text{раскл.}}$, то толщина водных прослоек сокращается (при наличии дренажа, т. е. открытой системы); если же $P_{\text{ви}} < P_{\text{раскл.}}$, то, наоборот, появляется тенденция к утолщению водных прослоек, т. е. к набуханию глины. Под величиной $P_{\text{ви}}$ мы подразумеваем уплотняющую нагрузку, передаваемую на глину посредством твердого штампа или напора воды. Для доказательства этого положения мы провели специальную экспериментальную работу с помощью установки для исследования проницаемости кернов УИПК-1 м. Эта установка приспособлена нами для измерения компрессионного уплотнения образца глины водяным штампом; схема ее с несколько измененным кернодержателем приведена на рис. 36.

Нами изучалось изменение состояния глины в том случае, когда внешнее давление, передаваемое через воду, превышало вели-

чину равновесной уплотняющей нагрузки $P_{\text{вн}}$, т. е. той нагрузки, которой была предварительно уплотнена водонасыщенная глина. Для решения этого вопроса мы совместили в одном эксперименте определение компрессии глины посредством водяного штампа с определением равновесной скорости фильтрации на различных ступенях напора воды. Давление флюида повышалось после полного завершения деформации сжатия при данном напоре флюида. Полученные нами результаты указывают на недостатки механической модели глины К. Терцаги. Согласно этой модели, скелет

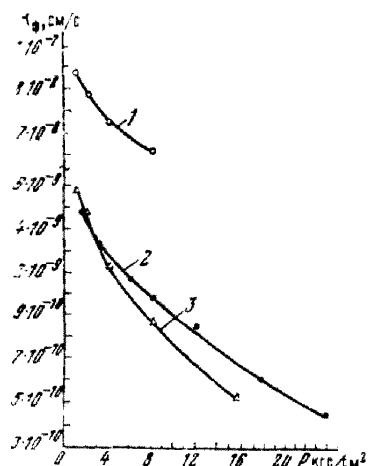


Рис. 37. Зависимость коэффициента фильтрации глинистых пластов от величины равновесного уплотняющего напора воды (к эксперименту из рис. 36):

1 — каолин просиновский; 2 — Na-монтмориллонит часовьлярский; 3 — Na-аскангель

глины не должен воспринимать давления, оказываемого водным столбом над глиной. Однако, согласно полученным нами экспериментальным данным, глина уплотняется так же, как и под металлическим штампом. При этом наблюдаются два процесса передвижения жидкой фазы в глине: 1) процесс собственно фильтрации через водонасыщенную глину определенной плотности под воздействием градиента напора $I = \frac{\Delta P}{l}$; 2) процесс ультрафильтрационного отжатия из глины избытка воды из зазоров между частицами, т. е. из тонких слоев, ввиду увеличившегося внешнего давления на глину и нарушения физико-химического равновесия между жидкостью в объеме и жидкостью в слоях. Отжатие воды влечет повышение расклинивающего давления в глинистой системе и установление нового равновесного состояния. Иными словами — это процесс консолидации глины под воздействием градиента ультрафильтрации: $I_y = \frac{P_{\text{вн}} - P_{\text{раскл}}}{l} *$. Результатом сложения этих двух процессов является расход воды в капилляре после увеличения напора выше давления, соответствующего предварительному равновесному уплотнению глины в пресс-форме ($P_{\text{вн}}$). Эксперимент

* Вывод формулы приводится в следующем параграфе.

действительно показал, что вначале расход воды резко возрастает, затем начинает падать, стремясь к постоянной величине. Равновесие устанавливается в течение 5—7 сут вследствие практического завершения ультрафильтрационной стадии консолидации глины. В это время и замеряли расход воды в капилляре для расчета коэффициента фильтрации согласно формуле Дарси. После этого мы вновь повышали напор, вследствие чего опять наблюдалось резкое увеличение расхода воды в капилляре, затем его постепенное снижение и установление постоянного расхода. Одновременно рассчитывали K_f для нового равновесного состояния глины и т. д. Результаты этих определений представлены на рис. 37, откуда видно, что вследствие уплотнения испытуемых водонасыщенных глинистых паст, происходящего в кернодержателе УИПК-1м под воздействием водяного штампа, коэффициент фильтрации этих глин закономерно уменьшается. Это объясняется уменьшением величины общей пористости испытуемых глин. Точно такая же зависимость $K_f (P_{vv})$ была получена для этих же глин, компрессионно уплотненными нагрузками P_{vn} в пресс-форме под металлическим штампом.

Результаты описанного выше исследования имеют большое практическое значение, например, при выборе рационального режима обжатия образца глины и подаваемого напора флюнда при определении коэффициента фильтрации глин.

§ 3. Консолидация водонасыщенной глины под нагрузкой. Давление набухания глин. Гистерезис компрессии — декомпрессии. Оsmотическая связность водонасыщенных глин

Известно, что процесс сжатия водонасыщенной глины под воздействием внешней нагрузки происходит в течение более или менее продолжительного времени. Этот процесс установления равновесия во времени и называют обычно процессом консолидации. Для количественной его оценки обычно используют специальный показатель: степень консолидации, т. е. отношение осадки образца в компрессионном приборе в определенный момент времени к его полной осадке после завершения консолидации.

Вначале полагали, что процесс консолидации водонасыщенной глины обусловливается только скоростью удаления из образца выжимаемой воды, т. е. зависит от его водопроницаемости, характеризуемой обычно коэффициентом фильтрации. Затем было предложено разделить процесс консолидации в глинах на два этапа: 1) фильтрационную консолидацию и 2) вторичную консолидацию, продолжительность которой может измеряться годами; она обуславливается ползучими деформациями релаксационного происхождения.

Для объяснения закономерностей консолидации водонасыщенных глин под нагрузкой и их набухания при разгрузке мы рассмотрим то же уравнение равновесия между тонким слоем жид-

кости между частицами и жидкостью в объеме $P_{\text{ви}} - P_{\text{раскл.}} = 0$. Применимость этого уравнения для изучения физико-химического равновесия в водонасыщенной глине в объеме, находящейся под внешней нагрузкой, была доказана нами экспериментально. Выше было упомянуто также, что предложенная нами осмотическая модель водонасыщенной глины, как и всякая модель, недостаточно полно отражает все процессы, обусловливающие деформации сжатия — набухания глинистой системы. В частности, в ней не заложены элементы, позволяющие объяснить природу гистерезиса компрессии — декомпрессии водонасыщенных глин, особенности проявления в них давления набухания, а также особенности сжимаемости водонасыщенных глин под нагрузкой во времени. Поэтому приведенное выше уравнение полного равновесного состояния водонасыщенной глины следует рассматривать при изучении процессов сжатия — набухания глин под нагрузкой во времени с учетом тех свойств рыхло связанной воды в тонких слоях, которые были описаны нами выше.

Согласно исследованиям [18, 23, 145, 146, 200], вода в тонких слоях у поверхности твердой фазы обладает свойствами вязко-пластичной жидкости. Вязкость ее в диапазоне величин радиусов пор от 100 до 8 Å увеличивается соответственно в 2—17 раз (особенно резко при радиусе пор около 30 Å); предельное напряжение сдвига граничной фазы воды (т. е. водных слоев толщиной $< 30 \text{ \AA}$) составляет примерно $10^2 \text{ дин}/\text{см}^2$. Кроме того, следы сдвиговой прочности, которой обладает вода в объеме ($\tau \approx 10^{-2} \text{ дин}/\text{см}^2$), особенно резко проявляются у нее в тонких капиллярах ($\sim 10^{-5} \text{ см}$). Поэтому вода в тонких слоях между глинистыми частицами оказывает пластическое сопротивление сжатию и растяжению глинистой системы. Было предложено [146] при оценке сжатия и набухания водонасыщенных глин выражать приведенное выше уравнение равновесного их состояния в виде

$$P_{\text{ви}} - P_{\text{раскл.}} \pm P_r = 0,$$

где P_r — пластическое сопротивление тонкого жидкого слоя между частицами сжатию (—) или растяжению (+).

В таком виде это равенство отражает лишь временное релаксирующее состояние, но может быть использовано для анализа природы двухстадийности процессов консолидации водонасыщенной глины под нагрузкой и набухания ее при разгрузке, а также гистерезиса компрессии — декомпрессии глин.

Для завершения процесса консолидации водонасыщенной глины под нагрузкой $P_{\text{ви}}$ требуется, очевидно, установление равенства $P_{\text{ви}} = P_{\text{раскл.}}$. Этот процесс будет заключаться в уменьшении величины химического потенциала жидкости в слоях и сопровождаться отжатием из глины воды, а также определенной переориентацией структурных элементов коагуляционной «сетки» в соответствии с новыми их геометрическими и энергетическими пара-

метрами. При этом первую стадию консолидации, называемую обычно фильтрационной, можно рассматривать как стадию ультрафильтрации, т. е. отжатия воды. Это быстрая стадия консолидации, в процессе которой с изменением концентрации глины резко меняются геометрические и энергетические параметры коагуляционной структурной сетки глины. Для оценки скорости первичной консолидации водонасыщенной глины нами предлагается рассчитывать коэффициент ультрафильтрации K_y , характеризующий скорость отжатия воды из глины при градиенте ультрафильтрации $I_y = 1$. Этот градиент представляет собой отношение разности $P_{\text{вн}} - P_{\text{раскл.}}$, т. е. величины порового давления $P_{\text{пор.}}$, к толщине

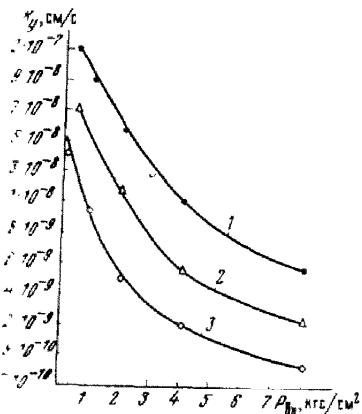


Рис. 38. Зависимость коэффициента ультрафильтрации K_y воды при консолидации водонасыщенных глин от равновесного внешнего давления $P_{\text{вн}}$, по данным компрессионных испытаний паст различных глин:

1 — каолин просяновский; 2 — кинельская монтмориллонит-гидрослюдистая глина из основания Куйбышевской ГЭС; 3 — Na-ас-кацель

не активного слоя уплотняемой глины 1. Скорость ультрафильтрации V_y по аналогии со скоростью фильтрации можно выразить следующей формулой:

$$V_y = K_y \frac{(P_{\text{вн}} - P_{\text{раскл}})F}{I} \text{ см}^3/\text{с},$$

где $V_y = \frac{Q}{T}$ — скорость ультрафильтрации, рассчитываемая по данным компрессионного уплотнения глины (количество отжатой из глины воды в единицу времени сразу же после приложения уплотняющей нагрузки на глину, находящуюся в состоянии завершенной консолидации под предыдущей ступенью нагрузки);

F — площадь контакта глины с дренажем.

Полученные нами экспериментальные данные по компрессионному уплотнению различных водонасыщенных глинистых паст показали после проведения указанного выше расчета, что K_y не является постоянной величиной. Она уменьшается по мере ее уплотнения. На рис. 38 представлена зависимость K_y от величины равновесного внешнего давления ($P_{\text{вн}}$). Из рис. 38 видно, что с увеличением $P_{\text{вн}}$ величина K_y уменьшается. Иными словами, скорость отжатия воды из глины уменьшается по мере ее уплотнения, т. е.

по мере утоньшения водных прослоек. Как было показано выше (см. рис. 27), толщина водных прослоек при равных условиях уплотнения глин уменьшается в следующем минералогическом ряду глин: каолинитовые > гидрослюдистые > монтмориллонитовые. Поэтому уплотнение Na-монтмориллонитовых водонасыщенных глин происходит значительно медленнее остальных.

По мере уплотнения глины под постоянной нагрузкой, т. е. в процессе консолидации, величина пластического сопротивления слоя P_t возрастает, а градиент ультрафильтрации уменьшается, что замедляет консолидацию. Это обстоятельно и является причиной затяжки консолидации водонасыщенных глин во времени. Поэтому под вторичной стадией консолидации, т. е. чрезвычайно медленной ее стадией, мы понимаем такое состояние водонасыщенной глины под уплотняющей нагрузкой, когда величина градиента ультрафильтрации станет соизмеримой с величиной начального градиента.

Гидродинамическое уравнение движения вязко-пластической жидкости в капилляре [101, 149] имеет следующий вид:

$$-\eta \frac{dV}{dr} = \frac{1}{2} \rho g r I - \tau_0,$$

где V — скорость течения вдоль капилляра;

r — радиус капилляра;

τ_0 — предельное напряжение сдвига жидкости;

η — вязкость ее;

ρ — плотность;

g — ускорение силы тяжести;

I — градиент напора.

Очевидно, вторая стадия консолидации глины под нагрузкой начнется в период, когда величина

$$I_y = \frac{P_{\text{вн}} - P_{\text{раскл}}}{l}$$

станет соизмеримой с величиной начального градиента I_0 в приведенном выше уравнении. Из этого уравнения следует, что

$$I_0 = \frac{2\tau_0}{\rho g r}.$$

Следовательно, начальный градиент будет тем выше, чем больше отношение $\frac{\tau_0}{r}$. В этом случае даже при высоких значениях τ_0 , характерных для мало структурно измененной поверхностью силами воды и воды в объеме ($\sim 10^{-2}$ дин/см²), величина I_0 может быть высокой при малых значениях радиуса капилляра. Так, по расчетам А. И. Котова и С. В. Нерпина [101], например, при r около 10^{-5} — 10^{-6} см и $\tau_0=5 \cdot 10^{-3}$ дин/см² начальный градиент соответственно равен 1—10. В случае же наличия в глинах только граничной фазы воды (см. рис. 24, 29), характеризующейся зна-

чительно большим значением τ_0 ($\sim 10^2$ дин/см²), величины I_0 для них будут более высокими.

Кроме замедленной скорости отжатия воды из водонасыщенной уплотняемой глины, стремящейся к нулю, вторая стадия консолидации глин характеризуется проявлением ползучести глины при сжатии [146], что выражается в чрезвычайно медленной переориентации структурных элементов коагуляционной структуры глины.

Консолидацию водонасыщенной глины можно считать практически завершенной в том случае, если величина деформации компрессионно уплотняемой глины станет равной $\sim 0,01$ мм за 1 сут. Из сказанного выше следует, что разграничение первой и второй стадий этого процесса, в общем, довольно условно. Поэтому мы в своих исследованиях условились считать завершением первой стадии консолидации тот момент, когда деформация глины при компрессии станет менее 0,01 мм за сутки. При проведении лабораторных исследований, как правило, останавливаются на первой стадии. Никаких экспериментальных данных и даже экстраполяций, показавших порядок величины времени завершения вторичной консолидации, пока не имеется. Тем не менее на основании теоретических предпосылок [146] можно приблизительно оценить истинное равновесное состояние в водонасыщенной глине под нагрузкой в условиях лабораторного испытания. Для этого для исследуемой глины необходимо экспериментально получить кривые компрессии и декомпрессии и обработать их соответствующим образом.

Подводя итог всему сказанному о консолидации водонасыщенных глин, необходимо отметить следующее.

1. Процесс консолидации водонасыщенной глины под нагрузкой следует рассматривать как процесс установления во времени физико-химического равновесия между жидкой фазой в слоях и жидкостью в объеме.

2. Природа этого процесса заключается в снижении величины химического потенциала жидкости в слоях по сравнению с жидкостью в объеме посредством отжатия части воды из тонких слоев между сближаемыми частицами.

3. Процесс консолидации водонасыщенной глины под нагрузкой можно условно разделить на два этапа: 1) первичную консолидацию (ультрафильтрационную); 2) вторичную, связанную в основном с преодолением пластического сопротивления тонких жидких слоев сжатию и ползучестью глины.

4. Для оценки скорости первичной консолидации водонасыщенных глин предлагается использовать коэффициент ультрафильтрации K_u . Он рассчитывается аналогично коэффициенту фильтрации, но вместо градиента напора используется градиент превышения внешнего давления над расклинивающим давлением, названный нами градиентом ультрафильтрации.

5. Первичную консолидацию водонасыщенной глины под нагрузкой можно считать условно законченной, когда величина градиента ультрафильтрации становится соизмеримой с величиной начального градиента фильтрации этой глины в том же состоянии ее уплотнения. Практически же за окончание первичной консолидации можно считать тот момент, когда деформация сжатия при компрессии глины станет менее 0,01 мм за сутки.

6. Вторая стадия консолидации водонасыщенной глины под нагрузкой в отличие от первой характеризуется чрезвычайно медленной релаксацией напряжений вследствие пластично-вязких свойств тонких слоев воды между глинистыми частицами и соизмеримости на этой стадии консолидации величин градиентов ультрафильтрации и начального градиента фильтрации.

7. Состояние полного равновесия влагосодержания глины в функции внешнего давления (т. е. состояния, соответствующего завершению вторичной консолидации) можно количественно оценить на основании данных компрессии и декомпрессии глин и графического построения зависимости равновесного влагосодержания от внешнего давления с учетом полного преодоления пластического сопротивления водных слоев в глине сжатию (P_c).

Давление и степень набухания глин. Гистерезис компрессии — декомпрессии. При рассмотрении осмотической модели глины мы обратили внимание на то, что осмометр является практически обратимой системой в отношении отжатия и всасывания воды. Например, если в осмометре снять внешнее давление с поршня во внутренней трубке, то жидкость поднимется в ней до высоты, при которой гидростатическое давление столба станет равным величине приложенного ранее внешнего давления. Из практики же компрессии и декомпрессии водонасыщенных глин хорошо известен определенный гистерезис, т. е. несовпадение функции $W=f(P_{vn})$ в этих процессах. На рис. 39 приведены кривые компрессии и декомпрессии каолина просяновского.

С помощью прямого метода определения давления набухания водонасыщенных глин (жесткий фотоэлектрооптический динамометр) было также установлено нами, что при полной разгрузке глины давление набухания значительно меньше того давления, которым уплотнялась глина. Это видно из графика на рис. 40. В приведенной (см. рис. 34) осмотической модели не содержится элементов, действие которых может объяснить это явление гистерезиса.

В механике грунтов сейчас не имеется достаточно уловительного объяснения причины гистерезиса в процессах компрессии — декомпрессии водонасыщенных глин. Иногда полагают [146], что в глинах вследствие неоднородности пор имеются и такие поры, в которых не действует расклинивающее давление, и следовательно, уменьшение этих пор в процессе сжатия глинистого грунта является необратимым. Однако такой механизм объяснения указанной необратимости можно в какой-то мере допустить

в почвах или в разрыхленной естественной глине, что является частным случаем, не типичным для нормально уплотнявшихся в естественных условиях глин.

Из всего сказанного ранее мы сделали вывод, что процесс набухания глин в полярных жидкостях можно характеризовать как процесс установления осмотического равновесия в неравновесной глинистой системе, осложненный проявлением сил молекулярной связи между глинистыми частицами и сил прилипания частиц за счет пластических свойств жидкости в тонких слоях.

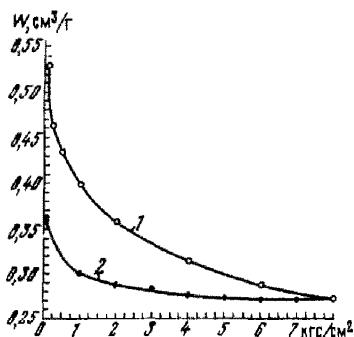


Рис. 39. Кривые компрессии (1) и декомпрессии (2) глинистой пасты из каолина прослоновского

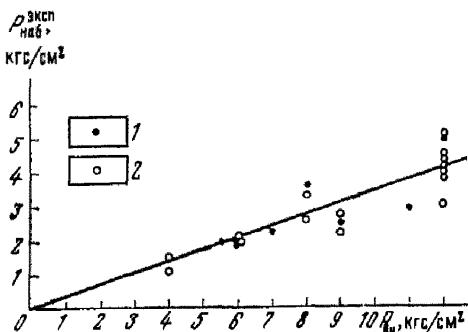


Рис. 40. Зависимость давления набухания равновесно уплотненных водонасыщенных глин (определенного с помощью жесткого фотоэлектрооптического динамометра) от величины уплотняющей нагрузки ($P_{ви}$):
1 — глины естественной структуры; 2 — уплотненные пасты

Приведенная на рис. 34 осмотическая модель характеризует установление осмотического равновесия в данной системе без учета сил пластического сопротивления слоя сжатию и растяжению ($\pm P_t$). Поэтому для того чтобы проанализировать такое понятие, как «давление набухания» водонасыщенных глин, мы должны воспользоваться рассмотренным выше выражением равновесия в глинистой системе: $P_{ви} - P_{раскл} \pm P_t = 0$, отражающим ее релаксирующее состояние [146, 195].

Очевидно, если бы в этой системе не преодолевалось пластическое сопротивление жидких слоев (P_t), то процесс сжатия — набухания водонасыщенной глины в этом смысле был бы обратимым. Тогда после уплотнения такой глины внешней нагрузкой $P_{ви}$ и последующей ее разгрузки возникло бы давление набухания, равное равновесному расклинивающему давлению, т. е. $P_{наб} = P_{раскл} = P_{ви}$. Однако для случая набухания глины после ее разгрузки мы в действительности имеем: $P_{наб} = P_{наб}^{\text{экспериментальное}} + P_t$, при условии полного снятия уплотняющей нагрузки $P_{ви}$. Для пояснения этого выражения обратимся к рассмотрению схематического графика (рис. 41). На рис. 41 кривые 1 и 2 выражают соответственно

экспериментально полученные кривые компрессии и декомпрессии водонасыщенной глины. Кривая 3, находящаяся посередине между кривыми 1 и 2, выражает термодинамическое равновесие в этой системе. Очевидно, что получаемое экспериментально давление набухания глины (по кривой декомпрессии или по прямым динамометрическим методам), показанное на рис. 41 точкой А на кривой 2, будет равно $P_{\text{наб}}^{\text{экспер}}$. Оно занижено по сравнению с истинным равновесным давлением набухания, равным $P_{\text{раскл}}$, на величину P_r , требующуюся на преодоление сил пластического склеивания. Экспериментально мы можем получать с большей или меньшей точностью только эту величину $P_{\text{наб}}^{\text{экспер}}$. Истинная же величина давления набухания в глинистой системе может быть рассчитана (согласно рис. 41) с помощью следующего выражения:

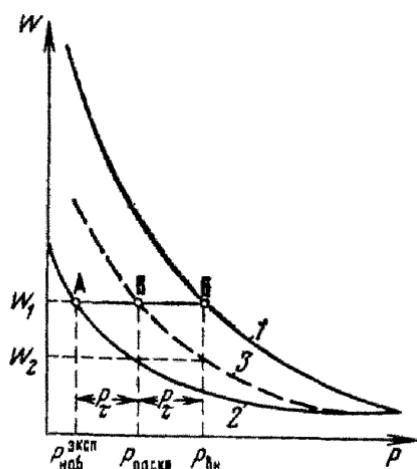


Рис. 41. Схема графического способа определения равновесного состояния водонасыщенной глины под уплотняющей нагрузкой ($P_{\text{ви}}$) и соотношения величин $P_{\text{ви}}$, $P_{\text{раскл}}$ и $P_{\text{наб}}^{\text{экспер}}$:

1 — компрессионная кривая; 2 — кривая декомпрессии; 3 — кривая, характеризующая полное равновесие сил в глинистой системе под нагрузкой; P_r — пластическое сопротивление жидкого слоя сжатию и растяжению

водонасыщенной глины следует принять нагрузку на эту глину, при которой будет зафиксирована осадка, составляющая 0,2% от первоначальной высоты образца. По-видимому, это та нагрузка, при которой из глины будет отжиматься вода. За величину давления набухания глины принимается в этом случае величина $P_{\text{ви}}$, отмеченная на рис. 41 точкой Б (если считать, что глина перед опытом была уплотнена до этого состояния). Очевидно, это «давление набухания» будет равно сумме $P_{\text{раскл}} + P_r$. В других рекомендациях предлагается определять давление набухания глин прямым методом с помощью жесткого фотоэлектрооптического динамометра конструкции Г. А. Дубова. При этом, если опыт проводить с глиной, уплотненной до завершения первичной консолидации, то согласно схеме мы будем определять величину

истинным равновесным давлением набухания, равным $P_{\text{раскл}}$, на величину P_r , требующуюся на преодоление сил пластического склеивания. Экспериментально мы можем получать с большей или меньшей точностью только эту величину $P_{\text{наб}}^{\text{экспер}}$. Истинная же величина давления набухания в глинистой системе может быть рассчитана (согласно рис. 41) с помощью следующего выражения:

$$P_{\text{наб}} = P_{\text{раскл}} = P_{\text{наб}}^{\text{экспер}} + P_r.$$

Вопрос о природе давления набухания водонасыщенных глин является наименее изученным в механике грунтов. Часто в это понятие вкладывают различный смысл. Например, в рекомендации по лабораторному определению физических и механических свойств глинистых грунтов при производстве инженерных изысканий [179] сказано, что за величину давления набухания во-

принимать ту компрессионную

нагрузку на эту глину, при которой будет зафиксирована осадка, составляющая 0,2% от первоначальной высоты образца. По-видимому, это та нагрузка, при которой из глины будет отжиматься вода. За величину давления набухания глины принимается в этом случае величина $P_{\text{ви}}$, отмеченная на рис. 41 точкой Б (если считать, что глина перед опытом была уплотнена до этого состояния). Очевидно, это «давление набухания» будет равно сумме $P_{\text{раскл}} + P_r$. В других рекомендациях предлагается определять давление набухания глин прямым методом с помощью жесткого фотоэлектрооптического динамометра конструкции Г. А. Дубова. При этом, если опыт проводить с глиной, уплотненной до завершения первичной консолидации, то согласно схеме мы будем определять величину

давления набухания, обозначенную точкой А, т. е. $P_{\text{наб}}^{\text{экспер}}$. В этом случае будем иметь

$$P_{\text{наб}}^{\text{экспер}} = P_{\text{раскл}} - P_{\text{вн}}$$

Очевидно, то же самое $P_{\text{наб}}^{\text{экспер}}$ мы получим, снимая его с кривой декомпрессии этой глины.

Обратимся теперь к рассмотрению экспериментальных данных. Определение давления набухания водонасыщенных равновесно уплотненных (до завершения первичной консолидации) глин и глин естественной структуры проводилось на приборах ДН-1 и ДН-2 [216] с жестким фотоэлектрооптическим динамометром по методике, разработанной авторами [216]. Была найдена зависимость величины давления набухания ($P_{\text{наб}}^{\text{экспер}}$) различных глин от величины $P_{\text{вн}}$. Истинную равновесную величину $P_{\text{раскл}}$ прямым экспериментом определить невозможно. Об этом мы уже говорили выше. Принимая во внимание, что давление набухания глин является лишь энергетической характеристикой процесса их набухания, т. е. собственно осмотического всасывания воды в глину, можно полагать, что величина давления набухания водонасыщенной глины, равновесно уплотненной под одной и той же внешней нагрузкой, практически не зависит от минералогического типа глины и состава ее обменных катионов. Такая независимость давления набухания водонасыщенных равновесно уплотненных глин от их минералогического типа и катионного состава может показаться на первый взгляд парадоксальной. Однако при этом надо помнить, что давление набухания — это еще не само набухание, которое характеризуется величиной степени набухания или влажности набухания и выражается обычно количеством осмотически впитанной глиной воды на единицу массы. Проведенные эксперименты по определению давления набухания глин с помощью жесткого фотоэлектрооптического динамометра показали, что получаемая величина давления набухания ($P_{\text{наб}}^{\text{экспер}}$) не зависит от указанных выше факторов, если сравнивались глины, равновесно уплотненные равными нагрузками. Эти результаты приведены на рис. 40, где показана зависимость: $P_{\text{наб}}^{\text{экспер}} = f(P_{\text{вн}})$.

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что независимо от минералогического типа глины и состава обменных катионов величина $P_{\text{наб}}^{\text{экспер}}$ при условии полной разгрузки глины характеризуется одним общим выражением

$$P_{\text{наб}}^{\text{экспер}} = K_n P_{\text{вн}},$$

где K_n — коэффициент пропорциональности (<1), характеризующий необратимость процесса уплотнения водонасыщенной глины под нагрузкой до завершения только первой стадии консолидации.

На основании анализа большого количества экспериментальных данных по определению давления набухания водонасыщен-

ных глин различного минералогического состава (каолинитовые, монтмориллонитовые и полиминеральные) и состава обменных катионов, находящихся в равновесном состоянии (первичная консолидация) при внешнем давлении от 1 до 12 кгс/см² (около 50 анализов различных вариантов), мы пришли к заключению, что величину K_n в приведенном выше выражении можно считать постоянной для всех водонасыщенных глин, находящихся в указанных условиях. Она оказалась равной $\sim 0,4$ (см. рис. 40) и, следовательно,

$$P_{\text{наб}}^{\text{экспер}} = 0,4 P_{\text{вн}}.$$

Степень набухания глины, т. е. количество всасываемой воды в глину на единицу ее массы при одном и том же равновесном внешнем давлении, а следовательно, и при одном и том же давлении набухания, определяется величинами емкости обмена глины и степени поверхностной диссоциации глинистых минералов, так как, согласно рис. 19, $W_{\text{наб}} = f(A_k); A_k = \alpha E$.

Из сказанного выше о природе и закономерностях давления набухания равновесно уплотненных водонасыщенных глин становится понятной причина наблюдаемого гистерезиса компрессии — декомпрессии водонасыщенных глин. Действительно, если учесть продолжительность процесса преодоления сил пластического склеивания глины тонкими жидкими слоями (т. е. P_t) под действием малых расклинивающихся сил, то при полной их разгрузке можно выделить две стадии набухания: 1) первичную и 2) вторичную. Первичная стадия набухания, как и консолидации, проходит быстро и может оцениваться с помощью лабораторного эксперимента. На основании этих данных строится кривая декомпрессии глины. Из рис. 41 видно, что величина давления набухания, получаемая экспериментально, оказывается заниженной относительно равновесного расклинивающего давления ($P_{\text{раскл}}$) на величину P_t , или относительно уплотняющей нагрузки $P_{\text{вн}}$ (после завершения первичной консолидации) на величину $2P_t$. Отмеченные выше причины гистерезиса компрессии — декомпрессии водонасыщенных глин помогают объяснить известный факт проявления деформации набухания равновесно уплотненной водонасыщенной глины лишь при определенной ее разгрузке. Согласно схеме на рис. 41, экспериментально получаемая величина давления набухания водонасыщенной глины ($P_{\text{наб}}^{\text{экспер}}$) при полной ее разгрузке характеризуется выражением

$$P_{\text{наб}}^{\text{экспер}} = P_{\text{вн}} - 2P_t.$$

С помощью жесткого фотоэлектрооптического динамометра было установлено, что $P_{\text{наб}} \approx 0,4 P_{\text{вн}}$. Следовательно, $0,4 P_{\text{вн}} \approx P_{\text{вн}} - 2P_t$; $P_t \approx 0,3 P_{\text{вн}}$. Из этого следует, что пластическое сопротивление жидкого слоя растяжению (или сжатию) прямо пропорционально равновесной величине внешней уплотняющей нагрузки $P_{\text{вн}}$.

Рассмотрим теперь полученные экспериментальные данные по компрессии — декомпрессии различных глинистых паст.

Декомпрессия глин проводилась после ступенчатого уплотнения глинистых паст с начальной влажностью, соответствующей верхнему пределу пластичности. Исследовались пасты, равновесно уплотненные (т. е. до завершения первичной консолидации под каждой нагрузкой) нагрузками от 1 до 12 кгс/см². Разгрузка производилась с интервалом в 1 кгс/см² после того, как индикатор показывал деформацию набухания 0,01 мм в сутки. Минимальная остаточная нагрузка во всех случаях составляла 0,03 кгс/см².

Из рис. 39 следует, что уплотненные глины, независимо от их минералогического состава, начинают набухать при снятии с них примерно 60—50% нагрузки. Этот факт подтверждает справедливость результатов определения давления набухания этих глин с помощью жесткого фотозлектрооптического динамометра и полученной на основании этих данных зависимости.

$$P_{\text{наб}}^{\text{экспер}} = 0,4 P_{\text{вн.}}$$

Таким образом, приведенные выше теоретические соображения, подтвержденные экспериментальными данными, позволяют сделать следующие выводы относительно набухания водонасыщенных глин:

1. Процесс набухания глин в полярных жидкостях можно характеризовать как процесс установления осмотического равновесия в неравновесной глинистой системе, осложненный проявлением сил молекулярной связи между глинистыми частицами и сил прилипания частиц (за счет пластических свойств жидкости в тонких слоях).

2. Принимая во внимание уравнение равновесного состояния водонасыщенной глины, характеризующее ее временное релаксирующее состояние

$$P_{\text{вн.}} - P_{\text{раскл}} + P_{\text{т.}} = 0,$$

можно полагать, что истинное давление набухания, равное расклинивающему давлению, характеризуется выражением

$$P_{\text{наб}} = P_{\text{раскл}} = P_{\text{наб}}^{\text{экспер}} + P_{\text{т.}}$$

3. Процесс набухания водонасыщенных глин во времени, так же как и обратный процесс консолидации глин под нагрузкой, можно условно разделить на две стадии: 1) быстрого набухания; 2) медленного набухания. В связи с этим давление набухания глин на первой стадии ($P_{\text{наб}}^{\text{экспер}}$) оказывается заниженным на величину $P_{\text{т.}}$, т. е. на величину, необходимую для преодоления сил склеивания за счет пластических свойств тонких жидких слоев. Эту величину $P_{\text{наб}}^{\text{экспер}}$ и определяют обычно путем лабораторных экспериментов (жесткий динамометр; кривая декомпрессии). Истинную величину давления набухания глины с учетом пре-

одоления пластического сопротивления тонких жидких слоев растяжению во времени можно характеризовать выражением

$$P_{\text{наб}} = P_{\text{раскл}} = P_{\text{наб}}^{\text{экспер}} + 0,3P_{\text{ви}}.$$

4. Стадия быстрого набухания наступает в том случае, когда с равновесно уплотненной глины снята нагрузка, превышающая $2P_v$ (после завершения первой стадии консолидации) или превышающая величину P_v (после завершения второй стадии консолидации). При меньших разгрузках глины возможна только медленная стадия набухания.

5. Давление набухания водонасыщенных глин, равновесно уплотненных равными внешними нагрузками, не зависит от минералогического типа глины и состава ее обменных катионов.

6. Степень набухания глины, т. е. количество осмотически всасываемой воды в глину на единицу ее массы, при одном и том же равновесном внешнем давлении, а следовательно, и при одном и том же давлении набухания, зависит от минералогического типа глины и состава обменных катионов, так как она определяется величинами емкости обмена глины и степени поверхностной диссоциации глинистых минералов. В процессе набухания глины давление набухания стремится к нулю.

Осмотическая связность глин. Мы определили, что первая стадия набухания водонасыщенной равновесно уплотненной глины характеризуется кривой декомпрессии. Из рис. 41 видно, что при разгрузке глины в водной среде осмотическое всасывание в нее воды вначале запаздывает и в условиях лабораторного эксперимента начинается лишь после снятия внешней нагрузки, численно равной величине $2P_v$. Это происходит в результате того, что при малых разгрузках возникающий расклинивающий эффект не может быстро преодолеть пластическое сопротивление тонких жидких слоев растяжению. Для этого требуется продолжительное время, характеризующее вторичную стадию набухания этих глин. Поэтому при оценке изменения физико-механических свойств водонасыщенных глин после их частичной разгрузки в водной среде в течение очень длительного времени (порядка нескольких десятков лет) можно полагать, что эти глины обладают определенной осмотической связностью, под которой понимается сопротивление глины быстрому осмотическому всасыванию воды, т. е. собственно набуханию. Очевидно, величина осмотической связности водонасыщенной глины, уплотненной до первой стадии консолидации, равна удвоенной величине P_v . Выше было показано, что величина P_v характеризуется выражением: $P_v \approx 0,3 P_{\text{ви}}$. Следовательно, осмотическая связность такой глины равна $0,6 P_{\text{ви}}$, т. е. $C_{\text{осм}} \approx 0,6 P_{\text{ви}}$. Это значит, что водонасыщенная равновесно уплотненная до первой стадии консолидации глина начнет быстро (со скоростью первой стадии набухания) осмотически набухать при снятии с нее $\sim 60\%$ внешней нагрузки ($P_{\text{ви}}$). При меньшей разгрузке такой глины аварийные ситуации в сооружениях, воздвиг-

нутых на ней, возникать не будут. Для водонасыщенной глины, равновесно уплотненной до полного равновесия, что, по-видимому, чаще всего встречается в природных глинах, величина осмотической связности ($C_{осм}$) будет равна величине P_t , т. е. $C_{осм} \approx \approx 0,3 P_{ви}$. Тогда, соответственно, эта глина начнет быстро набухать при снятии с нее только $\sim 30\%$ внешней нагрузки, которой глина была равновесно уплотнена.

Таким образом, величина осмотической связности в природных водонасыщенных глинах может колебаться в пределах от $2P_t$ до P_t в зависимости от того, как далеко зашел процесс ее консолидации под внешней нагрузкой.

Разделение процесса набухания глин на две стадии (быстро-го и медленного) и установление условий их проявления в зависимости от величины разгрузки равновесно уплотненной глины позволяет нам сделать вывод о том, что быстрая стадия набухания водонасыщенной равновесно уплотненной глины может произойти и без разгрузки глины, если в системе вследствие изменения гидрохимического режима возникает дополнительное расклинивающее усилие $\Delta P_{раскл}$, величина которого будет лежать в пределах от $2P_t$ до P_t (соответственно — после завершения первой или второй стадии консолидации глины под уплотняющей нагрузкой). Это может произойти, например, при появлении в Ca—Mg-глинах определенного количества электролита, содержащего ионы натрия.

§ 4. Гидрофильтрность глинистых пород

Относительно понятия «гидрофильтрность глин» пока не существует единого мнения. Это объясняется слабой изученностью природы процессов гидратации глинистых минералов, а также физико-химического равновесия в системе глина — вода — ионы с учетом формирования свойств глин.

Некоторые исследователи полагают, что наиболее объективным критерием в оценке гидрофильтрности глинистых минералов и глин является величина их теплоты смачивания. Другие исследователи считают, что гидрофильтрность глинистых пород характеризуется способностью глин связывать воду в системе глина — вода — ионы при наличии воды как жидкой фазы. В. А. Приклонский [164] предложил для этого соответствующий показатель — «показатель гидрофильтрности глинистой фракции», под которым понимается отношение верхнего предела пластичности глинистого грунта к содержанию глинистой фракции. И, наконец, в последнее время появились работы, в которых авторы пытаются найти компромисс между указанными выше двумя направлениями. В частности, Р. И. Злочевская [82], говоря о гидрофильтрности глин, подразделяет ее на «гидрофильтрность поверхности глин» и «гидрофильтрность глин в целом». Она полагает, что гидрофильтрные свойства поверхности частиц глин, характеризуемые теплотой смачи-

вания, зависят в первую очередь от наиболее активных центров поверхности — обменных катионов. Чем больше «плотность поверхностного заряда» этих ионов и степень их гидратированности «ближнего» порядка, тем выше гидрофильность поверхности глин. Гидрофильность же глин в целом, согласно Р. И. Злочевской, обусловливается помимо связывания воды обменными катионами наличием капиллярно-конденсированной влаги, способствующей активизации процессов поверхностной диссоциации глин и образованию осмотически связанной воды. Однако все указанные выше понятия «гидрофильности глины» и способы количественной ее оценки недостаточны для познания роли гидратации глин в формировании их свойств, т. е. в решении основной задачи грунтоведения и инженерной геологии.

Для относительной оценки гидрофильности глин в различных отраслях практического их использования, например в химической промышленности, в металлургии, в бумажной и пищевой промышленности, а также в почвоведении и грунтоведении, использовались различные методы оценки гидрофильности глины. Однако они характеризуют в большей мере величину ее удельной поверхности и энергию взаимодействия активных центров поверхности глинистых минералов с молекулами воды, а не водоудерживающую способность глинистой породы в конкретных условиях внешней среды (давление, гидрохимический режим и т. д.). Иными словами, в основном изучался и оценивался процесс прочного (химического) связывания воды глинистыми минералами. Процесс же рыхлого, т. е. осмотического, связывания воды у поверхности глинистых частиц оставался часто вне поля зрения исследователей. Даже нашедшие широкое распространение в различных отраслях изучения и использования глин такие методы определения относительной гидрофильности глин, как константы Аттерберга [229], не могут характеризовать абсолютную водоудерживающую способность глин в естественных условиях их залегания.

После проведенного нами изучения природы и свойств так называемой рыхло связанный воды глин мы склонны понимать под гидрофильностью глины как естественной породы ее способность удерживать у своей поверхности, т. е. между глинистыми частицами, водные прослойки определенной толщины, характеризующие в целом равновесное содержание в глине жидкой фазы. Эта способность обусловливается всем сложным балансом действующих в глинистой системе сил (молекулярного притяжения, ионно-электростатического отталкивания, внешней нагрузки, включающей действие гравитационных сил, пластового давления и др.). В связи с изложенным выше в качестве основного параметра, характеризующего гидрофильность водонасыщенных глинистых пород, можно считать величину расклинивающего давления ($P_{\text{раскл}}$), как результатирующую всего баланса действующих в этой системе сил. Действительно, любое изменение в балансе действующих в глине сил (изменение ли ионно-электростатической составляю-

щей вследствие изменения гидрохимического режима, силы ли внешнего воздействия на глину и в том числе изменения пластового давления) должно отразиться на изменении расклинивающего давления тонких жидких слоев между глинистыми частицами, а также на установлении нового равновесного влагосодержания в глине в соответствии с основным уравнением равновесия в водонасыщенной глинистой системе: $P_{\text{вн}} - P_{\text{раскл}} = 0$. Очевидно, для каждой водонасыщенной глинистой породы любой величине расклинивающего давления в равновесном состоянии будет соответствовать совершенно определенное влагосодержание. Поэтому в инженерной геологии, имеющей дело с глинистыми породами в условиях естественного их залегания и ставящей одной из своих задач прогнозирование изменения их свойств под воздействием различных факторов, возникающих и изменяющихся в процессе строительства различных сооружений, указанный выше подход к оценке гидрофильтрности глин является наиболее объективным и отвечающим требованиям, предъявляемым строительством на глинистых грунтах, особенно в условиях изменяющегося гидрохимического режима.

§ 5. К определению понятия «рыхло связанная» вода глин

Все изложенное в главах IV и V касалось свойств и состояния жидкой воды, находящейся в тонких ее слоях между глинистыми частицами под воздействием поверхностных сил на границе раздела фаз, а также физико-химического равновесия между водой в этих тонких слоях и водой в объеме в условиях приложения к глинистой системе внешней нагрузки. Во всех этих случаях мы говорили о так называемой рыхло связанной глиной воде.

Термин «рыхло связанная вода» был введен А. В. Думанским и прочно укоренился в отечественном грунтоведении и почвоведении. Поэтому в данной работе мы придерживаемся общепринятой у нас терминологии в классификации связанной воды. В настоящее время накопилось много экспериментальных фактов, свидетельствующих о чрезвычайно большом дальнодействии поверхностных сил в различных дисперсных и высокопористых системах, приводящих к заметным искажениям обычной структуры воды в объеме. Так, например, согласно обобщенным А. М. Блохом данным [16], в глинистых породах не может существовать воды, в той или иной степени не подвергшейся воздействию поверхностных сил на границе раздела фаз и более или менее не изменившей вследствие этого свою структуру и свойства. Он полагает, что вода со структурой, характерной для воды в объеме, может существовать в глинах лишь в полостях, размеры которых превышают $\sim 3 \mu$. Более подробно об изменении свойств воды в дисперсных системах и капиллярах под воздействием поверхностных сил мы говорили в главе IV. Согласно нашим исследованиям, изложенным выше, толщина водных прослоек в различных глинах

в условиях уплотнения их нагрузками от 0,2 до 32 кгс/см² колеблется в пределах 120—8 Å. Поэтому естественно, что вода в этих глинах находится под большим воздействием силового поля твердой фазы и обладает измененной структурой по сравнению с водой в объеме. Вследствие этого, говоря о рыхло связанный воде, мы полагаем в общегеологическом масштабе, что под этой категорией воды в глинистых породах можно было бы понимать физически связанную воду, испытывающую влияние поверхностных сил вмещающих пород. Такое определение физически связанной воды в дисперсных и пористых телах дал А. Б. Блох [16]. Это определение можно считать, в общем, довольно удачным, так как оно сглаживает некоторые противоречия, имеющиеся в общепринятых классификациях воды в почвах и грунтах. Так, например, выделяемую здесь категорию капиллярной воды обычно относят к свободной воде, хотя из работ Б. В. Дерягина, Н. В. Чураева, С. В. Нерпина, Н. Ф. Бондаренко и др. известно, что в тонких капиллярах структура и свойства воды значительно изменены под воздействием поверхностных сил, и поэтому считать воду в капиллярах «свободной», конечно, нельзя. Однако, с другой стороны, такое широкое и не совсем определенное понятие рыхло связанный воды, которое предлагает А. М. Блох, недостаточно для изучения процессов, происходящих в глинах, обладающих коагуляционной структурой. Мы считаем поэтому, что понятие «рыхло связанный вода» не может быть единым и общепризнанным для характеристики воды в различных дисперсных и пористых телах, так как оно не отражает природы явления. Но поскольку этот термин прочно вошел в геологическую литературу, можно вложить в него вполне определенный смысл применительно к характеристике глинистых систем коагуляционной структуры, т. е. структуры, исключающей наличие жесткого каркаса, в которой все контакты между частицами глины представлены жидкими прослойками большей или меньшей толщины, определяющейся общим балансом действующих в данной системе сил. При этом условии под рыхло связанный водой в коагуляционной структуре водонасыщенных глинистых пород, находящихся под воздействием внешней нагрузки, можно понимать физико-химически связанный глинистыми минералами воду. Содержание в глине этой воды, находящейся под воздействием поверхностных сил и имеющей вследствие этого измененную структуру, определяется величиной расклинивающего давления жидких слоев между частицами, а также величинами емкости катионного обмена и степени поверхностной диссоциации глинистых минералов. Слой рыхло связанный воды у поверхности глинистых минералов толщиной примерно 30 Å представляет собой граничную фазу воды и обладает резко отличной структурой и свойствами (повышенная вязкость, предельное напряжение сдвига, пониженная растворяющая способность, отсутствие тепловых аномалий расширения и т. д.). Условная верхняя граница слоя рыхло связанный воды проявляется в состоянии гли-

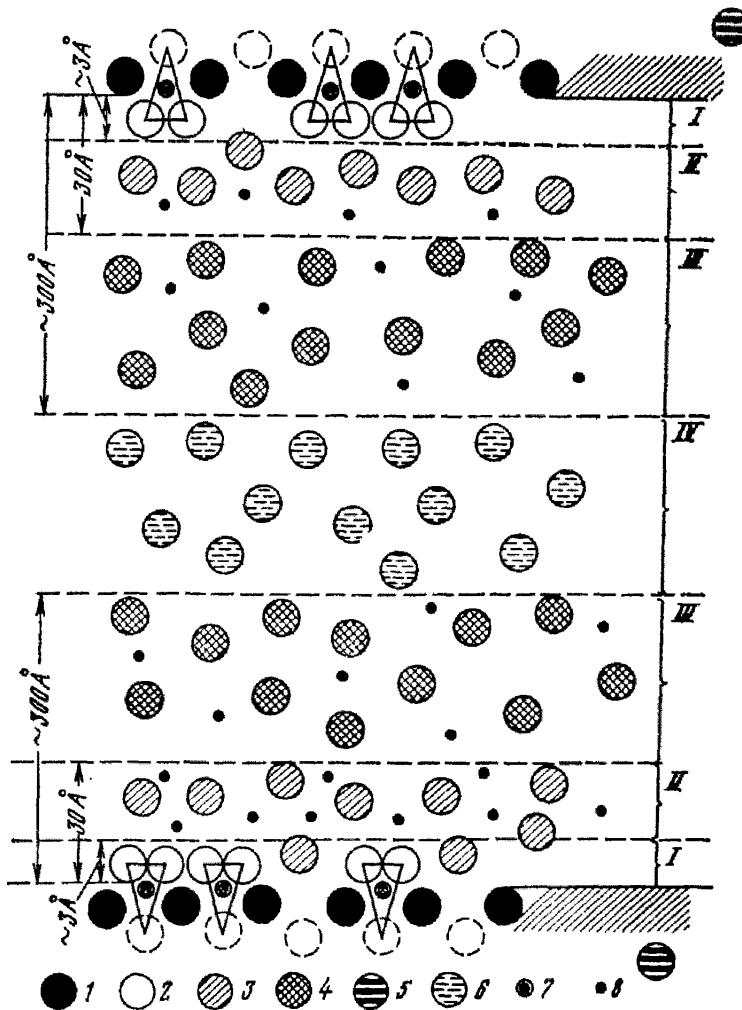


Рис. 42. Схема распределения воды между частицами Na-монтмориллонитовой глины в водной суспензии:

I — прочно связанная вода; II — рыхло связанный вода упорядоченной структуры с существенно измененными свойствами (границчная фаза); III — рыхло связанный вода с малоизмененными свойствами; IV — свободная вода

1 — кислород поверхностного слоя кремниево-кислородных тетраэдров базисов; 2 — молекулы прочно связанной воды; 3 — рыхло связанный вода, ассоциированная под воздействием поверхностных сил; 4 — рыхло связанный вода обычной структуры; 5 — молекулы воды, прочно связанный на сколах кристаллов; 6 — свободная вода; 7 — обменный Na^+ в пределах прочно связанной воды; 8 — обменный Na^+ в рыхло связанный воде

нистой водной суспензии, когда энергия взаимодействия соседних частиц становится меньше энергии теплового броуновского движения. Для Na-монтмориллонитовой глины максимальная толщина условного слоя рыхло связанный воды составляет $\sim 300 \text{ \AA}$. Строгое разграничение рыхло связанный и свободной воды в глинистых суспензиях пока установить невозможно вследствие очень большого дальнодействия поверхностных сил и недостатка экспериментального материала по структуре и свойствам связанный воды. Если сравнить предложенное выше определение рыхло связанный воды глин с определением, принятым в настоящее время в грунтоведении [193], то между ними нет противоречий. Первое определение лишь конкретизирует природу этой категории связанный воды глин. По мнению Е. М. Сергеева [193], рыхло связанный вода подразделяется на две категории: 1) вторично ориентированную воду полислоев и 2) осмотическую воду. В предложенной нами характеристике рыхло связанный воды глин также выделяются две категории: 1) вода граничной фазы с резко измененными структурой и свойствами и 2) вода с мало измененными свойствами, в формировании которой основным фактором является поверхностная диссоциация глинистых минералов и обусловленное этим процессом осмотическое удерживание воды у поверхности. Е. М. Сергеев считает, что категория «ориентированной воды полислоев» имеет не осмотическую природу. Согласно же нашим представлениям и ту, и другую категорию рыхло связанный воды можно считать осмотически связанными. Как уже было отмечено выше в главе IV, энергетическим источником формирования этих категорий связанный воды является разность химических потенциалов воды в слоях между частицами и воды в объеме. Однако в первой категории рыхло связанный воды (граничная фаза воды) основной причиной пониженного значения химического потенциала воды в очень тонком ее слое (μ) является ее особая агрегатная структура, а фактор ионной атмосферы у поверхности частиц является еще очень слабо выраженным и не определяющим отличие μ от μ_0 .

Во второй категории рыхло связанный воды основным фактором, определяющим отличие μ от μ_0 , является существование ионной атмосферы у поверхности частиц.

На рис. 42 приводится обобщающая схема распределения воды между глинистыми частицами на примере Na-монтмориллонитовой глинистой суспензии с указанием толщины слоев различных категорий воды. Для других катионзамещенных глин максимальная толщина слоя рыхло связанный воды значительно меньше. Как показано в табл. 4, 5 и на рис. 19, она обусловливается величиной активной концентрации обменных катионов (A_k), пропорциональной емкости обмена и степени поверхностной диссоциации глинистых минералов ($A_k = \alpha E$). Толщина слоя граничной фазы в пределах рыхло связанный воды зависит от ряда факторов (электролиты, температура и т. д.).

ВЫВОДЫ

1. Показаны недостатки механической модели водонасыщенной глины Терцаги — Герсеванова, не позволяющей исследовать и прогнозировать сжатие и набухание водонасыщенных глин под сооружением в условиях сложного гидрохимического режима. Отмечено, что эта модель глины не отражает истинное физико-химическое равновесие в глинистой системе между жидкостью в тонких слоях и жидкостью в объеме.

2. Разработана упрощенная физико-химическая (осмотическая) модель водонасыщенной глины, находящейся под воздействием внешней нагрузки в условиях изменяющегося гидрохимического режима. С помощью этой модели изучены вопросы формирования переуплотненных и недоуплотненных глин, т. е. причины отклонения уплотнения водонасыщенных глин от нормального гравитационного уплотнения, а также вопрос о природе порового давления в уплотняемых водонасыщенных глинах.

3. С помощью уравнения равновесного состояния глины, характеризующего временное релаксирующее состояние водонасыщенной глины под внешней нагрузкой ($P_{\text{вн}} - P_{\text{раскл}} + P_t = 0$), исследованы вопросы о природе двухстадийных процессов консолидации и набухания глины, а также гистерезиса компрессии — декомпрессии водонасыщенных глин.

4. Введено и обосновано понятие об осмотической связности глинистых пород.

5. В основу характеристики гидрофильтрости глинистых пород положены физико-химические закономерности так называемого рыхлого связывания воды, а не прочного (химического), поскольку последнее не характеризует общего баланса сил, действующих в конкретной глинистой породе под воздействием внешних факторов (внешнее давление, гидрохимический режим и др.). В качестве основного параметра, характеризующего водоудерживающую способность конкретной водонасыщенной глинистой породы, предложена величина расклинивающего давления как результирующая всего баланса действующих в глинистой системе сил.

6. Вся рыхло связанныя вода в глинистой системе имеет единый энергетический источник своего формирования: разность химических потенциалов воды в тонких слоях между глинистыми частицами и в объеме. Вся вода в глинистых породах относится к категории связанной ввиду значительного дальнодействия поверхностных сил и очень малой толщины водных прослоек между частицами, измеряемой обычно десятками или реже одной-двумя сотнями ангстрем.

7. Дано определение понятия рыхло связанной воды в водонасыщенных глинистых породах коагуляционной структуры, уточняющее и углубляющее общепринятое в грунтоведении представление об этой категории связанной воды в глинах.

Часть II

РОЛЬ ВОДЫ В ФОРМИРОВАНИИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ГЛИНИСТЫХ ПОРОД

Глава VI

АГРЕГАЦИЯ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ И ЕЕ ЗНАЧЕНИЕ В ФОРМИРОВАНИИ СТРУКТУРЫ И ИНЖЕНЕРНО-ГЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГЛИНИСТЫХ ПОРОД

§ 1. Теоретические предпосылки к исследованию

Формирование глинистой породы представляет собой очень сложный комплекс физико-химических и физико-механических процессов, начинающихся с момента седиментации в глинистой водной суспензии под влиянием различных факторов (старение суспензии, коагуляция в присутствии электролитов и т. д.) и продолжающихся далее при дегидратации и уплотнении осадка под давлением вышележащих слоев. Ввиду этого процесс формирования (а также и разрушения) структуры глинистых пород должен изучаться в едином направлении на базе изучения природы процессов структурообразования в суспензиях, коагулятах и уплотняющихся пастах. В основе всех этих процессов лежат закономерности гидратации глинистых минералов.

Вопросами структурообразования в глинистых породах занимались в основном с позиций физико-химической механики дисперсных систем [40—42, 44, 143], поскольку кристаллохимия глинистых минералов и, в частности, кристаллохимия их поверхности были еще слабо изучены. Исключение составляют работы И. В. Попова [160, 162, 163], подошедшего к изучению этого вопроса с позиций конкретных кристаллических структур глинистых минералов. Особое внимание он уделял изучению характера (природы, механизма, условий) взаимодействия глинистых частиц между собой в среде формирования породы, приводящего к образованию ее структуры и текстуры. Интересные соображения о природе структурообразования глин, основанные на колloidно-химических представлениях, были высказаны в работах Т. Лемба [252], Г. Розенквиста [321] и др. Совершенно новое направление в исследовании формирования агрегатной структуры глин представляют работы Ю. Б. Осипова [157] по изучению процессов в глинистых суспензиях и пастах в магнитном поле.

История исследования структуры рыхлых и, в частности, глинистых пород подробно изложена в монографии А. К. Ларионова [125].

Методы изучения почвенных структур развивались в направлении изучения плодородия почв. Поэтому они имели агрономический уклон и предполагали в качестве основного звена структурообразования наличие органических компонентов. В большинстве случаев эти методы или включали физико-химическую и чисто химическую препаратию почвенных макроагрегатов, например, метод дробной пептизации А. Ф. Тюлина [204] и метод дробной пропарации макроагрегатов И. Н. Антипова-Каратеева [10, 91], или предполагали испытание макроагрегатов на водопрочность и размывание водой — метод Н. А. Качинского [90] и Н. И. Савинова [183]. Как справедливо отмечает И. В. Попов [160], «своеобразие вопросов инженерно-геологической обстановки работы грунтов не позволяет ограничиться непосредственным заимствованием из почвоведения методики оценки почвенных структур и применять ее при оценке устойчивости структур в грунтах». В вопросе о понятии «структура грунта» и в частности «структура глины», до последнего времени не было достаточной четкости в определении. На ранних этапах развития грунтоведения в это понятие вкладывался в основном петрографический смысл. Однако постепенно (работы М. М. Филатова, И. В. Попова, В. А. Приклонского, Е. М. Сергеева, А. К. Ларионова, Ц. М. Райтбурд, А. Я. Туровской и др.) в грунтоведении сложились определенные представления о структуре грунтов, обусловленные специфичностью объекта исследования. В понятие «структура грунта» был введен такой признак, как «структурные связи».

В последнее время в грунтоведении сложилось четкое представление о понятии «структура грунта» благодаря работам Е. М. Сергеева, И. В. Попова, Г. Г. Ильинской, В. С. Шибаковой, Ц. М. Райтбурд, А. М. Царевой, А. К. Ларионова и М. Н. Гольдштейна.

Обобщая все последние исследования в этой области, Е. М. Сергеев [193] предложил следующие определения понятий «структура» и «текстура» грунтов. «Под структурой грунта следует понимать размер, форму, характер поверхности, количественное соотношение слагающих его элементов (отдельных частиц, агрегатов, цемента) и характер взаимосвязи их друг с другом, а под текстурой — пространственное расположение слагающих элементов грунта (независимо от их размера)». И далее: «Помимо общих понятий структуры и текстуры в инженерной геологии применительно к глинистым и лёссовым грунтам употребляется понятие макро-, мезо- и микроструктуры и макро-, мезо- и микротекстуры. Введение этих понятий объясняется тем, что в тонкодисперсных грунтах отдельные частицы, являющиеся первичными структурными элементами, образуют под влиянием процессов агрегации элементы второго порядка — микроагрегаты, а последние в свою очередь могут образовывать структурные элементы еще более высокого порядка».

Мы полагаем, что приведенные выше определения понятий «структура» и «текстура» грунта достаточно полно отражают специфику строения глинистых пород. Поэтому задачей дальнейших исследований в области познания закономерностей формирования глинистых структур является изучение природы этих процессов в глинистых системах на различных этапах их образования с привлечением новых методов исследования.

В последнее время в исследовании структуры глин все шире стал применяться рентгенографический метод исследований [159, 167]. Применение этого метода позволило количественно оценивать пространственное расположение составляющих глину элементарных частиц, т. е. монокристаллов минералов. Несомненно, внедрение рентгеновского анализа для познания структуры глин является весьма прогрессивным направлением. Однако ни петрографический, ни рентгеновский методы исследования структуры глины не могут решить вопрос о природе структурообразования глинистых пород, поскольку в основе его лежат физико-химические процессы, происходящие на границе фаз в системе глина — вода — ионы, получившие обоснование в работах Б. В. Дерягина с позиции развиваемой им теории устойчивости лиофобных коллоидов.

П. А. Ребиндер [174], обобщив опыт коллоидной химии в области исследования золе- и гелеобразования, тиксотропии и коагуляционного структурообразования, показал, что в учении о природе связности грунтов излишне большое внимание уделялось образованию капиллярных менисков, характерному для трехфазной системы, с вызываемым этими менисками капиллярным давлением. П. А. Ребиндер считает, что наиболее общим видом структур глинистых осадков, а впоследствии и глинистых пород являются пространственные сетки коагуляционных структур. Отмечая этот наиболее характерный для глин коагуляционный тип структуры, П. А. Ребиндер [174] пишет: «Особенности коагуляционных структур — их способность к обратимому восстановлению после механического разрушения связей, т. е. к тиксотропному упрочнению; их сравнительно низкая прочность и ярко выраженные пластично-вязкие свойства (ползучесть, структурная текучесть) вызваны тем, что частицы связаны вандерваальсовыми силами через тонкие остаточные прослойки жидкой (водной) среды. Эти прослойки, с одной стороны, значительно понижают прочность сцепления, с другой — обеспечивают возможность восстановления контактов в результате благоприятных соударений в броуновском движении по участкам, в которых прослойки водной среды наиболее легко утончаются, по наименее гидратированным местам, а также по углам и ребрам».

Второй тип структур, согласно П. А. Ребиндеру, представляют конденсационные структуры, т. е. структуры, необратимо разрушающиеся при механических воздействиях. «Они образуются, — пишет П. А. Ребиндер, — в результате действия наибольших воз-

можных сил сцепления и соответствуют наибольшей энергии связи. К ним относятся прежде всего структуры, образуемые действием химических сил главных валентностей».

«Конденсационными структурами являются также структуры, образующиеся при непосредственном сближении частиц твердой фазы, например, при постепенном испарении воды из коагуляционной структуры или при выкристаллизовывании твердой фазы в результате прямого срастания кристалликов в поликристаллический агрегат» [174].

Высказанные выше основные положения П. А. Ребиндера о коагуляционных и конденсационных структурах дисперсных тел были развиты И. М. Горьковой [43, 44, 56] для глинистых пород. В пределах коагуляционных структур глинистых пород ею было выделено несколько типов структурных связей: стабилизационные, коагуляционные, пластифицированно-коагуляционные (и частично конденсационные). Кроме того, были выделены как широко распространенные в природе смешанные коагуляционно-конденсационные структурные связи.

В данной работе мы поставили перед собой задачу осветить вопросы: 1) исследования процессов агрегации глинистых минералов в водных суспензиях и формирования коагуляционной структуры глины; 2) изучения свойств глин в зависимости от их агрегатного состояния и, в частности, зависимости сжимаемости и пластично-вязких свойств водонасыщенных глин коагуляционной структуры от их дисперсности, агрегатного состояния и минералогического состава.

§ 2. Изучение агрегации катионзамещенных глинистых минералов в водных суспензиях в присутствии электролитов

Для объяснения влияния электролитов на устойчивость золей были выдвинуты физические и химические теории [53, 71, 107, 206 и др.].

Большая свободная энергия поверхности раздела является, как известно, причиной неустойчивости всех лиофобных коллоидных систем. В состоянии коагуляции частицы притягивают друг друга, а в устойчивом состоянии между ними возникает отталкивание. Исследованием природы сил притяжения и отталкивания коллоидных частиц занимались многие исследователи. Однако приоритет в исследовании природы сил отталкивания, т. е. выявлении основной причины устойчивости коллоидных частиц, принадлежит Б. В. Дерягину [52, 53 и др.]. Первая строго обоснованная теория взаимодействия коллоидных частиц была развита Б. В. Дерягиным и Л. Д. Ландау (1937—1941 гг.). Ими было показано, что перевес вандерваальсовых сил притяжения между коллоидными частицами над силами отталкивания ионных слоев, сопровождающейся исчезновением энергетического барьера между частицами, приводит к их слипанию и коагуляции. Согласно Б. В. Дерягину

[59], «...центральным вопросом устойчивости коллоидных систем — основной проблемы коллоидного состояния вещества — является изучение сил взаимодействия, в первую очередь отталкивания, развивающихся при сближении коллоидных частиц». Им впервые была поставлена задача изучения сил взаимодействия поверхностей, которые могут появляться при утоньшении разделяющей их жидкой прослойки. Прямыми опытами было обнаружено существ-

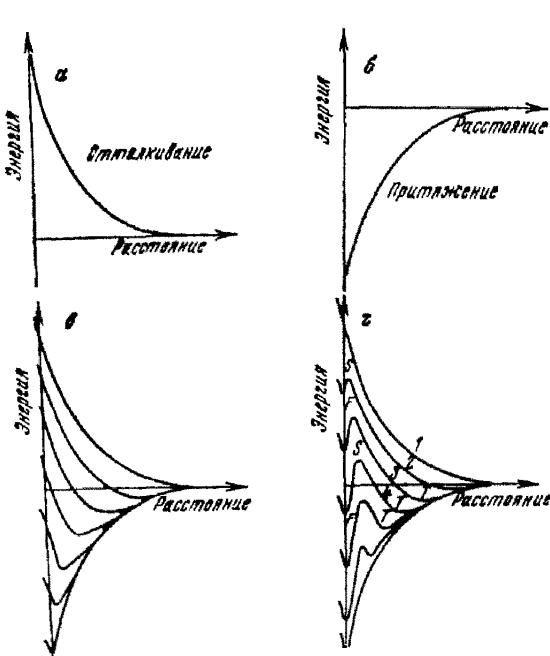


Рис. 43. Схемы потенциальных кривых, представляющих зависимость энергии взаимодействия между коллоидными частицами от расстояния их друг от друга
(По Г. Р. Кройту, 1955)



Рис. 44. Схематическое изображение потенциальной кривой, характеризующее случаи, когда силы притяжения преобладают на малых (минимум F) и больших (минимум M) расстояниях, а на средних — преобладают силы отталкивания (максимум S)

вование расклинивающего давления или сил отталкивания, являющихся функцией толщины прослойки. Это отличает данный эффект от сил пассивного сопротивления утоньшению этой прослойки, зависящих от ее вязкости или предельного напряжения сдвига.

Гамакер предложил очень удобный метод для изучения взаимодействия между частицами золя и, следовательно, для характеристики его устойчивости. Этот метод состоит в вычерчивании потенциальных кривых, представляющих потенциальную энергию как функцию расстояния между двумя коллоидными частицами. На рис. 43 показана схема построения потенциальных кривых, представляющих зависимость энергии взаимодействия между коллоидными частицами от расстояния их друг от друга. Отталкивание представлено кривой, изображенной на рис. 43, а, притяжение — кривой на рис. 43, б. Комбинация обеих кривых может привести к различным по виду кривым, примеры которых даны на рис. 43, в и 43, г. Из рис. 43 видно, что для устойчивости золя не-

обходимо, чтобы потенциальные кривые имели максимально достаточную высоту (например, на рис. 43, г кривые 1, 2, 3, 4).

Известно, что силы притяжения преобладают на малых и на очень больших расстояниях. На промежуточных расстояниях могут преобладать силы отталкивания. Схематично это показано на рис. 44. Однако будет ли отталкивание преобладать в действительности — зависит от фактических численных значений констант, определяющих силы притяжения и отталкивания.

Основные закономерности устойчивости лиофобных систем были выведены путем рассмотрения взаимодействия плоских пластин. Поэтому они, естественно, могут быть применены и к глинистым системам.

Взаимодействие параллельных пластин определяется большим числом переменных, из которых наиболее важны концентрация и валентность ионов электролита, а также потенциал поверхности [107, 195, 206]. Об устойчивости гидрофобных коллоидов судят обычно по скорости их коагуляции, различая так называемые быструю и медленную коагуляцию [107]. Первая полностью определяется броуновским движением; медленная же коагуляция рассматривается как следствие уменьшения числа столкновений частиц, обусловленного остаточными энергетическими барьерами. В связи с различным проявлением баланса сил притяжения и отталкивания между частицами различают также ближнюю и дальнююю коагуляцию. Ближняя коагуляция осуществляется при малых расстояниях между частицами за счет первого минимума потенциальной кривой (F , см. рис. 44). Дальняя коагуляция становится возможной в тех случаях, когда в балансе сил притяжения и отталкивания между частицами на большом расстоянии преобладают силы притяжения (минимум M , см. рис. 44). Для проявления этого минимума на относительно больших расстояниях между частицами необходимо определенное соотношение между параметрами, от которых зависят силы притяжения и отталкивания. Это так называемая дальняя коагуляция, которая отличается от коагуляции, возникшей за счет первичного минимума на потенциальной кривой, своей полной обратимостью из-за отсутствия потенциального барьера и большого расстояния между частицами. Было замечено [72, 107], что, если максимум S (см. рис. 44) достаточно велик (т. е. преобладают силы отталкивания) для того, чтобы предотвратить нормальную коагуляцию, то для коллоидных частиц обычного размера ($<10^{-6}$ см) минимум M никогда не будет достаточно глубоким. Поэтому для таких золей этот минимум не будет сказываться на их устойчивости. Однако в случае частиц большего размера (грубые суспензии) или частиц, имеющих большие размеры только в одном или в двух направлениях (палочки или пластинки), наблюдается значительное влияние минимума M (см. рис. 44). При наличии суспензий мы имеем как раз такой случай. Поэтому здесь нужно ожидать эффект так называемой дальней коагуляции, т. е. преобладания сил притяжения между частицами

на больших расстояниях. Очевидно, минимум M (см. рис. 44) может быть достаточно глубоким при такой концентрации электролита в суспензии, при которой барьер S еще слишком высок, чтобы могла произойти нормальная ближняя коагуляция. За счет дальней коагуляции в глинистых суспензиях осуществляется их желатинование, или застудневание, при добавлении электролита в количестве, недостаточном для нормальной, т. е. ближней коагуляции. В этом случае неполностью разреженные глинистые частицы взаимно сцепляются в нескольких местах (и по базисам, и по ребрам), отталкивая друг друга основной (т. е. базальной) частью своей поверхности, и образуют таким образом сетку, которая иммобилизует интермицеллярную жидкость.

И. Е. Ефремов и С. В. Нерпин [72] впервые отметили возможность слипания коллоидных частиц при сохранении между ними сравнительно толстых жидких прослоек. Развивая кинетическую теорию желатинования и вопрос о механизме фиксации коллоидных частиц на дальних расстояниях (образование квазикристаллической решетки), они отмечают, что в определенных условиях имеется сходство между потенциальной кривой взаимодействия молекул и потенциальной кривой взаимодействия коллоидных частиц. Это позволило им провести аналогию между переходом тел молекулярного строения из жидкого в твердое состояние и некоторыми случаями перехода коллоидной системы их золя в гель. В последнем случае взамен сил притяжения и отталкивания между отдельными молекулами выступают силы молекулярного притяжения и ионно-электростатического отталкивания между коллоидными частицами. Фиксация при этом частиц определяется наличием потенциальных ям, глубина которых должна находиться с учетом коллективного взаимодействия частиц. При этом следует учесть, что на условия фиксации частиц существенное влияние оказывают их форма и размеры. При уменьшении толщины частиц (например, от 20 до 5 мк) глубина потенциальной ямы увеличивается примерно в три раза, и, следовательно, фиксация частиц малой толщины будет более жесткой, а старение системы более медленным, чем при частицах большей толщины.

Эти выводы представляют большой интерес для исследования глинистых коллоидных систем, частицы которых обладают пластинчатой формой, а толщина пластинок определяется степенью их агрогированности («анхикристаллы»).

И. Ф. Ефремов [71] считает, что представление о жестком скелете геля не объясняет целого ряда известных фактов. Им были высказаны соображения о том, что при желатинировании суспензий «...организация коллоидных частиц в упругую пространственную сетку обязана не случайному слипанию частиц, а осуществляется иным путем, при котором сохраняется или почти сохраняется их равномерное распределение, получающее упорядоченный характер. Отсюда неизбежно вытекает вывод, — пишет И. Ф. Ефремов, — что желатинование наступает в результате взаимодей-

ствия коллоидных частиц, распространяющегося на большие расстояния».

Из сказанного выше очевидно, что изучение природы и закономерностей агрегатообразования и текстурообразования в глинистых дисперсных системах является невозможным без учета теории устойчивости коллоидов и взаимодействия частиц в суспензиях.

Экспериментальное исследование. Исследование процессов агрегации глинистых минералов в водных суспензиях и формирования коагуляционной структуры глины проводилось с помощью разработанного нами метода раздельной регистрации изменения количества активных адсорбционных центров глинистых минералов на склонах и базисах кристаллов. Для этого был использован спектрофотометрический анализ в сочетании с окрашиванием водных глинистых суспензий органическим красителем метиленовым голубым (МГ) и колориметрический анализ, заключавшийся в титровании глинистых суспензий раствором МГ.

Сущность первого метода (спектрофотометрического) заключается в том, что на полученных спектральных кривых диффузного отражения света в глинистых суспензиях, окрашенных минимальными возрастающими дозами МГ, фиксировался момент появления максимума поглощения света (570 м μ). Это свидетельствовало о том, что закончился процесс связывания катионов МГ активными центрами сколов кристаллов и началась адсорбция на базисах глинистых минералов. Уменьшение количества активных центров на склонах глинистых минералов, происходящее в процессе коагуляции суспензии под воздействием различных факторов (электролиты, температура, время), улавливалось с помощью спектрофотометрического анализа по количеству МГ, пошедшего на нейтрализацию тех адсорбционных центров сколов, которые остались свободными, т. е. по разности количества этих центров (A_c) до и после коагуляции.

Второй метод заключался в титровании глинистых суспензий (подвергнутых воздействию электролитов и температуры) раствором метиленового голубого известной концентрации. При этом количественно определялись все доступные адсорбционные центры глинистых минералов, но поскольку количество центров на склонах ничтожно мало по сравнению с их количеством на базисах, то полученная величина сорбционной емкости принималась за количество адсорбционных центров базисов глинистых минералов (A_b). Этот метод имеет большое достоинство, так как с его помощью можно уловить переход от дальней коагуляции, т. е. от стадии желатинирования суспензии, к ближней необратимой коагуляции суспензии. Этот момент фиксируется по резкому снижению величины сорбционной емкости суспензии относительно МГ, так как в этот момент частицы сближаются между собой на такие малые расстояния, что доступ красителя к внутренним поверхностям агрегатов становится невозможным.

Первый этап исследования проводился на образцах глин монтмориллонитового типа (огланлинский бентонит, аскангер) и каолинит-гидрослюдистого типа (монотермит часовъярский) с естественным составом обменных катионов (Са — На-глины). Из глин готовилась водная суспензия путем длительного разминания пасты с дистиллированной водой. Далее отбиралась часть суспензии с размерами глинистых частиц менее 1 μ . Суспензии имели концентрацию от 1 до 2 %. Изучалась зависимость количества активных центров адсорбции глинистых минералов от температуры суспензии, времени с момента ее приготовления и концентрации электролитов.

На рис. 45 показана зависимость количества активных центров адсорбции монтмориллонита (фракция <1 μ бентонита огланлинского) по местам сколов кристаллов (A_c) и на базальных гранях (A_b) в состоянии 2 %-ной водной суспензии от температуры. Результаты спектрофотометрического анализа показали, что с увеличением температуры глинистой суспензии величина A_c уменьшается. С другой стороны, результаты адсорбционного анализа позволили установить, что с повышением температуры суспензии величина A_b не изменяется. Это свидетельствует о том, что в процессе соударения частиц в глинистой суспензии, количество которых возрастает с увеличением температуры, происходит образование ультрамикроагрегатов с кристаллами по наименее защищенным сольватными слоями участкам поверхности, каковыми являются углы, ребра и места сколов кристаллов.

На рис. 46 видно, что такой процесс ультрамикроагрегации при комнатной температуре (20° С) происходит значительно медленнее. Так, например, один и тот же эффект наблюдается в монтмориллонитовой суспензии (бентонит огланлинский) при нагревании ее в течение 3 ч при температуре 100° С, а также при 80 сут выдерживания суспензии при 20° С.

На рис. 47 показана зависимость количества активных центров адсорбции монтмориллонита A_c и A_b в состоянии 2 %-ной водной суспензии от концентрации в ней солей NaCl и CaCl_2 . Из приведенных на рис. 47 графиков видно, что с увеличением концентрации в суспензии NaCl до 2 %-ной количество активных адсорбционных центров A_b не изменяется, хотя визуально четко фиксируется процесс коагуляции. Количество же активных адсорбционных центров по местам сколов кристаллов (A_c) с ростом концентра-

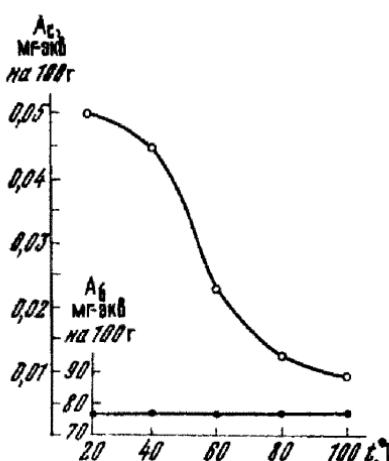


Рис. 46. Зависимость количества активных центров адсорбции бентонита огланлинского по местам сколов кристаллов (A_c) и на базальных гранях (A_b) от температуры в 2 %-ной водной суспензии

типов взаимных контактов сольватными слоями участкам поверхности, каковыми являются углы, ребра и места сколов кристаллов. Из рис. 46 видно, что такой процесс ультрамикроагрегации при комнатной температуре (20° С) происходит значительно медленнее. Так, например, один и тот же эффект наблюдается в монтмориллонитовой суспензии (бентонит огланлинский) при нагревании ее в течение 3 ч при температуре 100° С, а также при 80 сут выдерживания суспензии при 20° С.

На рис. 47 показана зависимость количества активных центров адсорбции монтмориллонита A_c и A_b в состоянии 2 %-ной водной суспензии от концентрации в ней солей NaCl и CaCl_2 . Из приведенных на рис. 47 графиков видно, что с увеличением концентрации в суспензии NaCl до 2 %-ной количество активных адсорбционных центров A_b не изменяется, хотя визуально четко фиксируется процесс коагуляции. Количество же активных адсорбционных центров по местам сколов кристаллов (A_c) с ростом концентра-

ции NaCl резко уменьшается в пределах концентрации NaCl до 1 %. Это свидетельствует об образовании на первых этапах засоления супензии микроагрегатов с типом контактов между частицами по углам, ребрам и сколам кристаллов.

Полученные нами экспериментальные данные по исследованию агрегатообразования в глинистых супензиях с помощью двух новых методов хорошо согласуются с изложенными выше физическими представлениями об устойчивости и коагуляции лиофобных кол-

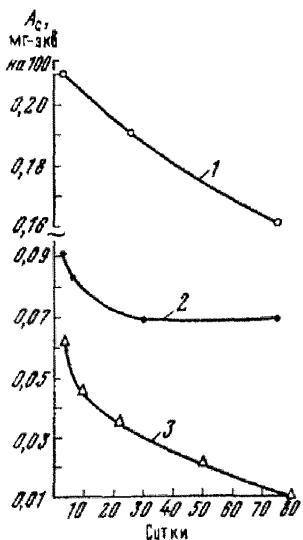
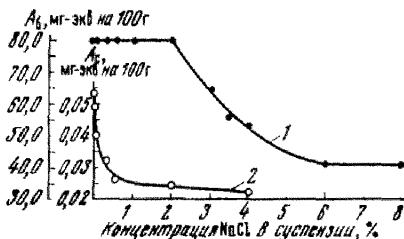


Рис. 46. Зависимость количества активных центров адсорбции глинистых минералов по местам сколов кристаллов (A_c) в водных супензиях (фр. $<1\mu$) при температуре 20° С от времени:

1 — аскангель (1,4%-ная супензия); 2 — монотермит чавоярский (2%-ная супензия); 3 — бентонит ограплинский (2%-ная супензия)

Рис. 47. Зависимость количества активных центров адсорбции на поверхности монтмориллонита (фр. $<1\mu$ ограплинского бентонита) в состоянии 1,7%-ной супензии от содержания в ней NaCl :

1 — на поверхности базисов кристаллов; 2 — на поверхности углов и сколов



лоидов. Как уже отмечалось выше, максимально диспергированные глинистые минералы в воде присутствуют в неустойчивом состоянии, даже находясь в Na -форме. Наблюдается быстрая коагуляция частиц (см. рис. 45, 46), обусловленная их слипанием по углам и местам сколов кристаллов. Это объясняется отсутствием потенциального барьера, препятствующего их слипанию при соударении частиц в броуновском движении. Механически максимально диспергированные в воде $\text{Ca}—\text{Mg}$ -глины в отличие от Na -глин обладают очень низкой поверхностной диссоциацией, что обусловливает, вероятно, или отсутствие потенциального барьера на потенциальных кривых, или очень малую его величину. Вследствие этого наряду с быстрой коагуляцией по местам сколов кристаллов в водной супензии даже при отсутствии электролитов происходит коагуляция, выражющаяся в слипании плоских частиц своими базальными гранями, т. е. образуются так называемые анхикристаллы [160] — плотные микроагрегаты частиц с контактами базис — базис. Для $\text{Ca}—\text{Mg}$ -монтмориллонитовых мине-

ралов межбазальные расстояния внутри этих микроагрегатов в водной среде равны 19 Å [133, 265].

Из рис. 47 видно, что для Na—Ca-монтмориллонитовой глины (огланлинский бентонит) при добавлении в суспензию NaCl вначале происходит коагуляция с образованием рыхлых микроагрегатов с контактами скол — скол (см. рис. 47, кривая 2). Она наблюдается при очень малой концентрации электролита. С повы-

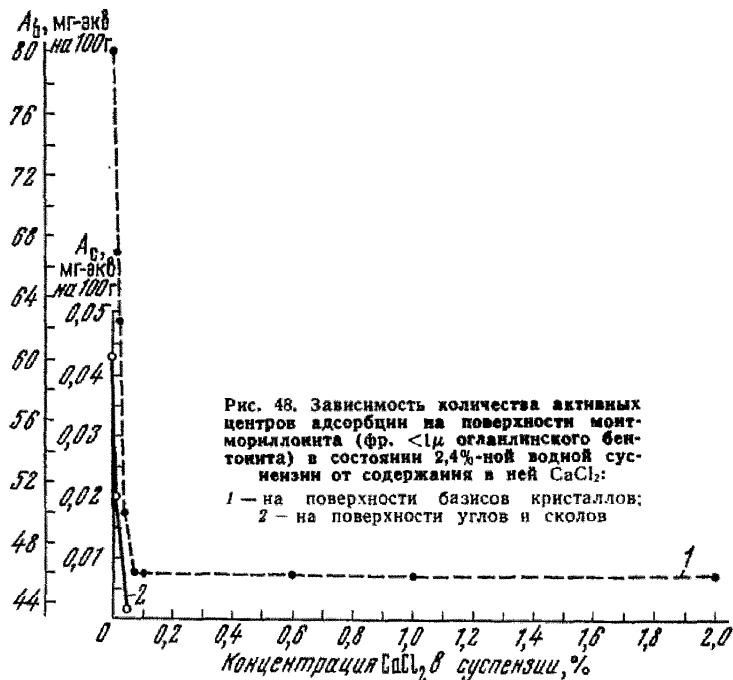


Рис. 48. Зависимость количества активных центров адсорбции на поверхности монтмориллонита (ф. <1μ огланлинского бентонита) в состоянии 2,4%-ной водной суспензии от содержания в ней CaCl_2 :

1 — на поверхности базисов кристаллов;
2 — на поверхности углов и сколов

шением концентрации NaCl начинается дальнняя коагуляция за счет второго минимума на потенциальной кривой. При этом концентрация электролита еще недостаточна для преодоления потенциального барьера. Судя по кривой 1 (см. рис. 47), этот барьер преодолевается при 2%-ной концентрации NaCl. Таким образом, при засолении суспензии до этого предела происходит дальнняя коагуляция, характеризующаяся большими расстояниями между базисами частиц. Поэтому вся поверхность базиса была доступна для органических катионов МГ. После преодоления потенциального барьера начиналась ближняя коагуляция, характеризующаяся резким уменьшением равновесного расстояния между слипающимися базисами в агрегатах. Вследствие этого часть базальной поверхности глинистых минералов становится недоступной для адсорбции катионов МГ. Как видно из рис. 48, такая же картина наблюдается и при засолении суспензии CaCl_2 . Однако потенциаль-

ный барьер преодолевается при значительно меньшей концентрации электролита. Таким образом, разработанные нами методы изучения микроагрегации глинистых минералов в суспензиях (спектрофотометрический и колориметрический) позволяют весьма тонко анализировать закономерности ближней и дальней коагуляции и агрегации глинистых минералов с позиций физической теории коагуляции, разработанной Б. В. Дерягиным, С. В. Нерпиным, И. Ф. Ефремовым, Х. Гамакером, Д. Овербеком и др. Ниже мы попытаемся проанализировать с этой позиции некоторые закономерности микроагрегации в суспензиях глинистых минералов в моноионной форме в присутствии электролитов NaCl и CaCl_2 .

Для исследования были взяты мономинеральные глины из известных месторождений: 1) монтмориллонитовая глина (аскангель); 2) каолинитовая глина (Просяновское месторождение); 3) гидрослюдисто-каолинитовая глина (монотермит часовъярский). Образцы глин были переведены в моноионное состояние. Были получены $\text{Na} - \text{K} - \text{Ca} - \text{Mg}$ -глины путем обработки их растворами соответствующих хлоридов. Избыток электролита удалялся декантацией и диализом. Полученные суспензии не высушивались, чтобы определить далее характер самопроизвольной микроагрегации глинистых минералов в состоянии суспензии в зависимости от природы обменных катионов и концентрации электролита в дисперсионной среде. Экспериментальные данные выражены графически и приводятся на рис. 49—53, где показана зависимость величин A_b (т. е. количества активных центров адсорбции на базисах кристаллов) и влажности максимального набухания (по Маттсону) — 2 от концентрации NaCl в Na -монтмориллонитовой суспензии

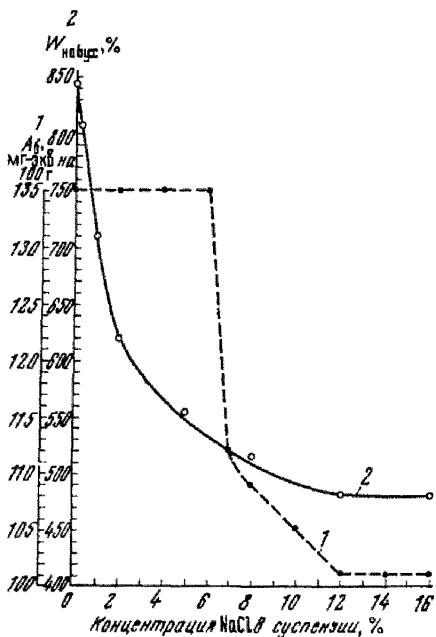


Рис. 49. Зависимость количества активных центров адсорбции на базисах кристаллов (A_b) — 1 и влажности максимального набухания (по Маттсону) — 2 от концентрации NaCl в Na -монтмориллонитовой суспензии

высушивались, чтобы определить далее характер самопроизвольной микроагрегации глинистых минералов в состоянии суспензии в зависимости от природы обменных катионов и концентрации электролита в дисперсионной среде. Экспериментальные данные выражены графически и приводятся на рис. 49—53, где показана зависимость величин A_b (т. е. количества активных центров адсорбции на базисах кристаллов) и влажности максимального набухания катионзамещенной монтмориллонитовой глины (аскангеля) в состоянии суспензии при содержании в ней различного количества NaCl и CaCl_2 . При рассмотрении графиков на рис. 49—53 можно сделать следующие выводы. Na -монтмориллонит в водной суспензии (не засоленной) находится в максимально пептизированном состоянии с максимально развитыми диффузными гидратно-ионными слоями (рис. 49). При засолении суспензии возрастающими дозами NaCl

на первых этапах (до концентрации NaCl 6% или ~ 1 н) потенциальный барьер еще не преодолен (если не считать близнюю коагуляцию по сколам кристаллов) и поэтому происходит дальняя коагуляция (желатинование) супензии, характеризующаяся большими расстояниями между частицами. Если концентрация NaCl в супензии превышает 6%, то этот барьер преодолевается и начинается близняя коагуляция с образованием плотных микротипов. При этом пространственная сетка геля разрушается.

И. А. Усковым [205] при исследовании влияния электролитов на структурно-механические свойства водной супензии аскангеля было замечено, что с ростом концентрации соли значение предельного напряжения сдвига супензии вначале возрастает, а затем, достигнув максимума, уменьшается. Можно полагать, что уменьшение прочности желатинированной супензии аскангеля связано с началом близней коагуляции супензии и преодолением потенциального барьера.

Если обратиться к данным К. Норриша [265], приведенным в табл. 6, то можно проследить, что при концентрации NaCl около

Таблица 6

Межплоскостное расстояние в монтмориллоните в зависимости от концентрации электролитов (по данным К. Норриша)

| Катионная форма монтмориллонита | Концентрация NaCl | | Концентрация CaCl_2 | | d_{001} , Å |
|---------------------------------|----------------------------|------|------------------------------|------|---------------|
| | нормальность, Н | % | нормальность, Н | % | |
| На-монтмориллонит | 4 | 23,4 | — | — | 15,4 |
| | 1 | 5,8 | — | — | 18,0 |
| | 0,5 | 2,9 | — | — | 18,9 |
| | 0,31 | 1,8 | — | — | 40,0 |
| Са-монтмориллонит | — | — | 8 | 44 | 15,3 |
| | — | — | 2 | 11 | 18,7 |
| | — | — | 0,2 | 1,1 | 19,0 |
| | — | — | Вода | Вода | 19,0 |

6% межплоскостное расстояние (d_{001}) в На-монтмориллоните равно 18 Å. Учитывая, что толщина элементарного пакета дегидратированного монтмориллонита равна $\sim 9,6$ Å и, кроме того, $\sim 5,4$ Å приходится на прочно связанную воду, можно полагать, что толщина жидкого гидратного слоя между базисами На-монтмориллонита в микроагрегатах-анхирокристаллах в 6%-ном растворе NaCl составляет ~ 3 Å. Понятно, что при данной концентрации NaCl в супензии На-монтмориллонита резко сокращается адсорбция метиленового голубого, который теперь не может проникать внутрь микроагрегатов.

При концентрациях NaCl в суспензии больше 6%, согласно данным К. Норриша, величина d_{001} приближается к 15,4 Å, что свидетельствует о полном отсутствии гидратно-ионных диффузных слоев у базисов кристаллов Na-монтмориллонита. По нашим данным (см. рис. 49), d_{001} становится равным 15,4 Å при концентрации NaCl в суспензии около 12%, что несколько превышает 2 н раствор NaCl.

Из данных, приведенных в табл. 6, видно, что в интервале концентраций NaCl в Na-монтмориллонитовом осадке от 2,9 до 1,8% величина d_{001} резко возрастает от 18,9 до 40 Å. Из рис. 49 видно, что этому интервалу концентрации NaCl в глинистой суспензии соответствует перегиб гиперболы зависимости $W_{\text{наб}}$ от концентрации NaCl. Следовательно, и данные рентгеновского анализа К. Норриша, и наши экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что при уменьшении концентрации NaCl в суспензии Na-монтмориллонита ниже ~ 3% наблюдается значительное увеличение гидратных прослоек между базисами кристаллов в микроагрегатах. Это приводит к полной пептизации Na-монтмориллонита в суспензии. При введении в Na-монтмориллонитовую суспензию не NaCl, а CaCl₂ наблюдается несколько иная картина. Как видно из рис. 50, CaCl₂ вызывает преодоление потенциального барьера при очень малых концентрациях электролита в суспензии Na-монтмориллонита (<0,2% CaCl₂). Ввиду этого наблюдается резкое снижение величины A_b . Из рис. 50 видно, что при 8—9%-ном содержании в суспензии CaCl₂ водоудерживающая способность глины становится постоянной, т. е. при этой концентрации диффузные слои у базисов монтмориллонита практически исчезают. По данным рентгеновского анализа К. Норриша (см. табл. 6), толщина водных прослоек в микроагрегатах Ca-монтмориллонита при этой же концентрации CaCl₂ (~ 9%) составляет ~ 3,3 Å, т. е. столько же, сколько в суспензии Na-монтмориллонита при 6%-ной концентрации NaCl. Однако примерно такая же толщина водных прослоек в микроагрегатах-анхикристаллах Ca-монтмориллонита (~ 3,6 Å) наблюдается и при 1%-ной концентрации CaCl₂ в суспензии, а также при отсутствии электролита вообще. Поэтому не удивительно, что величина A_b для Na-монтмориллонита снижается до минимума уже при введении в суспензию 0,5% CaCl₂.

Результаты спектрофотометрического анализа показали, что для Ca- и Mg-монтмориллонитовых суспензий величина A_c , т. е. сорбционная емкость углов и сколов кристаллов, практически равна нулю, что свидетельствует о максимально агрегированном состоянии Ca- и Mg-монтмориллонитового осадка в суспензии.

Из рис. 51, 52 видно, что введение в K-, Mg-монтмориллонитовые суспензии CaCl₂ вызывает незначительное снижение водоудерживающей способности этих глин. Постоянное значение величины водоудерживающей способности ($W_{\text{наб}}$) наступает при концентрации CaCl₂ в пределах 0,5—1%. Это объясняется снижением поверхностной диссоциации глинистых минералов.

Судя по графику на рис. 51, К-монтмориллонит в водной незасоленной суспензии находится в минимально пептизированном состоянии (A_b имеет минимальное значение по сравнению с другими катионными формами монтмориллонита). Это сильное агрегирующее действие ионов калия для монтмориллонита подтверждается также и тем, что введение в суспензию К-монтмориллонита

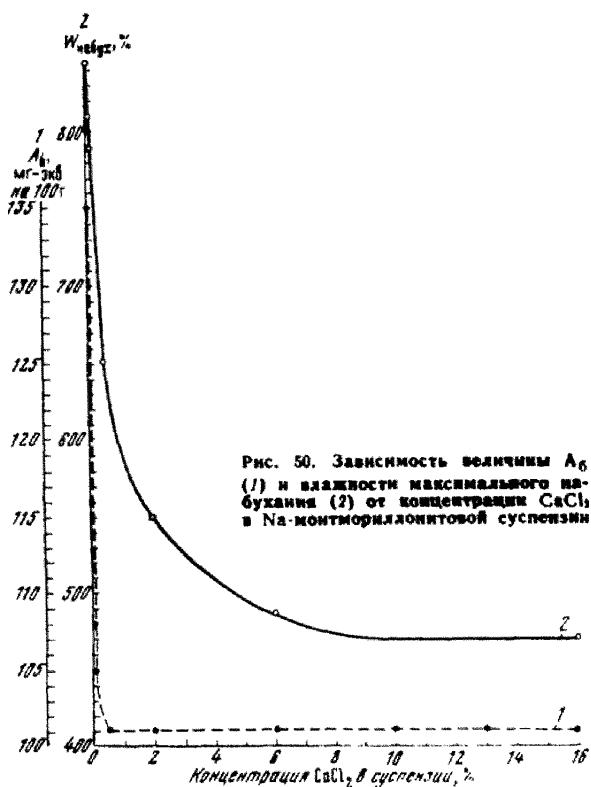


Рис. 50. Зависимость величины A_b (1) и влажности максимального набухания (2) от концентрации CaCl_2 в Na-монтмориллонитовой суспензии

CaCl_2 не снижает A_b (рис. 51), что, однако, наблюдается в суспензии Mg-монтмориллонита (рис. 52). Са- и Mg-монтмориллониты в водной незасоленной суспензии находятся в довольно близких состояниях по степени агрегированности. Однако Mg-монтмориллонит несколько более пептизирован.

Таким образом, по агрегирующему воздействию обменных катионов на монтмориллонитовую водную суспензию их можно расположить в следующий ряд: $K^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$. По воздействию же на набухание монтмориллонитовой глины в воде они располагаются в другой ряд: $\text{Na}^+ > K^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$.

Введение NaCl в К—Са—Mg-монтмориллонитовые суспензии оказывает одинаковый эффект. Мы иллюстрируем его только на примере Mg-монтмориллонита (рис. 53). Как видно из рис. 53, уже при малых дозах NaCl начинают возрастать A_b и $W_{\text{наб}}$, т. е.

происходит частичная пептизация микроагрегатов данных катионзамещенных глин. При этом часть катионов Na^+ входит в состав коллоидной мицеллы, вытесняя оттуда в дисперсионную среду эквивалентное количество соответствующих катионов (K^+ , Mg^{2+} ,

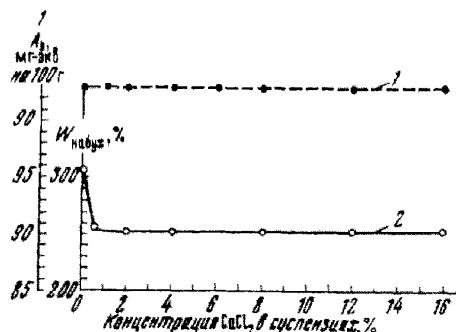


Рис. 51. Зависимость величины A_b (1) и влажности максимального набухания (2) от концентрации CaCl_2 в К-монтмориллонитовой суспензии

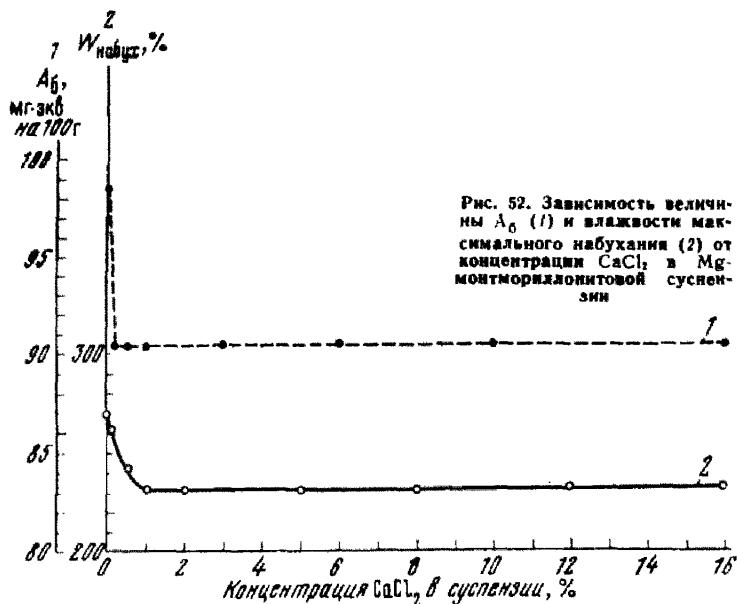


Рис. 52. Зависимость величины A_b (1) и влажности максимального набухания (2) от концентрации CaCl_2 в Mg-монтмориллонитовой суспензии

Ca^{2+}). Устанавливается определенное ионное равновесие между дисперсной фазой и дисперсионной средой. Как видно из рис. 53, пептизирующее воздействие NaCl в данных катионзамещенных монтмориллонитовых суспензиях проявляется в интервале концентраций NaCl вплоть до 6%. При этом максимальное пептизирующее воздействие NaCl на K-монтмориллонитовую суспензию приходится на область более низких концентраций NaCl (1,5%) по сравнению с Ca-монтмориллонитовой (4%) и Mg-монтмориллонитовой (3%) суспензиями.

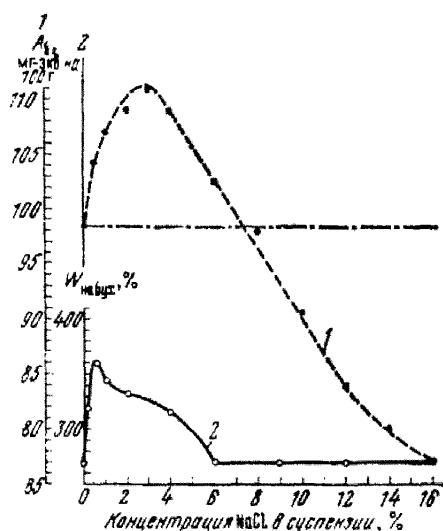
Для гидрослюдисто-каолинитовой глины (часовьярский монотермит) при засолении суспензий NaCl и CaCl_2 наблюдаются закономерности, с качественной стороны близкие к монтмориллонитовой глине. Поэтому мы не приводим здесь соответствующие графики. Однако с количественной стороны имеются некоторые отличия.

На-монотермит в незасоленной водной суспензии также находится в максимально пептизированном состоянии. Однако при засолении суспензии NaCl микроагрегация и снижение набухания до постоянной величины наблюдаются при меньших концентрациях соли по сравнению с Na-монтмориллонитом. Так, процесс желатинирования суспензии, т. е. дальняя коагуляция, сменяется процессом ближней коагуляции уже при 1%-ном содержании в суспензии NaCl . Практическое исчезновение диффузных слоев, судя по выходу кривой изменения водоудерживающей способности глины на прямую, наблюдается при 6%-ной концентрации NaCl в суспензии монотермита. При засолении Na-монотермитовой суспензии CaCl_2 потенциальный барьер преодолевается уже при концентрации электролита 0,05—0,1%, т. е. процесс желатинирования суспензии отмечается лишь в очень узком диапазоне концентраций CaCl_2 .

Рис. 53. Зависимость величины A_b (1) и влажности максимального набухания (2) от концентрации NaCl в Mg-монтмориллонитовой суспензии

Для $\text{K} - \text{Mg} - \text{Ca}$ -монотермитовых суспензий засоление NaCl сопровождается эффектом частичной пептизации микроагрегатов с максимумом при 1%-ной концентрации NaCl , а также небольшим повышением или сохранением исходной водоудерживающей способности вплоть до концентрации NaCl в суспензии ~1—2%.

Относительно результатов, полученных при засолении $\text{K} - \text{Mg}$ -монотермитовых суспензий CaCl_2 , можно сказать следующее. В незасоленных глинистых суспензиях K-монотермитовая глина обладает максимальной водоудерживающей способностью ($W_{\text{наб}}$), затем следует Mg-монотермитовая глина. Как и в случае с катионзамещенными монтмориллонитами, эти данные вполне согласуются с данными по поверхностной диссоциации катионзамещенных глин в воде. При введении в $\text{K} - \text{Mg} - \text{Ca}$ -глинистые (монотермитовые) суспензии CaCl_2 потенциальный барьер (по-видимому, очень слабо выраженный) преодолевается при крайне незначи-



тельных концентрациях электролита. Поэтому мы наблюдаем здесь фактически ближнюю коагуляцию. Процесс же желатинирования этих супензий практически отсутствует.

Для каолинитовой глины (каолин просяновский) при исследовании агрегирующего действия NaCl и CaCl_2 в водных супензиях катионзамещенных глин определялась только величина A_b в зависимости от концентрации электролита в супензии. Были обнаружены, в общем, те же зависимости, что и для монтмориллонита и гидрослюдисто-каолинитовой глины (монотермит часовъярский). Поскольку величина удельной поверхности каолина примерно на порядок меньше, чем монтмориллонита, абсолютный диапазон изменения величин A_b катионзамещенных каолинов в зависимости от концентрации NaCl и CaCl_2 еще меньше, чем монотермита. Однако относительное сокращение удельной поверхности глинистых минералов вследствие агрегации при коагуляции супензий остается тем же. Например, после завершения ближней коагуляции всех Na-замещенных глин при введении NaCl величина сорбционной емкости (или A_b) коагулята во всех случаях составляет примерно 80% от сорбционной емкости максимально диспергированной глины. Как и для монотермита часовъярского, для K—Mg—Ca-каолинов дальнняя коагуляция практически не обнаруживается ввиду незначительного потенциального барьера или его полного отсутствия.

Для каолина также не было обнаружено особой агрегирующей роли ионов калия. Это оказалось характерным только для монтмориллонитов.

§ 3. Коагуляционное структурообразование и структурные связи в глинах

Новый методический подход к исследованию агрегатообразования в глинистых супензиях позволил нам более четко разграничить отдельные стадии коагуляции глинистой супензии. В частности, удалось более или менее четко определить границы желатинирования глинистых супензий в зависимости от качества и количества электролита в супензии и минералогического типа глины, определить границу разрушения и перестройки пространственной структуры желатинированной супензии вследствие процессов ближней коагуляции и т. д. Анализируя полученные экспериментальные данные, можно представить себе следующую схему коагуляционного структурообразования глинистой супензии.

В процессе броуновского движения отдельных глинистых мицелл в супензии (максимально диспергированная супензия) происходят их соударения наименее гидрофильными центрами, каковые для глинистых минералов являются в первую очередь углы и ребра кристаллов. Для Na-глин при этом наблюдается образование агрегатов частиц типа «нитей». Во времени происходит постепенное увеличение этих агрегатов, вследствие чего супен-

зия в некоторых случаях (повышение температуры, появление очень малых количеств электролита) теряет устойчивость. Однако при этом еще не образуется пространственная сетка с фиксированными расстояниями между частицами. При увеличении дозы электролита или повышении концентрации суспензии происходит так называемое желатинирование суспензии, т. е. агрегация за счет вторичного минимума на потенциальной кривой с определенной упорядоченностью взаиморасположения частиц на дальних расстояниях (дальняя коагуляция). В результате желатинирования суспензии образуется сплошная прерывная (по И. Ф. Ефремову) сетка. При дальнейшем увеличении концентрации электролита в суспензии происходит преодоление потенциального барьера (ближняя коагуляция) и перестройка структуры суспензии, сопровождающаяся снижением прочности геля и дальнейшим синеретическим его уплотнением. При этом наблюдается формирование плотных микроагрегатов с контактами базис — базис. Такое агрегирование частиц приводит к появлению глубокого вторичного минимума на потенциальных кривых, характеризующих взаимодействие образовавшихся (образующихся во времени) микроагрегатов. Это вызывает в дальнейшем слипание их друг с другом и с оставшимися мелкими частицами на далеком расстоянии [71, 73]. Наличие же внешней нагрузки приводит к постепенному аксиальному текстурированию осадка. Для искусственно максимально диспергированных Ca — Mg-глин происходит даже без добавки электролита во времени одновременное агрегирование по типу скол — скол и базис — базис, поскольку базальные поверхности кристаллов ввиду слабой поверхностной диссоциации этих форм глинистых минералов плохо защищены сольватными слоями. Для этих суспензий характерна очень малая величина потенциальных барьеров, которая довольно легко преодолевается во времени. Поэтому агрегатообразование в таких суспензиях сразу приводит к образованию характерных для Ca — Mg-глин микроагрегатов типа «анхикристаллов», минуя стадию желатинирования.

Таким образом, в общих чертах схему коагуляционного структурообразования в глинистых системах можно свести к следующим этапам: 1) рыхлая агрегация (Na-глины) и частичное образование микроагрегатов типа «анхикристаллов» (Ca — Mg — Na-глины); 2) желатинирование суспензии с образованием сплошной пространственной сетки; 3) ближняя коагуляция с разрушением сплошной сетки и синеретическим уплотнением; 4) дальняя упорядоченность микроагрегатов вследствие возникновения новых энергетических и геометрических параметров в дисперсной системе, а также внешней уплотняющей нагрузки.

В зависимости от того, какие стадии и в какой мере прошел процесс коагуляции глинистой суспензии, в течение дальнейшего развития глинистой породы из коагулата формируются различные подтипы коагуляционной структуры глин: а) стабилизационный; б) собственно коагуляционный; в) коагуляционно-конденсацион-

ный. Все они характеризуются соответственными структурными связями.

Как было отмечено выше, П. А. Ребиндер считает, что наиболее общим видом структур глинистых осадков, а впоследствии и глинистых пород, являются так называемые пространственные сетки коагуляционных структур. И. М. Горькова конкретизировала различные типы коагуляционной структуры глинистых пород в зависимости от условий их формирования в природе [43, 44]. На основании полученных экспериментальных данных и существующих представлений о силах дальнодействия между коллоидными частицами мы уточнили природу процессов формирования структурных связей в глинистых породах.

Под структурной сеткой в глинистой системе с коагуляционной структурой мы понимаем такую «квазикристаллическую решетку» [72], при которой внутри глинистых агрегатов имеется взаимная фиксация дисперсных частиц на близком расстоянии (как следствие ближней коагуляции в суспензии), а между агрегатами — взаимная фиксация на далеком расстоянии, причем последняя рассматривается как результат сложного взаимодействия, определяющегося геометрическими и энергетическими параметрами. Таким образом, процесс комбинированного слипания частиц в «структурную сетку» можно рассматривать, согласно физической теории устойчивости лиофобных коллоидов, как фиксирование в одном случае в первичном минимуме (на потенциальной кривой взаимодействия), а в другом — во вторичном. Равновесное состояние в такой структурной сетке определяется балансом сил молекулярного притяжения, электростатического отталкивания и сил внешнего воздействия на глинистую систему. Поэтому слипание глинистых частиц в суспензии вследствие ближней коагуляции можно считать одним из основных процессов формирования микроструктуры глинистых пород. Упорядоченное же взаиморасположение образовавшихся в суспензии микроагрегатов на дальних расстояниях (через прослойки жидкой фазы), т. е. фиксирование глинистых агрегатов и частиц во вторичном минимуме потенциальных кривых взаимодействия (далняя коагуляция), является важным фактором в процессе формирования микро- и мезотекстуры глинистых пород.

Из приведенной И. М. Горьковой характеристики глин со стабилизационными структурными связями видно, что эти глины сформировались на основе желатинированной глинистой суспензии, где, по-видимому, в минимальной степени имел место процесс ближней коагуляции, обусловленный преодолеванием потенциального барьера. Это характерно в случае минимального засоления $\text{Na} - \text{Ca} - \text{Mg}$ -глин (преимущественно монтмориллонитовых). Для таких глин характерны высокая водоудерживающая способность при небольших внешних нагрузках, высокая пористость, небольшой объемный вес. Типичный пример такой глины — Na-асканель. Из рис. 25, где представлена компрессионная кривая этой

глины (пасты на дистиллированной воде), видно, что при равных внешних давлениях при полной консолидации эта глина удерживает большее равновесное количество жидкой фазы, чем засоленные кинельские глины, также имеющие монтмориллонитовый состав. При этом Na-монтмориллонитовая глина (Na-аскангель) сжимается значительно больше, чем кинельские засоленные глины. При уплотнении таких глин (т. е. со стабилизационными, по И. М. Горьковой, связями) они будут обладать меньшей пластической прочностью, чем глины с иным типом структурных связей. У глин со стабилизационным типом структурных связей, находящихся в водонасыщенном состоянии, отсутствует жесткая структурная сетка. Глинистые частицы находятся в минимально агрегированном состоянии, так как при формировании геля стадия ближней коагуляции имела минимальное развитие. Из этого следует, что внутриагрегатная пористость в таких глинах выражена очень слабо. Явно преобладает пористость за счет наружных базальных поверхностей монтмориллонита с хорошо развитыми диффузными слоями. Поэтому даже при небольших внешних нагрузках на малоконцентрированные водонасыщенные глинистые пасты происходит их значительное сжатие. При этом уменьшаются в объеме практически все поры.

Для глин с собственно коагуляционными структурными связями, согласно И. М. Горьковой, характерны большие силы сцепления между частицами в структурной сетке. И. М. Горькова полагает, что в этом случае для глин типичен сплошной рыхлый пространственный структурный каркас во всем объеме осадка породы.

Согласно нашим исследованиям, можно полагать, что коагуляционными структурными связями характеризуются те глины, в которых на ранней стадии их формирования (глинистая суспензия) имел место хорошо выраженный процесс ближней коагуляции, т. е. был преодолен потенциальный барьер S . Поэтому глинистые частицы, испытав необратимую коагуляцию, сблизились на меньшие расстояния, чем это характерно для дальней коагуляции. В результате этого в коагуляте появились плотные крупные микроагрегаты, у поверхности наружных базисов которых имелись более или менее развитые диффузные гидратио-ионные слои. Контактирование агрегатов в коагуляте осуществлялось в основном через прослойки диффузных слоев. Под действием внешней уплотняющей нагрузки в этих осадках начинался процесс дальней упорядоченности структуры, т. е. процесс формирования одноосной (аксиальной) текстуры глины. Глинистые агрегаты (микроагрегаты типа анхикристаллов) ориентировались своими базисами перпендикулярно приложенной внешней нагрузке, в результате чего преобладающим типом контактов между агрегатами становился тип базис — базис. При этом надо отметить, что, согласно современным представлениям кинетической теории желатинирования суспензий [71, 72], дальняя упорядоченность частиц (в нашем

случае микроагрегатов) не предусматривает непосредственного контактирования твердых поверхностей частиц. Равновесная упорядоченная структура в этом случае осуществляется за счет формирования прерывной сетки, которую раньше называли непрерывной структурной сеткой.

В связи с изложенным выше можно полагать, что в водонасыщенных глинах с коагуляционным типом структурных связей сплошной жесткий каркас практически отсутствует. Однако формирование элементов жесткой структурной сетки, а впоследствии и сплошной жесткой сетки в глинах вполне возможно в процессе их высыхания или частичной кристаллизации порового раствора. Возможность протекания этих процессов в естественных глинах позволяет согласиться с существованием так называемого коагуляционно-цементационного типа структурных связей в глинах, выделенного И. М. Горьковой [44].

Цементационные структурные связи в глинах, согласно П. А. Ребиндеру и И. М. Горьковой, образованы главными химическими валентностями и поэтому отличаются значительно большей прочностью и хрупкостью, чем рассмотренные выше связи. Кристаллизация в породах гипса, карбонатов и других соединений еще более повышает прочность породы. Все это не вызывает сомнений. Однако следует проанализировать, в чем же заключается сущность образования цементационных связей в водонасыщенных незасоленных глинах при их высыхании.

Всем хорошо известно, что даже при высыхании глинистых паст, приготовленных из максимально отмытых от солей и диализованных глин, образуются камнеобразные тела, по прочности иногда не уступающие бетону. При этом известно, что для глин прочность высохшей пасты будет тем значительнее, чем выше ее емкость обмена и чем большую долю от нее составляет обменный натрий. Например, из опыта сухого растирания глин известно, что Na-бентонитовая (монтмориллонитовая) сухая глина труднее растирается, чем ее кальциевая форма. Объяснить это можно определенной закономерностью образования цементационных связей в высыхающих глинах. По сути дела, процесс дегидратации водонасыщенной глины путем высушивания является процессом, противоположным процессу поверхностной их диссоциации при гидратации глинистых минералов. Если при гидратации происходит ионизация поверхности последних и формирование гидратно-ионных диффузных слоев с вовлечением по мере гидратации все новых и новых обменных катионов в диффузный слой, т. е. в жидкую фазу, то при высыхании глины наблюдается обратный процесс, т. е. испарение воды и повышение концентрации катионов в диффузном слое и частичный переход их из жидкой фазы диффузного слоя в твердую фазу глинистой системы. Иными словами, наблюдается процесс, обратный поверхностному растворению глинистых минералов, который можно назвать процессом конденсации глинистой коагуляционной структуры. Поэтому, чем выше была

поверхностная растворимость глинистых минералов, т. е. их емкость обмена и степень поверхностной диссоциации, тем большее количество таких связей возникает в глине при ее высыхании. Наибольшая прочность этих связей будет наблюдаться при полном высыхании глины. Если обратиться к данным рентгеновского анализа катионзамещенных монтмориллонитов в зависимости от равновесного P/P_s , то можно предположить, что нарастание прочности конденсационных связей по мере дегидратации монтмориллонитов должно происходить более интенсивно для Li — Na — Ba — Си-монтмориллонитов, чем для Ca — Mg — Sr — Н-монтмориллонитов, поскольку межплоскостное расстояние d_{001} для первых уже при $P/P_s=0,55$ становится равным мономолекулярной гидратной прослойке; для второй группы это наблюдается при значительно меньших величинах P/P_s . Кроме того, Li- и Na-монтмориллониты обладают большей степенью поверхностью диссоциации в водной среде.

Если водонасыщенная глина содержит поровой раствор электролита, то при высыхании такой глины будет происходить кристаллизация солей, также способствующая формированию конденсационных (цементационных) связей в глине.

Поскольку глинистые природные системы весьма гетерогенны, существуют промежуточные типы структурных связей между стабилизационными и коагуляционными структурами, на что указывает И. М. Горькова в своей работе [44].

§ 4. Свойства глин в зависимости от их агрегатного состояния

Для того чтобы наиболее наглядно показать, как зависят гидрофильные свойства глинистых пород от исходного агрегатного состояния глинистых частиц, мы воспользовались методом анатомирования исходной агрегатной структуры сухой глины путем ступенчатого разрушения макро- и микроагрегатов такой глины с помощью различных диспергирующих мельниц с режимом сухого помола. В основном использовалась эксцентриковая шариковая мельница «Пульверизэтte-0» в агатовом варианте (производство ФРГ). Проведенные исследования закономерностей дезагрегации и агрегации глинистых минералов, проявляющихся в процессе механического сухого помола глин различного минералогического и катионного состава, имеют как теоретическое, так и прикладное значение для разработки оптимальной и экономически выгодной технологии приготовления глинистых порошков, применяемых в буревой технике и литейном производстве.

Как было показано в главе IV, при гидратации неглинистых минералов в системе минералы — вода — ионы глинистые свойства не проявляются даже при условии высокой дисперсности этих минералов ($5-1\mu$) и насыщения их ионами натрия. С другой стороны, если путем механического помола искусственно нарушить соотношение адсорбционных центров поверхности глинистых ми-

нералов, то можно ожидать снижения глинистых свойств этих минералов. К исследованию этого вопроса мы и переходим.

Для исследования были взяты мономинеральные глины монтмориллонитового и каолинитового типов, а также неглинистые минералы: мусковит и кварц. Эти глинистые и неглинистые минералы подвергались механическому дроблению в сухом состоянии в агатовых мельницах типа «Пульверизетте-0». Максимальное время помола было 75 ч. Далее для исходных и растертых в течение различного времени образцов глин и минералов определялись следующие свойства: 1) емкость обмена по адсорбции метиленового голубого [118]; 2) соотношение низкотемпературной и высокотемпературной адсорбционной влаги $\frac{W_{80}}{W_{250}}$; 3) влажность максимального набухания (по Маттсону); 4) влажность верхнего и нижнего пределов пластичности; 5) гранулометрический и микроагрегатный состав. Кроме того, для оценки качества помола были использованы электронная микроскопия и рентгеновский анализ. Результаты исследования выражены графически (рис. 54—57).

Как видно из приведенных на рис. 54—56 графиков, с увеличением времени помола величина емкости обмена глин сначала возрастает, достигая некоторого максимума, а затем уменьшается. Уменьшение величины емкости обмена глинистых минералов при длительном растирании их в агатовой мельнице можно объяснить агрегацией мельчайших частиц и формированием водопрочных микроагрегатов. Поскольку для каолина максимум емкости обмена лежит при меньшем времени растирания, можно предположить, что разрушение микроагрегатов каолинита происходит более интенсивно, чем разрушение анхирокристаллов монтмориллонита. Дальнейшие исследования подтверждают эти предположения. При механическом помоле глинистых минералов возрастает абсолютное количество адсорбционных центров по местам сколов кристаллов за счет оборванных валентных связей. При адсорбции на таких минералах паров воды (при равновесной относительной влажности воздуха $P/P_s = 0,55$) увеличивается количество воды, болееочно связанной с поверхностью минералов и поэтому удаляющейся при более высоких температурах. При этом, судя по характеру зависимости $\frac{W_{80}}{W_{250}}$ от времени помола, видно, что наиболее интенсивно в агатовой мельнице разрушается каолинит и менее интенсивно монтмориллонит. Как показали наши исследования, изменения относительной величины поверхности базисов глинистых минералов имеют свои закономерности, обусловленные закономерностями разрушения анхирокристаллов, т. е. типичной формы микроагрегатов глинистых минералов, и формированием новой формы микроагрегатов, общей для глинистых и неглинистых минералов.

Как видно из рис. 54, 55, для глинистых минералов характерно наличие четко выраженного максимума на кривой зависимости влажности максимального набухания от времени помола. Для као-

линов и часовъярского монотермита максимум соответствует 20—30-минутному растиранию глины, а для монтмориллонитовых глин — 4-часовому растиранию. Наличие этого максимума можно объяснить тем, что на первом этапе растирания глинистых образцов в агатовой шариковой мельнице разрушение анхидризатов

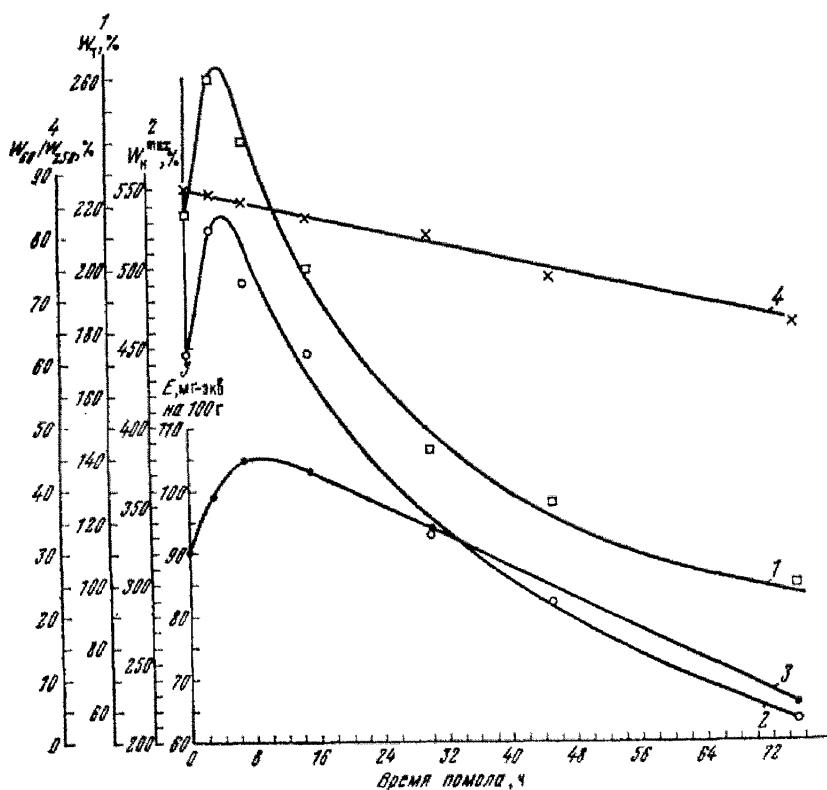


Рис. 54. Зависимость свойств асканделя от времени его сухого растирания:
1 — влажности верхнего предела пластичности; 2 — влажности максимального набухания (по Маттсону); 3 — емкости обмена и 4 — отношения $\frac{W_{pl}}{W_{sw}}$

происходит преимущественно по типу расслаивания их по плоскостям спайности анхидризатов. При этом происходит резкое увеличение активной поверхности образца за счет раскрытия базисов глинистых минералов, ранее перекрытых взаимными водопрочными контактами в агрегатах (анхидризатах). Полученные данные свидетельствуют о том, что анхидризаты каолинита и гидрослюды, имеющие большие размеры по сравнению с монтмориллонитом, быстрее расслаиваются по плоскостям спайности, чем мелкие анхидризаты монтмориллонита, при одном и том же режиме работы мельницы. При более длительном растирании сухой

глины в мельнице начинает преобладать процесс интенсивного разлома кристаллов глинистых минералов в направлении, перпендикулярном плоскости их базисов. Размеры осколков все более уменьшаются, пластинчатый габитус кристаллов глинистых минералов все более утрачивается и на определенном этапе растирания начинается усиление процесса агрегации частиц. Как показали электронно-микроскопические снимки растертых образцов глин,

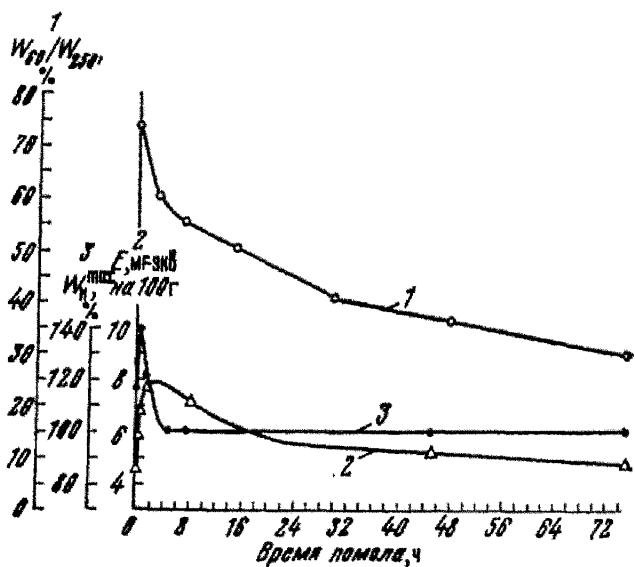


Рис. 55. Зависимость свойств каолина просковского от времени его сухого растирания:

1 — отношение $\frac{W_{H_2O}}{W_{H_2O,0}}$; 2 — емкости обмена; 3 — влажности максимального набухания

в начале помола наблюдается расслоение андикристаллов, вследствие чего они становятся более прозрачными, т. е. более тонкими. В дальнейшем, при более интенсивном помоле, на электронно-микроскопических снимках наблюдается разлом кристаллов перпендикулярно плоскости спайности и агрегации частиц в шарообразные отдельности с нечеткими очертаниями. При этом и глинистые, и неглинистые минералы приобретают одинаковый тип микроагрегатного строения. Образовавшиеся при длительном растирании минералов микроагgregаты не разрушаются под воздействием воды, т. е. они водопрочны. Об этом свидетельствует уменьшение емкости обмена глины на определенном этапе ее растирания, а также снижение влажности максимального набухания и верхнего предела пластичности. Иными словами, степень дисперсности глины в результате длительного помола начинает падать. Сокращается эффективная удельная поверхность глины. При этом все бо-

ле сокращается доля поверхности, приходящаяся на базисы кристаллов. При гидратации такого порошка, полученного из глины после длительного ее помола (например, 75 ч в «Пульверизете-0»), вода не имеет доступа внутрь образовавшихся агрегатов. Наружная же поверхность образовавшихся агрегатов потеряла свойства,

характерные для базисных поверхностей глинистых минералов. Она чрезвычайно слабо ионизируется под воздействием полярных молекул воды.

Высказанные соображения хорошо иллюстрируются рис. 56, где показана зависимость пределов пластичности глин и мусковита от времени помола. Заштрихованная же часть графика показывает изменение числа пластичности от времени помола образцов. Из рис. 56 видно, что гидрофильность глинистых минералов по мере растирания сначала возрастает, а затем снижается и приближается к гидрофильности высокодисперсного неглинистого минерала мусковита.

В табл. 7 приводятся результаты гранулометрического и микроагрегатного анализа различных по минералогическому составу глин разной степени помола, а также показатели пластичности. Эти анализы выполнялись по стандартным методикам. Подготовка к гранулометрическому анализу проводилась с применением

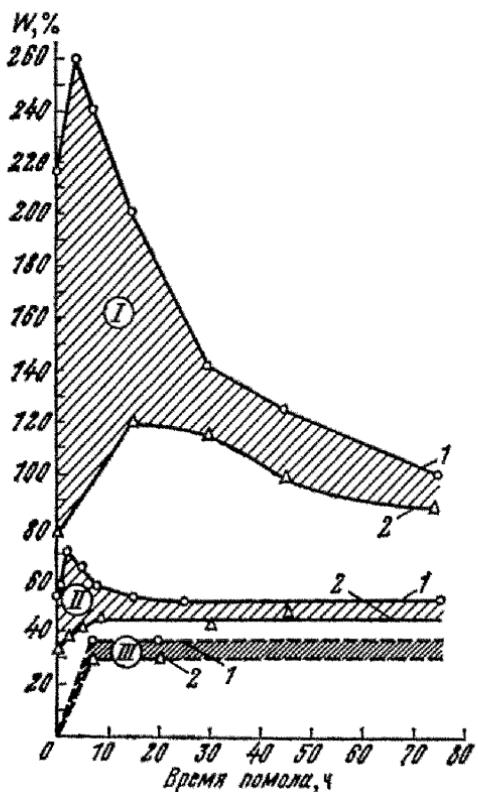


Рис. 56. Зависимость пределов пластичности глины и растертого мусковита от времени помола: 1 — аскангель; 2 — каолин; 3 — мусковит (1 — W_T ; 2 — W_p)

цирофосфата натрия. Из данных, приведенных в табл. 7, видно, что величина глинистой фракции $<0,001$ мм Ca-Mg-монтмориллонитовой глины (гумбрин) при сухом растирании глины сначала возрастает за счет разрушения микроагрегатов, составляющих более крупные фракции, а затем (после растирания свыше 4 ч) количество глинистых частиц $<0,001$ мм начинает уменьшаться. При этом в продукте помола увеличиваются более крупные фракции (от 5 до 50 μ).

В природном аскангеле, примерно на 50% насыщенном натрием, эта закономерность затушевывается вследствие сильного пептизирующего влияния ионов натрия, входящих в обменный комп-

Таблица 7

**Результаты гранулометрического анализа
и пластичности глин различной степени помола**

| Глины | Время помола, ч | Пластичность, % | | | Гранулометрический состав (в %) по фракциям, мм | | | | | |
|------------------------------|--------------------|-----------------|-------|---------------------------------|---|-------------|-------------|-------------|-------------|------------------|
| | | W_t | W_p | число пла- стич- ности | 0,250—0,100 | 0,100—0,050 | 0,050—0,010 | 0,010—0,005 | 0,005—0,001 | 0,001— 0,0005 |
| Гумбрин | Исходный | 97 | 62 | 35 | — | 10 | 19 | 15 | 12 | 44 |
| | 1 | 132 | 53 | 79 | — | 17 | 10 | 8 | 7 | 58 |
| | 2 | — | — | — | — | 17 | 4 | 0 | 11 | 68 |
| | 3 | 155 | 63 | 92 | — | — | — | — | — | — |
| | 4 | — | — | — | — | 20 | 3 | 0 | 8 | 69 |
| | 6 | — | — | — | — | 15 | 2 | 2 | 13 | 68 |
| | 8 | 147 | 78 | 69 | — | — | — | — | — | — |
| | 10 | — | — | — | — | 16 | 12 | 6 | 19 | 37 |
| | 12 | — | — | — | — | 21 | 34 | 9 | 16 | 20 |
| | 16 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Каолин просяновский То же | Исходный | 54,3 | 33,5 | 20,8 | — | 6 | 11 | 4 | 31 | 48 |
| | 0,25 | — | — | — | — | 4 | 17 | 9 | 20 | 50 |
| | 0,5 | 57,6 | 35,1 | 22,5 | — | 6 | 6 | 26 | 8 | 54 |
| | 2 | 71,0 | 38,0 | 33,0 | — | 4 | 6 | 16 | 17 | 57 |
| | 5 | 65,0 | 41,0 | 24,0 | — | 4 | 13 | 19 | 20 | 54 |
| | 8 | 58,4 | 45,1 | 13,3 | — | 6 | 29 | 11 | 24 | 30 |
| | 12 | 55,0 | 44,0 | 11,0 | — | 4 | 13 | 28 | 25 | 30 |
| | 16 | 50,0 | 45,0 | 5,0 | — | — | — | — | — | — |
| | 20 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| | 45 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Каолин глуховецкий То же | Исходный | — | — | — | — | 4 | 16 | 10 | 21 | 47 |
| | 0,5 | — | — | — | — | 4 | 10 | 11 | 21 | 54 |
| | 2 | — | — | — | — | 4 | 15 | 10 | 15 | 56 |
| | 4 | — | — | — | — | 4 | 17 | 10 | 16 | 53 |
| | 8 | — | — | — | — | 12 | 35 | 14 | 12 | 27 |
| Аскангель природный То же | Исходный | — | — | — | — | 4 | 10 | 6 | 11 | 69 |
| | 2 | — | — | — | — | 4 | 1 | 6 | 0 | 89 |
| | 4 | — | — | — | — | 4 | 1 | 2 | 5 | 88 |
| | 8 | — | — | — | — | 4 | 0 | 0 | 4 | 92 |
| | 12 | — | — | — | — | 4 | 4 | 4 | 6 | 82 |
| | 16 | — | — | — | — | 3 | 4 | 6 | 7 | 80 |
| | 45 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |

Микроагрегатный анализ

| | | | | | | | | | | |
|----------------------------------|----------|-----|----|-----|---|---|----|----|----|----|
| Са-каолин просяновский | Исходный | 53 | 34 | 19 | — | — | — | — | — | — |
| То же | 0,5 | 58 | 33 | 25 | — | 8 | 39 | 17 | 31 | 5 |
| На-каолин просяновский | Исходный | 46 | 31 | 15 | — | — | — | — | — | — |
| То же | 0,5 | 59 | 34 | 25 | — | 6 | 11 | 17 | 19 | 47 |
| К-каолин просяновский | Исходный | 50 | 35 | 15 | — | — | — | — | — | — |
| То же | 0,5 | 66 | 36 | 30 | — | — | — | — | — | — |
| Mg-каолин просяновский | Исходный | 53 | 34 | 19 | — | — | — | — | — | — |
| То же | 0,5 | 61 | 35 | 26 | — | 6 | 23 | 17 | 31 | 23 |
| Каолин просяновский природный | Исходный | — | — | — | — | 8 | 68 | 20 | 4 | 0 |
| Na-аскангель | — | 382 | 51 | 331 | — | 9 | 4 | 1 | 2 | 84 |

| Глины | Время помола, ч | Пластичность, % | | | Гранулометрический состав (в %) по фракциям, мк | | | | | |
|--------------|-----------------|-----------------|-------|--------------------|---|-------------|-------------|-------------|-------------|-------|
| | | w_t | w_p | Число пластичности | 0,250—0,100 | 0,100—0,050 | 0,050—0,010 | 0,010—0,005 | 0,005—0,001 | 0,001 |
| К-аскангель | Исходный | 124 | 60 | 64 | 1 | 25 | 46 | 7 | 9 | 12 |
| Mg-аскангель | | 97 | 57 | 40 | 1 | 24 | 43 | 10 | 14 | 8 |
| Ca-аскангель | | 96 | 60 | 36 | 1 | 31 | 39 | 11 | 11 | 7 |
| " | 1 | — | — | — | — | 10 | 17 | 42 | 18 | 13 |
| " | 2 | — | — | — | — | 24 | 20 | 13 | 14 | 29 |
| " | 4 | — | — | — | — | 17 | 14 | 13 | 24 | 32 |
| " | 6 | — | — | — | — | 17 | 12 | 12 | 17 | 42 |
| " | 10 | — | — | — | — | 20 | 11 | 4 | 24 | 41 |
| " | 16 | — | — | — | — | 21 | 17 | 12 | 14 | 36 |

лекс глины. Для каолинов Просяновского и Глуховецкого месторождений можно заметить ту же закономерность, что и для гумбриния.

Для катионзамещенных каолинов верхний предел пластичности определяется в основном величиной степени поверхностной диссоциации этих глин, когда их диспергация приближается к максимальной. Иными словами, пластичные свойства каолинов в большей степени зависят от агрегатного состояния глин, чем от природы обменных катионов. Объясняется это малой величиной их емкости обмена ($A_k = E_a$).

Для катионзамещенных каолина и аскангеля приготовление водной суспензии из катионзамещенных глин простым взбалтыванием сухого порошка этих глин с водой дает наименьший эффект (в смысле выхода фракции $<1\mu$) для Ca-, Mg- и K-глины. Уже в воде при этом режиме диспергации Na-глины практически полностью пептизируют и дают максимальный выход фракции $<1\mu$ (так же, как при гранулометрическом анализе). На примере Ca-аскангеля, подвергшегося сухому помолу в шариковой мельнице, видно, что после достижения максимального выхода фракции $<1\mu$ при 6-часовом сухом помоле глины следует усиление водопрочной агрегации диспергированного образца.

Для подтверждения высказанных соображений о природе последовательного разрушения глинистых агрегатов в процессе механического помола глин в агатовой шариковой эксцентриковой мельнице нами был использован объективный метод — рентгенографический анализ.

Образцы глин различной степени помола подвергались рентгеновскому анализу в строго ориентированном состоянии.

Полученные результаты рентгеновского исследования монтмориллонитовой и каолинитовой глины различной степени помола представлены на рис. 57. Они подтвердили наши предположения относительно изменения гидрофильных свойств изучаемых глин в процессе их механического помола. Действительно, как это видно из рис. 57, для каолина характерно увеличение интенсивности базального рефлекса 001 при 10—20-минутном помоле глины в мель-

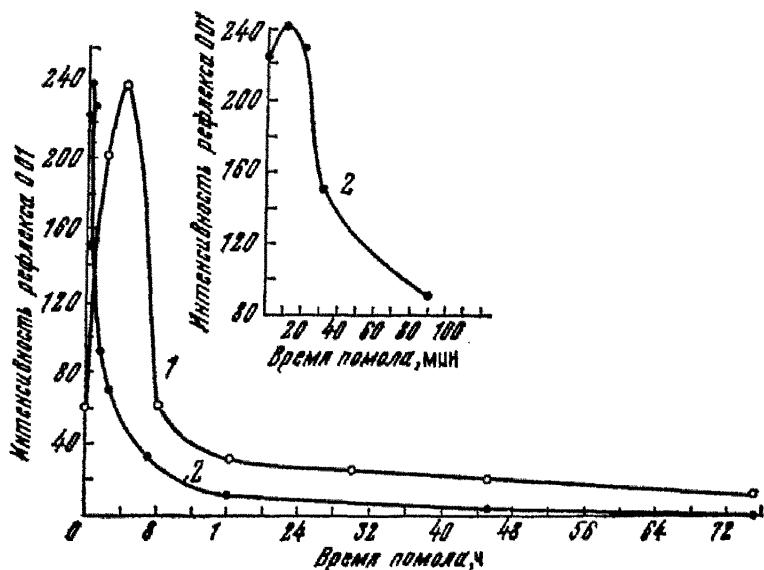


Рис. 57. Зависимость интенсивности рефлекса 001 на дифрактограммах асбандгеля (1) и каолина просиановского (2) от времени сухого помола их в агатовой мельнице. Образцы строго ориентированы

нице «Пульверизетте-0», а для монтмориллонитовой глины — при 4-часовом помоле. Точно такие же максимумы во времени растирания этих глин были получены для их гидрофильных свойств (см. рис. 54—56). Получение максимумов на графиках зависимости интенсивности базальных рефлексов 001 от времени помола глины при использованной нами методике подготовки образцов к рентгеновскому анализу можно объяснить тем, что рассложение глинистых агрегатов по плоскостям спайности «анхикристаллов» на первом этапе помола способствует более упорядоченной аксиальной (одноосной) укладке глинистых частиц на стеклянной подложке, вследствие чего возрастает общее количество импульсов при одной и той же массе образца на подложке. На втором этапе помола, когда начинается агрегация осколков минералов, одноосная ориентация моночастиц все более ухудшается. Кроме того, начинает сказываться аморфизация образца. В результате этого интенсивность базального рефлекса начинает снижаться. Для каолина она становится практически равной нулю при 75 ч его помола.

Для монтмориллонита при той же продолжительности помола полная рентгеноаморфность еще не была достигнута.

Таким образом, и данные рентгеновского анализа, и параллельные исследования гидрофильных свойств глин различного времени помола показали одни и те же закономерности, свидетельствующие о совершенно определенной последовательности разрушения глинистых агрегатов в процессе их сухого помола. Оказалось, что для монтмориллонитовых глин различного катионного состава время оптимального помола примерно в 8 раз больше, чем для каолинитовых и гидрослюдистых глин.

Из полученных закономерностей становится очевидным большое значение характера подготовки глинистых грунтов, подвергшихся высыханию до воздушно-сухого состояния, для проведения всех грунтоведческих анализов. Совершенно очевидно также, что, соблюдая оптимальный режим помола глин (особенно бентонитов), можно получить огромный качественный и экономический эффект в производстве и практическом использовании глинистых порошков в различных отраслях промышленности.

§ 5. Значение агрегации и дезагрегации глинистых минералов в формировании инженерно-геологических свойств глинистых пород

Проведенные нами исследования процессов агрегации и дезагрегации глинистых минералов в водных суспензиях в зависимости от различных факторов (время, температура, электролиты, механическое диспергирование), а также исследование природы гидратации глин (см. главы III и IV) позволяют сделать некоторое заключение о роли дисперсности и агрегатного состояния глинистых минералов в процессе формирования инженерно-геологических свойств глинистой породы.

Выше уже отмечалось, что глинистым минералам различного типа свойственна неодинаковая степень дисперсности. Наиболее дисперсны монтмориллонитовые глинистые минералы, наименее — каолинитовые; гидрослюдистые глинистые минералы занимают промежуточное положение. В этом же направлении соответственно изменяются величина удельной поверхности этих минералов и их емкость катионного обмена. Пофракционное исследование минералогического состава различных глин с помощью рентгенографического анализа [168] подтверждает отмеченные выше закономерности.

Сedimentация глин в естественных водоемах происходит в различных условиях дисперсионной среды (минерализация, pH и др.). Вследствие этого глинистые минералы приобретают различное агрегатное состояние в естественных суспензиях. Суспензии теряют свою устойчивость. Происходят коагуляция и седиментация образовавшихся агрегатов, что служит началом формирования собственно глинистой породы. Водоудерживающая способность свежего, минимально уплотненного глинистого осадка определяется

балансом сил притяжения и отталкивания как внутри сформировавшихся в супензии глинистых микроагрегатов, так и балансом аналогичных сил, действующих между микроагрегатами глинистых частиц. Осмотическое связывание воды монтмориллонитовыми минералами в основном происходит на наружных базисных поверхностях. Всякое увеличение эффективности наружной базисной поверхности этих глин, т. е. увеличение наружной поверхности агрегатов за счет из разрушения по плоскостям спайности, должно способствовать увеличению равновесного влагосодержания в этих глинах. Для $\text{Na} - \text{Li}$ -монтмориллонитов, обладающих высокой степенью диссоциации в водной среде, кристаллическое набухание микроагрегатов (анхикристаллов) переходит в осмотическое и приводит к полной пептизации агрегатов в воде [133, 195, 265].

Из сказанного выше следует, что для монтмориллонитовых глин, присутствующих в природе преимущественно в $\text{Ca} - \text{Mg}$ -форме (или $\text{Ca} - \text{Mg} - \text{Na}$ -форме), их водоудерживающая способность за счет осмотического связывания воды определяется в значительной мере агрегатным состоянием глинистых минералов, так как их поверхностная электролитическая диссоциация возможна практически только на наружных базисных поверхностях агрегатов. Однако такая закономерность остается справедливой и для других глинистых минералов, поскольку для них характерно отсутствие внутриагрегатного набухания.

Таким образом, резюмируя выше сказанное относительно внутриагрегатной и внешнеагрегатной гидратации глинистых минералов, можно полагать, что внутриагрегатная гидратация, характерная в основном для монтмориллонитов, ограничивается чаще всего ($\text{Ca} - \text{Mg}$ -монтмориллониты) кристаллическим, т. е. химическим, связыванием воды, которая входит в состав твердой фазы глинистой системы, а осмотическая внутриагрегатная гидратация проявляется при этом в очень небольшой степени (примерно двухмолекулярный водный слой). В Na -монтмориллонитах, для которых степень поверхностной диссоциации в водной среде значительно выше, могут образовываться более мощные гидратно-ионные равновесные жидкые прослойки осмотически связанный воды. Не монтмориллонитовые глинистые минералы не обладают внутрикристаллическим структурным набуханием. Осмотическое же набухание в отличие от кристаллического обладает более ограниченными энергетическими ресурсами. Поэтому, если такие глинистые минералы, как каолинит и гидрослюдя, не склонны к внутрикристаллическому набуханию, то тем более они не склонны и к внутриагрегатному осмотическому набуханию. Ввиду этого можно полагать, что равновесное осмотическое или «рыхлое» связывание воды глинистыми минералами обусловливается, во-первых, их агрегатным состоянием, а во-вторых, их кристаллохимической природой, включая сюда и природу обменных катионов.

Постараемся пояснить это на примерах компрессионного уплотнения водонасыщенных глинистых паст, приготовленных из глин

различного агрегатного состояния с различным составом обменных катионов.

На рис. 58 представлены компрессионные кривые для Са-монтмориллонитовой глинистой пасты, полученной из глины различного агрегатного состояния. Кривая 3 характеризует изменение равновесного влагосодержания при различных величинах внешней нагрузки для Са-монтмориллонита, агрегатная структура которого сформировалась в водной суспензии после замещения натрия в

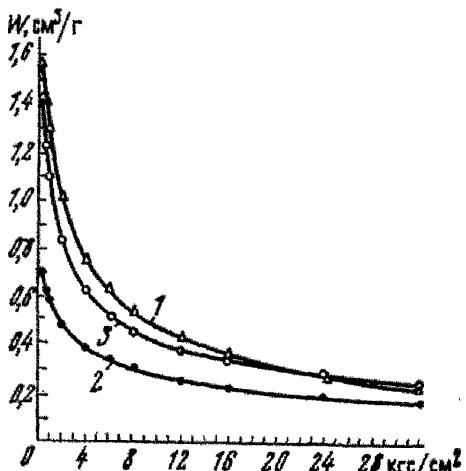


Рис. 58. Компрессионные кривые пасты Са-аскангеля, приготовленной из глины различного времени сухого помола на дистиллированной воде:

1 — 4 ч помола; 2 — 10 мин помола; 3 — паста получена из суспензии Na-аскангеля путем обмена Na^+ на Ca^{2+} (без высушивания)

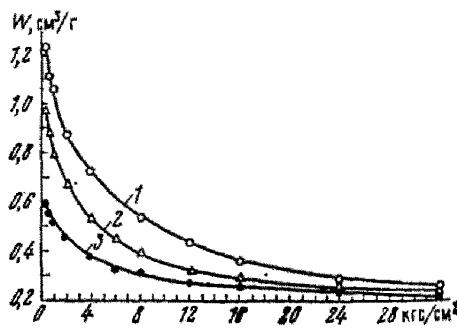


Рис. 59. Компрессионные кривые паст естественного аскангеля (из дистиллированной воды), приготовленных из глины различной степени сухого помола:

1 — 4 ч помола; 2 — 10 мин помола; 3 — естественный сухой образец, размоченный в воде

На-монтмориллоните на кальций, а также тщательной отмычки электролита (CaCl_2) с помощью диализа, последующего выдерживания суспензии в течение 1 года и доведения его до пластичной ($\sim W_T$) консистенции путем вакуумной откачки воды из суспензии. Кривая 2 характеризует аналогичную зависимость для Са-монтмориллонитовой пасты, приготовленной путем гидратации глины-порошка, полученного из высушенной Са-монтмориллонитовой суспензии путем 10-минутного ее сухого помола в агатовой мельнице «Пульверизетте-0». Кривая 1 показывает аналогичную зависимость для этой же глины, подвергнутой 4-часовому сухому помолу и далее гидратированной также до состояния, примерно соответствующего влажности верхнего предела пластичности.

Сопоставление кривых 1, 2 и 3 достаточно четко показывает, что агрегатное состояние Са-монтмориллонитовой глины является главным фактором, обуславливающим ее равновесное влагосодержание в зависимости от величины внешней уплотняющей нагрузки.

ки. Из рис. 58 видно, что максимально гидрофильтрной оказалась Са-монтмориллонитовая паста, приготовленная из оптимально диспергированной Са-глины, т. е. из глины, подвергнутой 4-часовому сухому помолу. Весьма близка к ней Са-глина, полученная путем замены Na^+ на Ca^{2+} в водной глинистой суспензии. По мере увеличения внешней нагрузки различия между этими глинами, отличающимися агрегатным состоянием, постепенно сглаживаются, поскольку глины стремятся по мере их сжатия к плотнейшей упаковке агрегатов только за счет уменьшения межагрегатного пространства, занятого рыхло или осмотически связанной водой.

На рис. 59 представлены компрессионные кривые пасты, приготовленной из естественной глины аскангеля, высохшей при комнатных условиях до воздушно-сухого состояния. В первом случае (кривая 3) паста готовилась путем замачивания глины дистиллированной водой и перемятia до получения однородной массы; во втором случае (кривая 2) сухая глина подвергалась помолу в мельнице «Пульверизетте-0» в течение 30 мин, и далее паста готовилась так же, как в первом случае; в третьем случае (кривая 1) глина соответственно подвергалась сухому помолу в течение 4 ч. Методика уплотнения была та же, что и в предыдущем опыте. Из рис. 59 видно, что водоудерживающая способность данной глины также зависит от ее агрегатного состояния. Увеличение в процессе помола глины количества наружных базисных поверхностей кристаллов приводит к увеличению равновесного влагосодержания в глине при равных нагрузках. Это особенно заметно при малых внешних нагрузках. То же самое наблюдалось и для других глин, переведенных в различное агрегатное состояние. Для каолина, однако, диапазон изменения водоудерживающей способности в зависимости от агрегатного состояния значительно меньше, чем для монтмориллонитовых глин. К аналогичным результатам при исследовании глин различного агрегатного состояния вследствие их сухого помола пришли Р. С. Зиангиров [81] и Г. С. Рабаев [165].

Таким же образом изменяется и водоудерживающая способность глин при изменении их агрегатного состояния путем перемятia влажной естественной глины.

Из приведенных фактов становится очевидной зависимость физико-механических свойств глинистых пород от микроагрегатного состояния исходного глинистого осадка, подвергшегося естественному уплотнению под нагрузкой вышележащих слоев. При этом из приведенных экспериментальных данных (см. рис. 58, 59) следует, что это влияние агрегатного состояния исходного глинистого осадка наиболее заметно на первых этапах уплотнения глины, по мере которого оно все более ослабевает.

Из приведенных выше данных (см. главу III) по кристаллическому набуханию монтмориллонитов следует, что жидкие внутриагрегатные прослойки в осмотически гидратированных монтмориллонитах колеблются от $\sim 4\text{\AA}$ (для Са—Mg-монтмориллонитов) до $\sim 7\text{\AA}$ (для Са—Mg—Na-монтмориллонитов), так как для

первых $d_{001} \approx 19,2 \text{ \AA}$, а для вторых — $\sim 22,5 \text{ \AA}$, а величина d_{001} , характеризующая монтмориллонит, полностью кристаллически набухший, составляет $\sim 15,5 \text{ \AA}$. Для оценки величины внешней нагрузки на монтмориллонитовые глины, при которой начнет отжиматься внутриагрегатная вода, обратимся к рассмотрению компрессионных кривых Na-монтмориллонита, представленных выше на рис. 24. Поскольку Na-монтмориллонитовая глина (кривая 3) была получена из полностью диспергированной глинистой суспензии, то в данном случае можно полагать, что глинистые агрегаты (анхикристаллы) здесь отсутствуют вообще.

Из рис. 24 можно заметить, что толщина водной прослойки между базисами Na-монтмориллонитовых частиц достигает размеров $\sim 7-4 \text{ \AA}$ при равновесном внешнем давлении в пределах от 20 до 30 кгс/см^2 . Исходя из этих соображений, можно ориентировочно считать, что в Ca — Mg — Na-монтмориллонитовых водонасыщенных глинах внутриагрегатное сжатие начинается при достижении внешнего давления $\sim 30 \text{ кгс/см}^2$. Очевидно, после того, как внешнее давление на монтмориллонитовые глины превысит эту величину, будет достигнуто относительно равномерное распределение жидкой фазы во всем объеме глины. В других (не монтмориллонитовых) глинах при этой же равновесной внешней нагрузке величины всех водных прослоек по толщине также очень сильно выравниваются, хотя и превышают соответствующую равновесную толщину водных прослоек монтмориллонитовых глин. Это видно из рис. 24. Поэтому нагрузку 30 кгс/см^2 можно считать «оптимальной нагрузкой уплотнения» глин. Согласно данным Е. М. Сергеева [193], для глин с содержанием глинистой фракции более 45—50% оптимальная нагрузка уплотнения становится постоянной, равной также 30 кгс/см^2 .

§ 6. Зависимость пластично-вязких свойств водонасыщенных глин от их структурных особенностей в равновесных условиях влагосодержания

В формировании прочностных свойств глии относительно касательных, т. е. сдвиговых, напряжений структурное их состояние приобретает наиболее важное значение.

Согласно представлениям физико-химической механики дисперсных систем, система глина — вода сочетает в себе свойства и твердого тела, и жидкости. По мере уплотнения водонасыщенной глины и, следовательно, по мере ее дегидратации глина приобретает свойства, приближающие ее более к твердому телу. Однако на всех этапах ее уплотнения важнейшими характеристиками ее свойств остается комплекс таких свойств, как упругость, пластичность и вязкость. Поэтому, рассматривая вопрос о прочностных свойствах водонасыщенных уплотненных глинистых паст относительно касательных напряжений, нас в первую очередь будут интересовать их пластично-вязкие свойства и зависимость их от

структур глин в целом и, в частности, от агрегатного состояния глинистых минералов. В качестве наиболее простого метода, позволяющего определять для структурированных дисперсных систем предельное напряжение сдвига, или пластическую прочность P_m , П. А. Ребиндер предложил и разработал метод конического пластометра, которым мы и воспользовались. Этот метод состоит в измерении кинетики погружения конуса h в данную систему под действием постоянной нагрузки F . Это дает реологическую характеристику — зависимость скорости погружения $V = \frac{dh}{dT} \cos \frac{\varphi}{2}$

от напряжения сдвига $P = \frac{F \cos \frac{\varphi}{2}}{S}$, непрерывно уменьшающегося по мере погружения с увеличением площади контакта S конуса с системой. Предельное напряжение сдвига P_m , т. е. наибольшее значение напряжения сдвига P , соответствует уравновешиванию внешней силы пластической прочностью структуры и определяется отрезком, отсекаемым реологической кривой $V=f(P)$ на оси P .

Работа проводилась на четвертичных и кинельских полиминеральных (в основном монтмориллонитовых) глинах, залегающих в основании Куйбышевской ГЭС (равновесно уплотненные водонасыщенные пасты и глины естественной структуры), а также на пастах мономинеральных и биминеральных катионзамещенных глин (монтмориллонит, каолинит, монотермит). Вначале исследования проводили на равновесно уплотненных пастах. Уплотнение паст производили в специальных одометрах (пресс-формах), применяемых обычно для отжатия порового раствора из глин (типа пресс-форм П. А. Крюкова), а также на приборах предварительного уплотнения системы Гидропроекта. Исходная консистенция паст соответствовала примерно верхнему пределу пластичности глин. Нагрузки прикладывали следующими ступенями: 0,2; 0,4; 0,7; 1; 2; 4; 6; 8; 12; 16; 24; 32 кгс/см². Увеличение нагрузки производили после условно полного завершения процесса консолидации от предыдущей ступени (по индикатору 0,01 мм за 1 сут). Измерение пластической прочности P_m глин с помощью конического пластометра проводили на глинистых пастах, пришедших в условно равновесное состояние при определенных внешних нагрузках, приложенных к ним P_{vn} . Поэтому мы выражали далее величину пластической прочности глин P_m в виде $P_m=f(P_{vn})$.

Проведя экспериментальное определение пластической прочности P_m водонасыщенных паст, пришедших в условно равновесное состояние под действием различных внешних нагрузок P_{vn} , мы построили график зависимости

$$P_m=f(P_{vn}).$$

Обычно же величину пластической прочности глин выражали ранее как функцию концентрации глины [153] или влажности [44]. При выражении пластической прочности водонасыщенных глин как функции равновесного внешнего давления (P_{vn}), мы характе-

ризум пластично-вязкие свойства глин, в которых толщина водных слоев между частицами определяется балансом сил молекулярного притяжения и ионно-электростатического отталкивания за счет взаимодействия ионных атмосфер при заданной внешней нагрузке на глину. Такой способ выражения величины P_m позволяет более объективно проследить влияние на вязко-пластические свойства глин минералогического типа глины, ее агрегатного состояния, дисперсности и т. д. Теперь обратимся к рассмотрению экспериментальных данных.

Мы строили график зависимости h^2 от различных возрастающих значений F и рассчитывали величину P_m по формуле [166]

$$P_m = K_a \frac{F_1 - F_2}{h_{F_1}^2 - h_{F_2}^2},$$

где F — сила, действующая на конус, кгс;

h — глубина погружения конуса, см (с точностью до 0,01 см);

α — угол при вершине, равный в данном случае 30° ;

$K_a = 1,108$ [176].

Определение P_m проводили с тройной поверхностью при каждом равновесном P_{vn} . Диапазон нагрузок обеспечивал погружение конуса до 1,0—1,5 см. Ступени нагрузок: 0,2 или 0,5 кгс/см².

Полученные экспериментальные данные приведены на рис. 60—62, откуда видно, что между P_m и P_{vn} имеется линейная зависимость $P_m = \eta P_{vn}$. Величина коэффициента $\eta = \frac{P_m}{P_{vn}}$, т. е. тангенса угла наклона прямой, оказалась зависящей от дисперсности и агрегатного состояния глины, толщины водных прослоек между микроагрегатами глинистых минералов и других факторов. Все факторы, понижающие вязкость глины, приводят к уменьшению величины η . Поэтому можно полагать, что коэффициент пропорциональности между P_m (характеризующим на реологической кривой $V(P)$ момент при $V=0$, независимо от F) и P_{vn} , т. е. η , характеризует косвенно пластическую вязкость уплотненной глинистой пасты. Из рис. 60 видно, например, что для катионзамещенных каолинов величина η убывает в соответствии со следующим катионным рядом: $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Li}^+$. В этом направлении возрастает степень поверхностной диссоциации катионзамещенных глинистых минералов. Сравнение прямых 9 и 6 на рис. 60 показывает, что для максимально дезагрегированных Na-аскангеля (монтмориллонит) и Li-каолина решающее значение в увеличении пластической вязкости глины имеет дисперсность глинистых минералов. Известно, что глинистые частицы каолина менее дисперсны по сравнению с монтмориллонитовой глиной.

Как видно из рис. 60 (прямые 5 и 8), а также из рис. 61, сухой помол глин в шариковой мельнице «Пульверизетте-0» приводит к

уменьшению пластической прочности паст, приготовленных из них и равновесно уплотненных равными нагрузками. Это подтверждает наше предположение о том, что пластическая вязкость глин уменьшается при их дезагрегации. Аналогично было установлено, что изменения катионного состава глины (частичная замена Ca^{2+} на Na^+) влечет за собой уменьшение ее пластической прочности, а также и пластической вязкости η (см. рис. 62).

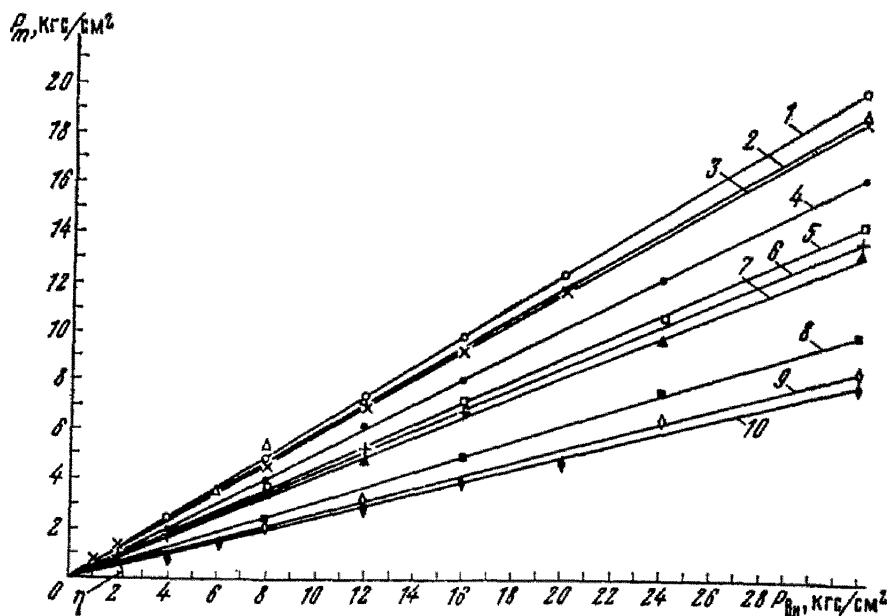


Рис. 60. Зависимость пластической прочности (P_m) равновесно уплотненных водонасыщенных глинистых паст от величины уплотняющей нагрузки (P_{BH}):

1 — Са-каолин; 2 — каолин с естественным катионным составом; 3 — кинельская полиминеральная (в основном монтмориллонитовая) глина из основания Куйбышевской ГЭС; 4 — Mg-каолин; 5 — Са-каолин (10 мин сухого помола); 6 — Li-каолин; 7 — монотермит часовъярский с естественным составом обменных катионов; 8 — Са-аскангель (4 ч сухого помола); 9 — Na-аскангель; 10 — Na-монотермит часовъярский

Полученные экспериментальные данные на пастах, равновесно уплотненных нагрузками до $32 \text{ кгс}/\text{см}^2$, показали инвариантность P_m при различных значениях F . Это свидетельствует о том, что уплотнение глины под конусом, происходящее вследствие нормальных (сжимающих) усилий, практически отсутствовало.

Теперь попытаемся проанализировать закономерности изменения пластической прочности глин естественной структуры и возможности количественной оценки возникающих в них конденсационных связей.

Определение пластической прочности глин естественной структуры (четвертичные и кинельские глины основания Куйбышевской

ГЭС) проводили с помощью конического пластометра по той же методике, что и для уплотненных паст. Полученные величины P_m для глин естественной структуры превышали величины P_m , харак-

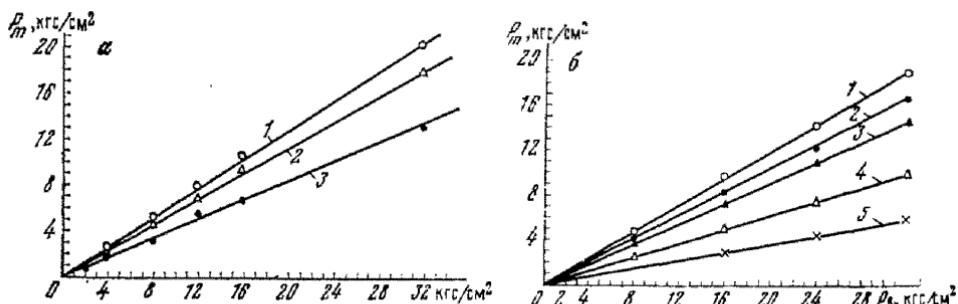


Рис. 61. Зависимость пластической прочности (P_m) водонасыщенных равновесно уплотненных глинистых паст различного агрегатного состояния от величины уплотняющей нагрузки (P_{nh}):
а — аскангель: 1 — сухая глина размочена в воде; 2 — 30 мин сухого помола; 3 — 4 ч сухого помола; 6 — каолин просяновский и Са-аскангель: 1 — сухая глина размочена в воде; 2 — 2 ч помола; 3 — Са-аскангель (10 мин помола); 4 — Са-аскангель (4 ч помола); 5 — Са-аскангель (паста получена из суспензии Нa-аскангеля путем замены Нa⁺ на Сa²⁺ без высыпывания)

теризующие те же глины с нарушенной структурой, подвергнутые уплотнению нагрузками, соответствующими величинам равновесного внешнего давления в естественных глинах. Это давление опре-

делялось экспериментально. Оно принималось равным внешней нагрузке на водонасыщенную глину, при которой начинали отжиматься первые капли воды. При этом равновесная влажность уплотненных паст была значительно выше, чем влажность естественных глин. Это было отчетливо видно на полученных компрессионных кривых $W = f(P)$ водонасыщенных паст, приготовленных из естественных глин с исходной влажностью, соответствующей верхнему пределу пластичности.

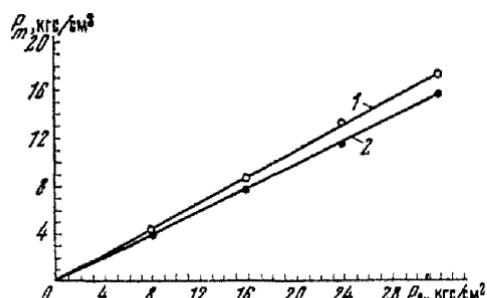


Рис. 62. Зависимость пластической прочности (P_m) равновесно уплотненной пасты четвертичной глины из основания Куйбышевской ГЭС от равновесной уплотняющей нагрузки (P_{nh}):
1 — глина с естественным составом обменных ионов на дистиллированной воде; 2 — паста приготовлена на 6%-ном растворе НaCl

Как мы уже отмечали выше, объяснить это можно тем, что масштаб времени консолидации глин под нагрузками в естественных и лабораторных условиях был различным. В эксперименте мы ограничили

вались лишь первичной консолидацией, в то время как в естественных условиях равновесие в глинистой системе более приближалось к термодинамическому. Ввиду этого мы пришли к выводу, что: 1) при сравнении величин пластической прочности естественной глины и уплотненной пасты нельзя руководствоваться идеей уплотнения глинистой пасты в лабораторных условиях до полного равновесного состояния под нагрузкой, соответствующей величине $P_{\text{ви}}$; 2) для компенсации фактора времени в установлении физико-химического равновесия в глинистой пасте необходимо приложить к ней такую уплотняющую нагрузку, при которой в лабораторных условиях при завершении первичной консолидации будет получена равновесная влажность, равная естественной влажности глины. Эту нагрузку можно определить по кривой $W=f(P)$; 3) сопоставление величин P_m для глин естественной структуры и уплотненных паст с разрушенными конденсационными связями можно проводить для оценки относительной величины этих связей, используя зависимость $P_m=fP_{\text{ви}}$ и принимая за величину $P_{\text{ви}}$ то значение внешней нагрузки на пасту, при которой условно равновесная влажность ее становится равной естественной влажности глины.

Руководствуясь этими соображениями, мы произвели оценку относительной величины конденсационных связей в изучаемых глинах основания Куйбышевской ГЭС по следующей методической схеме:

1. Из глин естественной структуры были приготовлены пасты путем растирания их вначале на металлической терке, а затем резиновым пестиком и руками с дистиллированной водой при коискстенции, примерно соответствующей верхнему пределу пластичности.

2. По указанной выше методике были получены компрессионные кривые $W=f(P)$ в пределах нагрузок от 0,1 до 32 кгс/см². На рис. 63 приводится часть компрессионных кривых для глин одной из скважин в основании ГЭС.

3. Для тех же паст различной степени уплотнения устанавливали зависимость $P_m=f(P_{\text{ви}})$, где за $P_{\text{ви}}$ принимали величину внешней нагрузки на пасту, при которой было достигнуто условное равновесие. На рис. 63 (верхний график) показана такая зависимость для паст из глин той же скважины.

4. По компрессионной зависимости (см. рис. 63) $W=f(P)$ графически определяли, какому внешнему давлению в лабораторных условиях соответствует условно равновесная величина влажности, равная естественной влажности глины.

5. По графику зависимости $P_m=f(P_{\text{ви}})$ находили величину пластической прочности P_m изучаемой глины с полностью разрушенными конденсационными связями и влагосодержанием, равным таковому для естественной глины.

6. Определяли величину P_m для глины естественной структуры $P_{\text{ви,стр}}$.

7. Производили расчет коэффициента конденсационного упрочнения глинистой коагуляционной структуры по формуле

$$K_y = \frac{P_m^{\text{стР}} - P_m}{P_m^{\text{стР}}} ,$$

где $P_m^{\text{стР}}$ — пластическая прочность глинистой пасты, уплотненной до влагосодержания, равного влажности естественной глины.

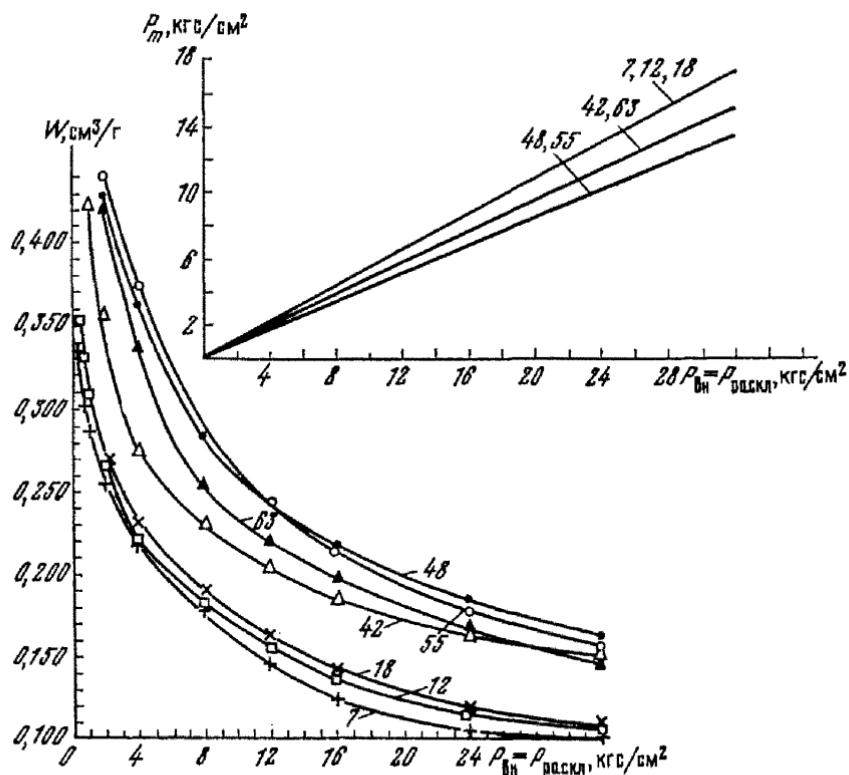


Рис. 63. Графики к расчету коэффициента конденсационного упрочнения структуры глин в основании Куйбышевской ГЭС (нумерация кривых соответствует номерам монолитов скв. 5и)

Таким образом, из приведенной формулы следует, что коэффициент K_y изменяется в пределах от 0 до 1. Он характеризует относительную величину конденсационных (цементационно-кристаллизационных) связей в коагуляционной структуре естественных глинистых пород. Полученные величины K_y для глин в основании Куйбышевской ГЭС приводятся в табл. 8. Из этой таблицы следует, что для всех исследованных четвертичных и кинельских глин в основании Куйбышевской ГЭС, в которых концентрация порового раствора мала (менее $\sim 3 \text{ г/л}$), величина коэффициента кон-

Таблица 8

**Определение коэффициента конденсационного упрочнения
глинистой структуры в грунтах основания Куйбышевской ГЭС**

| Глина | Концентрация порового раствора в естественной глине, г/л | Состояние образца | Естественная влажность, % | P_{vn} , кгс/см ² | Пластическая прочность P_m , кгс/см ² | Коэффициент K_y |
|---|--|---------------------------------|---------------------------|--------------------------------|--|-------------------|
| Четвертичная (монолит 8, скв. 12и, слой 3c) | 0,8 | Структура естественная пластика | 25,4 25,4 | 5,5 19,0 | 10,0 10,2 | -0,02 |
| Кинельская (монолит 81, скв. 12и, слой 9) | 16,1 | То же | 27,9 27,9 | 5,5 18,1 | 11,5 9,8 | 0,13 |
| Кинельская (монолит 88, скв. 12и, слой 9) | 15,9 | - | 24,3 24,3 | 5,5 17,8 | 13,5 9,8 | 0,27 |
| Четвертичная (монолит 7, скв. 5и, слой 1d) | 1,5 | - | 23,2 23,2 | 5,2 13,3 | 6,3 7,0 | -0,11 |
| Четвертичная (монолит 12, скв. 5и, слой 1d) | 1,2 | - | 24,5 24,5 | 5,2 11,6 | 5,8 6,2 | -0,07 |
| Четвертичная (монолит 18, скв. 5и, слой 1d) | 1,6 | - | 25,2 25,2 | 5,0 10,9 | 5,4 5,8 | -0,07 |
| Кинельская (монолит 42, скв. 5и, слой 7) | 4,0 | - | 32,8 32,8 | 6,0 10,0 | 6,2 4,7 | 0,24 |
| Кинельская (монолит 48, скв. 5и, слой 9) | 4,8 | - | 33,0 33,0 | 6,5 21,7 | 10,2 8,9 | 0,13 |
| Кинельская (монолит 50, скв. 5и, слой 9) | 4,5 | - | 33,5 33,5 | 7,0 18,3 | 10,0 7,6 | 0,24 |
| Кинельская (монолит 55, скв. 5и, слой 9) | 8,1 | - | 32,7 32,7 | 7,5 20,5 | 10,0 8,4 | 0,16 |
| Кинельская (монолит 59, скв. 5и, слой 9) | 9,9 | - | 30,8 30,8 | 9,0 19,0 | 12,2 9,2 | 0,25 |
| Кинельская (монолит 63, скв. 5и, слой 9) | 10,7 | - | 29,0 29,0 | 10,0 22,5 | 13,0 10,5 | 0,20 |
| Кинельская (монолит 10, скв. 3и, слой 2в) | 2,0 | - | 31,2 31,2 | 5,0 9,6 | 6,9 6,4 | 0,07 |
| Кинельская (монолит 19, скв. 3и, слой 3в) | 2,4 | - | 28,6 28,6 | 5,5 22,4 | 7,5 8,0 | -0,06 |
| Кинельская (монолит 40, скв. 3и, слой 9в) | 10,0 | - | 34,7 34,7 | 6,5 16,2 | 7,2 7,7 | -0,06 |
| Кинельская (монолит 14, скв. 16и, слой 3) | 3,0 | - | 28,8 28,8 | 5,7 21,0 | 8,6 8,6 | 0 |

денсационного упрочнения глинистой структуры практически равна нулю. Следовательно, можно полагать, что в процессе геологического формирования этих глин не происходило конденсации их коагуляционной структуры. В нижних же слоях кинельских глин (слои 7 и 9), там, где концентрация порового раствора превышает 4—5 г/л, величина коэффициента K_y колеблется от 0,13 до 0,27, что свидетельствует, по-видимому, о некотором цементирующем действии солей порового раствора в этих глинах. Однако, поскольку водонасыщение всех глин в основании ГЭС практически равно единице, коэффициент конденсационного упрочнения для засоленных глин в основании ГЭС оказался очень небольшим.

§ 7. Пористость водонасыщенных глин

Под пористостью породы понимается отношение объема пор к общему ее объему. Для водонасыщенной глины, очевидно, пористость определяется отношением объема жидкой фазы к общему объему. Обычно пористость глин рассчитывается через величины плотности и объемной массы скелета, т. е. $n = \frac{\Delta - \delta}{\delta}$.

Для водонасыщенных глин пористость может быть выражена через влажность глины и объемную массу.

$$n = V_{\text{ж}}\gamma,$$

где γ — объемная масса.

$V_{\text{ж}}$ — объем жидкой фазы в 1 г влажной глины (т. е. влажность, рассчитанная на 1 г влажной глины).

Для пористых тел с жестким скелетом (песчаник, обожженная глина и др.) пористость является параметром, не зависящим в пределах прочности данного хрупкого тела от величины внешнего давления. Для водонасыщенной же глины величина пористости является функцией влагосодержания в ней. Влагосодержание же в водонасыщенной глине определяется балансом внутренних (притяжение и отталкивание) и внешних (внешняя нагрузка) сил, действующих в глинистой системе. Следовательно, пористость водонасыщенных глин определяется теми же факторами, что и их влажность.

Из сказанного выше о закономерностях распределения жидкой фазы внутри глинистых микроагрегатов (для монтмориллонитовых глин) и между микроагрегатами (для всех глин) следует, что в монтмориллонитовых глинах часть воды (рыхло связанный) находится в виде 4-ангстремовых (для Ca—Mg-форм) или 6-ангстремовых и (для Na-форм) жидких прослоек внутри микроагрегатов типа анхикристаллов. Следовательно, часть общего порового пространства монтмориллонитовых глин приходится на наиболее тонкие поры. Этую часть пористости глины можно назвать внутриагрегатной. Структура воды, находящейся в этих порах, наиболее сильно искажена, так как эта вода находится

в пределах очень тонких слоев граничной фазы. Поэтому она обладает резко отличными свойствами по сравнению с объемной водой (повышенные вязкость и предельное напряжение сдвига, пониженная растворяющая способность и т. д.). Мы заметили также, что эта вода начинает отжиматься из водонасыщенных монтмориллонитовых глин при внешней нагрузке $P_{\text{ви}} \approx 30 \text{ кгс}/\text{см}^2$. Ввиду резко измененных свойств воды в этих очень тонких (единицы ангстрем) водных внутриагрегатных прослойках Ca — Mg- и Ca — Mg — Na-монтмориллонитовых глин она не вовлекается в движение даже при очень высоких градиентах напора. Поэтому эту часть пористости монтмориллонитовых глин (т. е. пористость микроагрегатов) следует считать неэффективной в отличие от пористости межагрегатной. Очевидно, при высоких уплотнениях глин различия между внутриагрегатной и межагрегатной пористостью сглаживаются.

Для глин, не обладающих кристаллическим набуханием, категория внутриагрегатной воды, а следовательно, и внутриагрегатной пористости отсутствует. Следовательно, для монтмориллонитовых глин величина эффективной пористости особенно сильно зависит от степени их агрегированности.

Принимая во внимание приведенные в главе IV данные о толщине водных прослоек в различных типах глин в зависимости от величин уплотняющих нагрузок, а также резко отличные свойства воды так называемой граничной фазы, составляющей в естественных глинах преобладающую часть их жидкой фазы, можно заключить, что эффективная пористость водонасыщенных глин (в смысле их фильтрационной проницаемости) является переменной величиной, зависящей от многих факторов, определяющих соотношения слоев воды различной структуры в поровом пространстве: 1) качества и концентрации электролитов; 2) температуры; 3) градиента напора; 4) внешней уплотняющей нагрузки; 5) агрегатного состояния глин и др. Этот вопрос был подробно рассмотрен в главе IV в разделе о начальном градиенте фильтрации. На основании изложенного выше можно полагать, что эффективная пористость глин в процессе фильтрационного переноса через них водных растворов определяется эффективным сечением поровых каналов при заданном режиме фильтрации, т. е. сечением, исключающим слой так называемой граничной фазы воды. Кроме того, говоря об эффективной пористости этих глин, т. е. пористости, в пределах которой присутствует только объемная вода, следует учитывать: 1) соотношение толщины различных категорий этой воды, т. е. воды в объеме и так называемого «подплавленного» слоя повышенной подвижности [23]; 2) величину $\frac{\tau_0}{r}$ в пределах воды в объеме, обладающей следами сдвиговой прочности (где $\tau_0 \approx 5 \cdot 10^{-3} - 10^2 \text{ дин}/\text{см}^2$, r — эффективный радиус капилляра), поскольку эта величина определяет значение начального градиента фильтрации [101].

Часть III

ПРОГНОЗ ИЗМЕНЕНИЙ СВОЙСТВ ГЛИНИСТЫХ ПОРОД ВО ВРЕМЕНИ ПОД ВЛИЯНИЕМ ИЗМЕНЕНИЯ ГИДРОХИМИЧЕСКОГО РЕЖИМА

Прогноз изменений инженерно-геологических свойств глинистых пород в различных гидрохимических условиях в настоящее время затруднен вследствие отсутствия теоретической базы, касающейся природы процессов, происходящих в глинистых естественных системах, а также несовершенства используемых пока в механике грунтов моделей этих систем. Тем не менее практика строительства и в первую очередь гидротехнического на глинистых грунтах в сложных гидрохимических условиях требует сейчас разработки основ инженерно-геологического прогнозирования изменения свойств глинистых пород во времени с учетом возможного изменения гидродинамического и гидрохимического режимов, возникающих как следствие возведения самого сооружения, так и по другим причинам.

Примером такой ситуации являются условия, возникшие, например, в связи со строительством и в послестроительный период в основании здания Волжской ГЭС им. В. И. Ленина, воздвигнутого на мощной толще монтмориллонитовых глин. В результате строительства ГЭС произошли определенные изменения гидрохимического и гидродинамического режимов в грунтах, залегающих в основании сооружения. Вследствие подъема уровня воды в верхнем бьефе плотины произошло увеличение гидростатического давления и, как следствие этого, дополнительный подток высокоминерализованных вод карбона в водоносные горизонты кинельских и четвертичных глин, залегающих в основании ГЭС. Взаимодействие глин с водами дренирующих горизонтов повышенной минерализации, безусловно, вызвало нарушение физико-химического равновесия в сложной системе глина — вода — ионы. Однако для практически ощутимого нарушения равновесного состояния в глинистой системе, выражающегося в постепенном изменении их физико-механических свойств под воздействием прежней внешней нагрузки, должен произойти процесс опреде-

ленного перераспределения воды и ионов в глине в значительном ее объеме, т. е. должен произойти перенос через глины вещества. Следовательно, скорость установления нового физико-химического равновесия в глине после изменения гидрохимического режима в дренирующих глину водоносных горизонтах будет зависеть от проницаемости глины относительно раствора электролитов и ионов под воздействием соответствующих градиентов напора или концентрации электролита.

Современные физико-химические исследования равновесия в дисперсных системах (в частности, в глинах) между тонкими слоями жидкости (между частицами) и жидкостью в объеме показали, что достижение указанного равновесия происходит путем постепенного выравнивания химических потенциалов жидкости в тонких слоях и в объеме ее за счет изменения толщины этих слоев под действием внешних сил. Однако результаты исследований еще не могут быть использованы для решения практических вопросов в инженерной геологии ввиду незавершенности теоретических разработок в этом направлении, а также ввиду неоднородности и сложности естественных глинистых пород. Тем не менее проведенные нами исследования основных закономерностей физико-химического равновесия в водонасыщенных глинах в условиях воздействия на них внешней нагрузки и переменного гидрохимического режима позволяют уже сейчас наметить практические пути прогнозирования направления и скорости ожидаемых деформаций глинистых пород, залегающих в основании сооружения.

В этой части работы будут изложены некоторые материалы по разработке основ метода физико-химического прогнозирования изменений инженерно-геологических свойств глинистых пород в основании гидroteхнических сооружений.

Глава VII

ИЗМЕНЕНИЯ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГЛИНИСТЫХ ПОРОД В ОСНОВАНИИ ВОЛЖСКОЙ ГЭС им. В. И. ЛЕНИНА В УСЛОВИЯХ ИЗМЕНЯЮЩЕГОСЯ ГИДРОХИМИЧЕСКОГО РЕЖИМА

В основании здания ГЭС залегает мощный слой плотных глинистых грунтов, сверху представленных глинами аллювиальных отложений четвертичного периода мощностью до 15—20 м, а ниже кинельскими озерными глинами третичного периода. Кинельские глины, если не считать тонких (от 2 до 7 м) алеврито-песчаных прослоек, в двух местах прорезающих верхние отложения

этих глин, простираются на глубину порядка 175 м и подстилаются скальными несжимаемыми коренными породами — известняками карбона. Вся сжимаемая толща грунтов была подразделена на ряд слоев. Схематические геологические разрезы глинистых пород в основании ГЭС представлены на рис. 64. Средняя нагрузка на основание ГЭС составляет 5,5 кгс/см².

Исследование состава глинистых пород, проведенное в основании ГЭС (минералогический, катионный, гранулометрический, поровые воды и др.), показало, что они чрезвычайно активны в физико-химическом смысле, поскольку более 50% глинистой фракции представлено монтмориллонитом, а поровые воды содержат в преобладающем количестве ионы натрия. Вследствие этого они обладают большой удельной поверхностью, диапазон же изменения их свойства при переходе из одного равновесного состояния в другое должен быть максимальным среди глинистых пород. В связи с этим можно сказать, что изменение гидрохимического режима в данном глинистом массиве может привести к весьма ощутимым последствиям в смысле изменения свойств этих глин. Однако для прогноза возможных деформаций в условиях нового гидрохимического режима необходимо проанализировать направление и скорость смещения физико-химического равновесия. Этот вопрос был рассмотрен нами с точки зрения оценки: 1) реального смещения гидрохимического режима и его сущности; 2) скорости переноса через массу глины вещества (ионов, растворов солей) в процессе естественного установления физико-химического равновесия; 3) максимально возможного изменения водоудерживающей способности глин вследствие их засоления на различных этапах этого процесса; 4) изменения свойств глинистых грунтов в основании ГЭС в течение одного столетия.

Исследование состава и свойств четвертичных и кинельских глий в основании ГЭС по глубине их залегания, а также общих геологических условий формирования этих глинистых пород позволило заключить, что они сформировались в условиях пресного водоема озерного типа. Поэтому для них было характерным отсутствие в обменном состоянии ионов натрия и крайне незначительная минерализация поровых вод. Однако на определенном этапе развития произошло изменение гидрохимического режима в этом районе. По-видимому, под влиянием изменения гидродинамического режима грунтовых вод соленые хлоридно-натриевые воды карбона начали проникать в некоторые водоносные горизонты среди этих глин. В результате соприкосновения пресных кинельских глин с хлоридно-натриевыми водами произошло естественное нарушение равновесных условий в глинистой системе, начался процесс их диффузационного засоления с попутным изменением состава обменных катионов глин в результате ионного обмена. Обменные кальций и магний частично стали замещаться натрием. В глинах началось постепенное (в процессе их диффузационного засоления) формирование хлоридно-натриевого порового

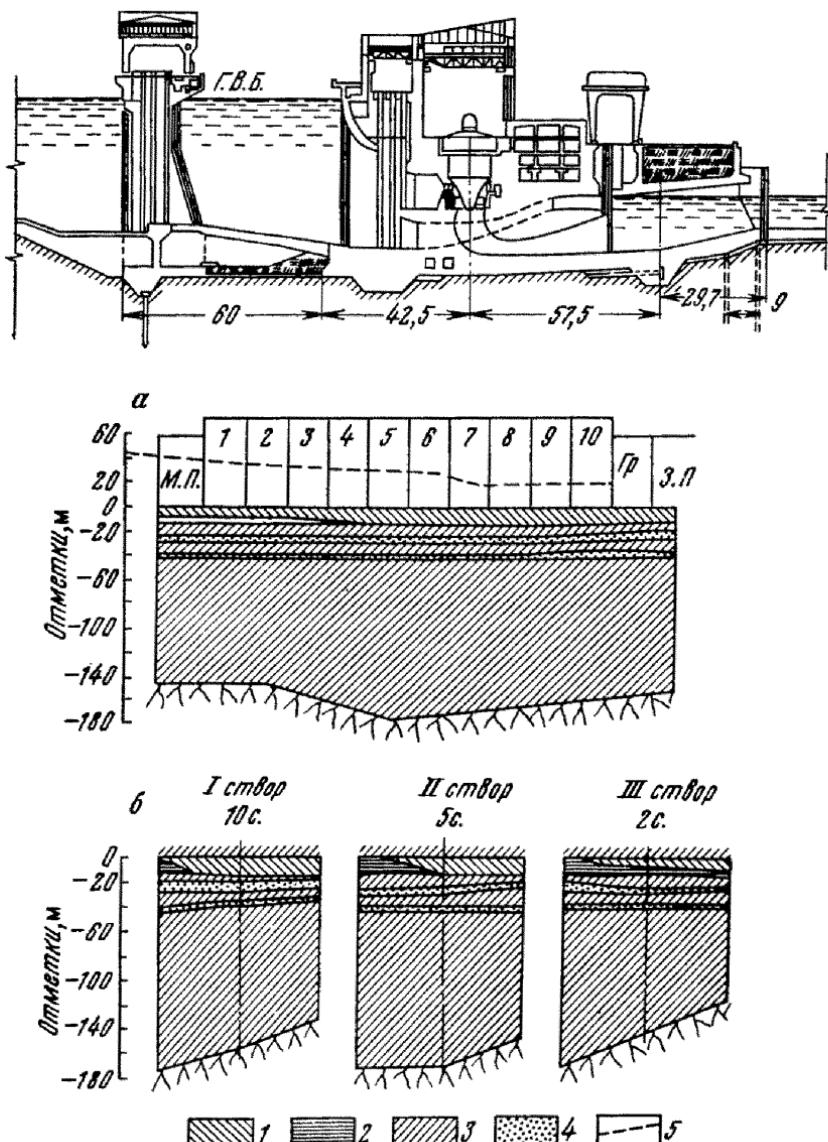


Рис. 64. Поперечный разрез здания Волжской ГЭС им. В. И. Ленина и схематические геологические разрезы (а — по оси здания ГЭС; б — по трем расчетным створам):
 1 — глина и суглинок средние; 2 — глина грубая; 3 — глина тонкая; 4 — несжимаемый слой, алевриты и пески; 5 — поверхность земли; М.П. — монтажная площадка, З.П. — земляная плотина; Гр — грязеспуск

раствора. Очевидно, фронт диффузионного засоления шел от водоносных горизонтов в толщу глины. При этом должны были изменяться и их свойства. Исследования состава и свойств кинельских и четвертичных глин, залегающих в основании ГЭС, показали, что минералогический тип глин по всему изученному разрезу практически не меняется. В основном это монтмориллонитовые глины с большей или меньшей примесью гидрослюдистых минералов и каолинита в глинистой фракции. Результаты химических анализов поровых вод, отжатых из кинельских и четвертичных глин, показали, что в течение многовекового диффузионного засаления глин в основании ГЭС этот процесс очень заметно затронул кинельские глины, залегающие непосредственно ниже водоносного 8-го слоя. Выше 8-го слоя кинельские глины затронуты этим процессом слабее, а четвертичные глины, в основном залегающие под подошвой сооружения,— еще слабее. Процесс многовекового засаления ранее пресных кинельских глин отразился на их свойствах и состоянии. В частности, было замечено, что с глубиной объемный вес и пористость засоленных кинельских глин увеличиваются. Экспериментально было определено, что уплотненность этих глин не соответствует величине внешней уплотняющей нагрузки. Поэтому эти глины можно отнести к так называемым «недоуплотненным». Причиной же отклонения уплотнения этих глин от обычного гравитационного явилось возникновение в глине дополнительного расклинивающего давления тонких жидких слоев между глинистыми частицами вследствие повышения ее гидрофильтрости за счет появления в поровом растворе ионов натрия. Это дополнительное расклинивающее давление проявилось как определенное дополнительное сопротивление глины уплотнению под возрастающим внешним давлением формирующихся слоев породы. Отмеченные выше закономерности формирования недоуплотненных глин позволяют предположить, что в условиях современного хлоридно-натриевого засаления четвертичных глин непосредственно под подошвой сооружения возможно возникновение дополнительных расклинивающих усилий, некомпенсированных внешней нагрузкой, составляющей в конкретных условиях $5,5 \text{ кгс}/\text{см}^2$. Это может проявиться в виде деформации набухания глин под сооружением со всеми нежелательными последствиями. Поэтому этот вопрос требует рассмотрения как со стороны исследования процесса засаления глин во времени, так и со стороны количественной оценки баланса действующих в данных глинах сил с учетом возможного их хлоридно-натриевого засаления.

Следовательно, весь комплекс исследований, необходимых для прогнозирования свойств глин, залегающих в основании сооружения в конкретных условиях гидрохимического режима в этом районе, можно подразделить на несколько этапов:

1. Установление факта изменения гидрохимического режима в глинистых породах, залегающих в основании сооружения.

2. Определение скорости смещения физико-химического равновесия в водонасыщенных глинах в основании сооружения путем исследования фильтрационного и диффузионного переноса электролитов и ионов, определения величин коэффициентов фильтрации и диффузии с учетом моделирования природных условий (градиенты напора и концентрации).

3. Качественная и количественная оценка баланса сил, действующих в глинистых породах в основании сооружения, в условиях как исходного равновесного состояния под действующей внешней нагрузкой, так и равновесия, ожидаемого в новом гидрохимическом режиме, на всех стадиях установления его во времени. Эта оценка производится согласно основному уравнению физико-химического равновесия в водонасыщенных глинах: $P_{\text{вн}} - P_{\text{раскл}} = 0$. При этом количественно оценивается изменение величины расклинивающего давления $P_{\text{раскл}}$, поскольку величина $P_{\text{вн}}$ остается неизменной. Величина же $P_{\text{раскл}}$, т. е. равнодействующая сил молекулярного притяжения между частицами и ионно-электростатического отталкивания между ними, в условиях изменяющегося гидрохимического режима может как увеличиваться, так и уменьшаться. Эти условия были рассмотрены нами подробно в главе V. Следовательно, дополнительно возникающая величина $\Delta P_{\text{раскл}}$ может быть как со знаком плюс, характеризуя в этом случае тенденцию к набуханию глин, так и со знаком минус, характеризуя возникающую тенденцию к уплотнению, т. е. дополнительному сжатию глины под той же нагрузкой. Определив экспериментальную величину $\Delta P_{\text{раскл}}$ и принимая во внимание скорость изменения концентрации порового раствора глин вследствие их засоления (или выщелачивания), строится зависимость $\Delta P_{\text{раскл}}(C)$, где C — концентрация порового раствора. На основании этой зависимости оценивается величина дополнительно возникающего расклинивающего давления ($\pm \Delta P_{\text{раскл}}$), соответствующая времени протекания процессов в данных глинистых породах, на которое составляется прогноз.

4. С помощью уравнения равновесия в водонасыщенной глине под нагрузкой, отражающего ее временное релаксирующее состояние вследствие пластично-вязких свойств тонких прослоев воды ($P_{\text{вн}} - P_{\text{раскл}} \mp P_r = 0$), оценивается степень практического значения (в смысле возможных деформаций) ожидаемого изменения величины $\Delta P_{\text{раскл}}$ в глинистой системе с учетом времени, на которое делается прогноз. Это осуществляется путем сопоставления полученных величин $\Delta P_{\text{раскл}}$ со значением P_r (или $2P_r$), т. е. с величиной пластического сопротивления тонких жидким слоев в глине сжатию и растяжению. Теоретическое обоснование этого приема и метод расчета величины P_r приведены в главе V.

Очевидно, неблагоприятный прогноз в смысле возможных дополнительных деформаций набухания глин в основании сооружения наблюдается в том случае, когда $+\Delta P_{\text{раскл}}$ превышает вели-

чину P_c , или величину $2P_c$, а естественное равновесие в глинах нарушено в период строительства.

5. Оценка возможности изменения структурной прочности глин в основании сооружения за счет качественных и количественных изменений в них структурных связей. Этот этап исследований выполняется путем проведения соответствующих экспериментальных исследований, лежащих в основе определения так называемого коэффициента конденсационного упрочнения глинистой структуры.

Рассмотрим теперь подробнее весь комплекс исследований для прогнозирования изменений свойств глинистых пород в основании Волжской ГЭС им. В. И. Ленина.

На основании данных химического анализа поровых растворов, отжатых из четвертичных и кинельских глин различных горизонтов по глубине их залегания от подошвы сооружения, а также поровых вод водоносных горизонтов в этих глинах была установлена следующая средняя общая минерализация поровых вод по слоям: а) в четвертичных глинах $\approx 1,5\text{--}2,0 \text{ г/л}$; б) в кинельских глинах: в слое $2\text{--}2\text{--}3 \text{ г/л}$, в слое $7\text{--}2\text{--}3 \text{ г/л}$, в слое $9\text{--}10\text{--}20 \text{ г/л}$. По данным многолетних анализов известно, что в водоносном слое 8, залегающем в кинельских глинах, в основном преобладают хлоридно-натриевые воды; средняя минерализация этих вод составляет 30 г/л . В поровых растворах глин так же резко преобладает NaCl . Выше было отмечено, что четвертичные и частично кинельские глины, лежащие непосредственно под подошвой сооружения, почти не затронуты процессами засоления, поскольку верхние водоносные горизонты в этих глинах раньше были слабо минерализованы. Однако вследствие увеличившегося в результате сооружения плотины и подъема уровня воды в Волге гидростатического давления усилилась разгрузка высокоминерализованных глубинных вод в верхние водоносные горизонты. Для прогнозирования изменения свойств глин в основании ГЭС нами было учтено следующее: а) максимальная минерализация воды в верхних водоносных горизонтах составляет 30 г/л ; б) в поровых водах преобладает NaCl ; в) для моделирования использовались искусственно приготовленные растворы в соответствии со средним составом вод глубоких водоносных горизонтов с общей минерализацией 30 г/л .

Для установления возможных путей и скорости засоления глин, залегающих непосредственно под сооружением, была проведена экспериментальная работа по определению скорости процессов фильтрации и диффузии в четвертичных и кинельских глинах естественной структуры с моделированием естественных условий. Для этого мы воспользовались установкой УИПК-1м, произведя некоторую модернизацию ее кернодержателя. На основании большого экспериментального материала по определению величины коэффициента фильтрации K_f , изучаемых глин относительно хлоридно-натриевых растворов было установлено, что эти

величины очень близки между собой и в среднем составляют $K_F = 3 \cdot 10^{-10}$ см²/с. Соответственно средняя величина коэффициента диффузии для этих глин относительно раствора NaCl составляет $K_d = 2 \cdot 10^{-7}$ см²/с. В соответствии с материалом и расчетами, приведенными в главе IV, был оценен порядок величины начального градиента фильтрации (J_0) в этих глинах, который составляет примерно 50. Из этого следует, что основным процессом, обусловливающим перенос вещества через глины в основании ГЭС, является диффузия ионов (в основном хлора и натрия) в направлении от водоносных горизонтов в глубь глины. Принимая во внимание среднюю величину эффективного коэффициента диффузии для этих глин $K_d = 2 \cdot 10^{-7}$ см²/с и сделав определенные допущения в градиенте концентрации и минерализации вод в водоносных горизонтах, а также учитывая естественную влажность глин, мы рассчитали скорость диффузионного засоления этих глин. Оказалось, что в течение ста лет концентрация порового раствора в глинах основания ГЭС станет равной ~ 5 г/л. С учетом этой скорости процесса диффузионного засоления глин и был сделан прогноз изменений свойств глин в основании ГЭС на период ближайших ста лет.

Следствием диффузионного засоления Ca—Mg- и Ca—Mg—Na-глин в основании ГЭС за счет хлоридно-натриевых вод водоносных горизонтов с учетом ионного обмена и качества образующегося порового раствора является повышение их потенциальной возможности удерживать при том же внешнем давлении большее количество жидкой фазы или при постоянстве первоначального объема развитие дополнительного расклинивающего давления $\Delta P_{\text{раскл}}$. Этот случай с качественной стороны был подробно рассмотрен в главе V. Для оценки процесса с количественной стороны, согласно описанному выше третьему этапу исследования, мы определяли экспериментально зависимость водоудерживающей способности четвертичных и кинельских глин, отобранных из основания ГЭС, в функции давления, т. е. $W = f(P_{\text{ви}})$ для ряда определенных гидрохимических уровней, а затем по полученным данным примерно оценивали количественно величины дополнительного расклинивающего давления $\Delta P_{\text{раскл}}$, которое может возникнуть вследствие изменения гидрохимического режима в глинистой системе. Методика исследования сводилась к следующему. Из четвертичных и кинельских глин, взятых из основания ГЭС, были приготовлены пасты на дистиллированной воде и на растворе электролита преимущественно хлоридно-натриевого состава с общей минерализацией от 7 до 120 г/л. В результате проведенных компрессионных испытаний этих паст были получены однотипные зависимости равновесного влагосодержания четвертичных и кинельских глин от внешней уплотняющей нагрузки для соответствующей степени засоления глин. На рис. 65 представлена такая зависимость для одной из глин, взятой из-под основания ГЭС. Здесь показана зависимость $W = f(P_{\text{ви}})$ для гли-

ны с различной концентрацией хлоридно-натриевого порового раствора. В процессе компрессионного испытания нами учитывалась только первичная консолидация глин, т. е. считалось, что равновесие наступало тогда, когда деформация сжатия глины за сутки не превышала 0,01 мм. Из рис. 65 видно, что появление в глинистой системе хлоридно-натриевого порового раствора повышает ее равновесную водоудерживающую способность вплоть до увеличения общей минерализации этого раствора до 63 г/л, т. е. до концентрации, вдвое превосходящей реальную концентрацию в водоносных горизонтах этих глин. При более высокой минерализации порового раствора наблюдается снижение водоудерживающей способности глины. Аналогичные зависимости были получены для всех исследованных нами глин.

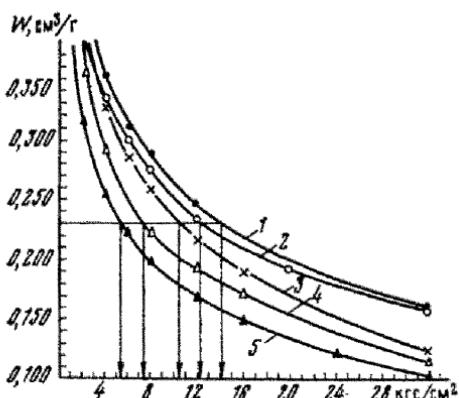


Рис. 65. Водоудерживающая способность кинельской глины (пасты) из основания ГЭС в функции давления в зависимости от концентрации хлоридно-натриевого порового раствора (по данным компрессионных испытаний паст, приготовленных на растворах электролита различной концентрации С):

1 — С=64 г/л; 2 — С=31 г/л; 3 — С=123 г/л;
4 — С=8 г/л; 5 — паста на дистиллированной воде

трации порового раствора) возможно только повышение водоудерживающей способности глины, т. е. возрастание равновесного потенциального влагосодержания этих глин под одной и той же внешней нагрузкой.

С помощью полученных зависимостей $W=f(P_{\text{ви}})$ для четвертичных и кинельских глинистых паст различной степени засоления можно рассчитать величины дополнительных расклинивающих усилий, возникающих в этих глинах при том или ином хлоридно-натриевом их засолении при наличии внешней нагрузки, равной $\sim 5,5 \text{ кгс/см}^2$ (давление на глины под подошвой сооружения). Из графика зависимостей $W=f(P_{\text{ви}})$, приведенного на рис. 65, видно, что одно и то же равновесное влагосодержание в глинах с различной концентрацией порового раствора соответствует различным внешним нагрузкам. Для того чтобы определить величину нагрузки, с помощью которой можно было бы дегидратировать глину с тем или иным поровым раствором до влагосодержания, равного таковому для незасоленной глины и соответствующего бытовому давлению, следует из точки на оси абсцисс,

характеризующей величину внешнего давления ($\sim 5,5$ кгс/см 2), восстановить перпендикуляр до пересечения с гиперболой, соответствующей незасоленной глине (кривая 5 на рис. 65), и через точку пересечения провести прямую, параллельную оси абсцисс. Далее из точек ее пересечения с остальными гиперболами нужно опустить перпендикуляры до пересечения с осью абсцисс. В результате на последней будут отсечены величины равновесного внешнего давления. Если из этих величин $P_{ви}$ вычесть значение $P = 5,5$ кгс/см 2 , то получится величина $\Delta P_{ви}$, которая должна компенсировать дополнительное расклинивающее давление $\Delta P_{раскл}$, возникающее при определенном диффузионном засолении глины. С помощью полученных таким путем величин $\Delta P_{раскл}$ был построен далее график зависимости $\Delta P_{раскл} = f(C)$, где C — концентрация порового раствора глин. Эта зависимость представлена на рис. 66. Здесь же показана зависимость $\Delta P_{раскл}$ от C , возникающего в процессе диффузионного выщелачивания четвертичной глины, предварительно засоленной до $C = 31$ г/л (прямая 4 на рис. 66).

Из рисунка 66 видно, что: 1) максимальная величина $\Delta P_{раскл}$ возникает в этих глинах при достижении концентрации хлоридно-натриевого раствора 70 г/л; 2) при диффузионном выщелачивании глин, содержащих хлоридно-натриевый поровый раствор, также возникает дополнительное расклинивающее усилие, достигающее максимальной величины при полном выщелачивании электролита из глины.

На основании предыдущих расчетов скорости диффузионного засоления водонасыщенных глин, залегающих непосредственно под сооружением, мы пришли к выводу, что за столетний период концентрация хлоридно-натриевого порового раствора в данных глинах может повыситься до ~ 5 г/л, а величина дополнительного расклинивающего давления в этих же глинах может достигнуть в среднем $\sim 2,5$ кгс/см 2 , т. е. мы получили искомое значение $\Delta P_{раскл} = +2,5$ кгс/см 2 .

4. Теперь остается рассчитать ту критическую величину дополнительного положительного расклинивающего давления в исследуемых глинах основания ГЭС, которая разделяет стадии установленного нами в главе V медленного и быстрого набухания

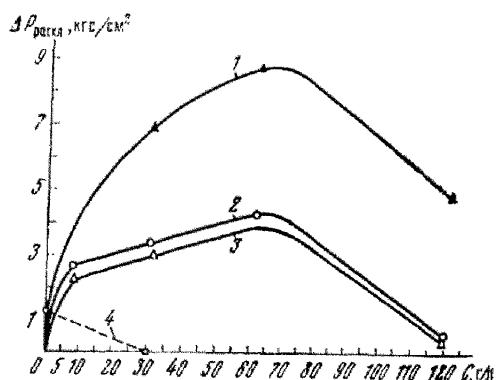


Рис. 66. Зависимость величины дополнительного расклинивающего давления $\Delta P_{раскл}$ в глинах основания ГЭС за счет их диффузионного засоления (NaCl) от концентрации порового раствора C :

1 — кинельская глина; 2—3 — четвертичные глины из различных скважин; 4 — диффузионное выщелачивание глины

глин. Для данных глин, претерпевших в процессе строительства сначала разгрузку, а затем нагрузку от сооружения, несколько превысившую прежнее равновесное значение $P_{\text{раскл}}$, величина осмотической связности (см. главу V) или та самая критическая величина $\Delta P_{\text{раскл}}$, о которой мы говорили выше, будет соответствовать величине $2P_t$. В соответствии с приведенными в главе V данными $P_t \approx 0,3P_{\text{ви}}$, т. е. в конкретном случае $2P_t \approx 3,3 \text{ кгс}/\text{см}^2$. Таким образом, мы получили для рассматриваемого нами случая $\Delta P_{\text{раскл}} 2P_t$ (при $\Delta P_{\text{раскл}} \approx 2,5 \text{ кгс}/\text{см}^2$).

На основании этих данных можно заключить, что заметного набухания глин в основании Волжской ГЭС в результате их диффузионного хлоридно-натриевого засоления или выщелачивания не произойдет вследствие того, что скорость протекания этого процесса бесконечно мала (стадия медленного набухания).

5. Проведенные экспериментальные исследования возможности изменения структурной прочности глин в основании ГЭС по профилю их залегания в связи с диффузионным засолением посредством определения пластической прочности глин с помощью конического пластомера и расчета коэффициента кондесационного упрочнения их структуры показали, что процесс диффузионного засоления глин в основании ГЭС при определенном его развитии (повышении концентрации порового раствора выше 4—5 г/л) может привести к некоторому небольшому упрочнению этих глин за счет частичной кристаллизации солей из порового раствора и упрочнения структурных связей глин (возникновение следов цементационных связей). Подробно этот материал изложен в главе VI.

На основании всего комплекса выполненных исследований был сделан общий вывод о том, что никаких неблагоприятных изменений физико-механических свойств глинистых пород в основании Волжской ГЭС, связанных с нарушением гидрохимического режима, в этом районе не произойдет.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Глинистая порода — объект исследования в инженерной геологии — рассмотрена как дисперсная система (глинистые минералы — вода — ионы), свойства которой в естественных условиях определяются сложным физико-химическим балансом сил. Этот баланс, обусловленный внешней средой и природой глинистых минералов, управляет формированием структуры глинистой породы и ее физико-механических свойств. При этом главное значение в водонасыщенных глинах приобретает физико-химическое равновесие между тонкими водными слоями и жидкостью в объеме (водоносные, дренирующие горизонты и др.). Всякое изменение гидрохимического режима в природе влечет за собой изменение свойств и состояния глин и сопровождается определенным переносом через них вещества (воды, растворов электролита, ионов).

Исследование природы и физико-химических закономерностей сложного баланса процессов и сил в глинистой дисперсной системе, представленное в данной работе, показало перспективность развития этого направления в инженерной геологии для решения многих вопросов строительства в сложных гидрохимических условиях, а также для разработки долгосрочных прогнозов деформаций глинистых грунтов в основании сооружений в условиях изменяющегося гидрохимического режима.

В дальнейшем развитии этого направления в инженерной геологии можно наметить следующие перспективы:

1. Внедрение в механику грунтов новых представлений об основных условиях физико-химического равновесия в водонасыщенных глинах, новых моделей и соответствующих граничных условий, отражающих природу процессов на границе фаз в глинистой дисперсной системе. Это позволит осуществить новый методологический подход к исследованию прочностных и деформационных

свойств глинистых пород, на которые не могут механически переноситься методы и принципы механики сплошных сред.

2. Исследование природы и закономерностей переноса растворов через слои глинистых пород и решение ряда гидрогеологических вопросов, связанных с изучением природы формирования подземных вод, а также с захоронением в глубинные водоносные горизонты промышленных стоков, созданием противофильтрационных экранов гидротехнических сооружений и др. Решение вопросов этой проблемы может найти практическое применение и для инженерной геологии (изменение физико-механических свойств глинистых пород вследствие переноса через них растворов и ионов).

3. Развитие реологии глинистых пород и особенно познания природы их реологических свойств в связи с исследованием структуры глины, вязко-пластичных свойств тонких слоев полярных жидкостей на границе твердой фазы, а также процессов переноса через глину вещества.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абрамов С. П. Уплотнение глинистых осадков в процессе диагенеза, его причины и следствия. — В кн.: Проблемы инженерной геологии. М., 1970, с. 89—94.
2. Алешин С. Н. К вопросу адсорбции воды в почве. — «Тр. Сов. секции МАП», 1936, т. 5, № 2, с. 537—553.
3. Алешин С. Н., Болдырев А. И. Определение поглощенного натрия в почвах при помощи натрий-стеклянного электрода. — «Почвоведение», 1962, № 1, с. 114—121.
4. Альзубайди А. Х. Применение Na—K-стеклянных электродов для изучения активности катионов в почвах и некоторых вопросов ионного обмена. [Автограф. дисс.] М., Изд-во МГУ, 1966, 16 с.
5. Андрианов П. И. Связанная вода почв и грунтов. — «Тр. Ин-та мерзлотоведения им. В. А. Обручева», 1946, т. 3, с. 5—138.
6. Анианин А. А. Кристаллизация воды в замерзающих и мерзлых горных породах. — В кн.: Современное представление о связанной воде в породах. М., 1963, с. 59—69.
7. Анианин А. А. Особенности воды в промерзающих тонкодисперсных горных породах. — В кн.: «Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах». М., 1972, с. 269—270.
8. Анианин А. А. Оценка средней толщины пленок воды в талых и мерзлых тонкодисперсных горных породах. — «Связанная вода в дисперсных системах», 1972, вып. 2, с. 106—113.
9. Поглощение ионов тяжелых металлов глинами и почвами в динамических условиях. — «Коллоидный журнал», 1948, т. 10, вып. 6, с. 401—405. Авт.: И. Н. Антипов-Каратайев, М. А. Пасвик-Хлопина, М. С. Меркулова, В. И. Гребенщикова.
10. Антипов-Каратайев И. Н., Келлерман В. В., Хан Д. В. О почвенном агрегате и методах его исследования. М., Изд-во АН СССР, 1948, с. 83.
11. Антипов-Каратайев И. Н., Кадер Г. М. О природе поглощения ионов почвами и глинами. — «Коллоидный журнал», 1947, т. 9, вып. 2, с. 81—96.
12. Адсорционные свойства монтмориллонитовых глин. — «Коллоидный журнал», 1952, т. 14, № 6, с. 399—407. Авт.: Б. П. Беренг, В. П. Древинг, А. В. Кигелев, В. В. Серпинский, М. Д. Сурова, К. Д. Щербакова.
13. Бернал Д., Фаулер Р. Структура воды и ионных растворов. — «Успехи физических наук», 1934, т. 14, № 5, с. 586—598.
14. Бернал Д. Д. Роль воды в кристаллических веществах. — «Успехи химии», 1956, т. 25, вып. 5, с. 643—661.
15. Бернал Д. Д. Рост кристаллов. Т. 5. М., «Наука», 1965, 149 с.
16. Блох А. М. Структура воды и геологические процессы. М., «Недра», 1969, 216 с.

17. Бокий Г. Б. Кристаллохимические соображения о поведении воды в мерзлых глинистых грунтах. — «Вест. МГУ, сер. геол.», 1961, № 1, с. 15—21.
18. Бондаренко Н. Ф., Нерпин С. В. Сдвиговая прочность жидкостей и ее учет при исследовании поверхностных явлений. — «Тр. Ленингр. ин-та инж. водного транспорта», 1956, вып. 23, с. 34—40.
19. Бондаренко Н. Ф. Исследование электроосмоса в глинистых грунтах в связи с проблемой регулирования их строительных свойств. Автореф. дисс. Л., 1962, 16 с.
20. Бондаренко Н. Ф., Нерпин С. В. Исследование свойств граничных фаз жидкости электроосмотическим методом. — В кн.: Современное представление о связанной воде в породах. М., 1963, с. 115—122.
21. Бондаренко Н. Ф., Нерпин С. В. Сдвиговая прочность жидкостей и ее учет при исследовании поверхностных явлений. — В кн.: Исследования в области поверхностных сил. М., 1967, с. 401—407.
22. Бондаренко Н. Ф. Исследование природы фильтрационных аномалий. [Автореф. докт. дис.] Л., 1968, 35 с.
23. Бондаренко Н. Ф., Нерпин С. В. Соотношение между сдвиговой прочностью жидкостей в объеме и граничных слоях. — В кн.: Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах. М., 1972, с. 281—289.
24. Брилинг И. А. Исследование переноса водных солевых растворов в порах глинистых грунтов. — «Вест. МГУ, сер. геол.», 1967, № 2, с. 90—99.
25. Брилинг И. А. Фильтрационная проницаемость водоацетиленовых глин. — «Тр. Международн. симпозиума. Инженерно-геологические свойства глинистых пород и процессы в них», вып. 1, 1972, с. 118—125.
26. Бунеев А. Н., Крюков П. А., Рейгарден Б. В. Опыт отжимания растворов из осадочных горных пород. — «Докл. АН СССР», 1947, № 7, с. 707—709.
27. Быков В. Т. Исследование структуры природных сорбентов. — В кн.: Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. М., 1953, с. 131—136.
28. Вдовенко В. М., Гуриков Ю. В., Легин Е. К. Растворимость неэлектролитов в D_2O и структура воды. — «Докл. АН СССР», 1967, т. 94, № 1, с. 126—129.
29. Веденеева Н. Е. Дублетная адсорбция красителей как основа спектрофотометрического метода исследования глин. — В кн.: Вопросы минералогии осадочных образований. Кн. 3, 4. Львов, 1956, с. 641—653.
30. Вигнер Г. Избранные работы. Под ред. И. Н. Антипова-Каратеева. М., Сельхозгиз, 1941, 311 с.
31. Вигнер Г. Ионный обмен и структура. — «Почноведение», 1936, № 3, с. 353—375.
32. Викулова М. Ф., Звягин Б. Б. и др. Методическое руководство по петрографо-минералогическому изучению глин. М., Госгеолтехиздат, 1957, 448 с.
33. Вопросы минералогии глин (сб. статей под ред. В. П. Петрова). М., Изд-во иностр. лит., 1962, 463 с.
34. Вяхирев Н. П. Дифрактометрическое исследование механических и химически обработанных глинистых минералов. — «Рентгенография минерального сырья», 1964, вып. 4, с. 153—163.
35. Гапон Е. Н., Жупахина Е. С. Динамический метод определения емкости поглощения. — «Докл. АН СССР», 1950, т. 72, № 4, с. 721—724.
36. Гедроиц К. К. Ученie о поглотительной способности почв. М., Сельхозгиз, 1933, 206 с.
37. Горбунов Н. И. Поглотительная способность почв и ее природа. М., Сельхозгиз, 1948, 216 с.
38. Горбунов Н. И. Диссоциация коллоидов почв и новый метод ее определения. — «Почноведение», 1944, № 7—8, с. 353—361.

39. Горькова И. М. Исследование глинистых пород при помощи конического пластометра. — «Коллоидный журнал», 1956, т. 18, вып. 1, с. 26—30.
40. Горькова И. М. Глинистые породы и их прочность в свете современных представлений коллоидной химии. — «Тр. Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР», 1957, т. 15, с. 26—52.
41. Горькова И. М. Структурообразование глин и его исследование в инженерной геологии. — В кн.: Исследование и использование глин (мат-лы совещ. во Львове). Львов, 1958, с. 280—290.
42. Горькова И. М. Влияние воды на агрегацию почвенных и грунтовых дисперсных систем. — «Почвоведение», 1948, № 4, с. 260—267.
43. Горькова И. М. Теоретические основы оценки осадочных пород в инженерно-геологических целях. М., «Наука», 1966, 136 с.
44. Горькова И. М. Структурные и деформационные особенности осадочных пород. М., «Наука», 1965, 128 с.
45. Горькова И. М., Чепик В. Ф., Рябичева К. Н. О природе плавучности песчано-коллоидных пород. — «Тр. Лабор. гидрогеол. проблем АН СССР», 1957, т. 15, с. 62—152.
46. Горькова И. М., Реутова Н. С. и др. Комплексная оценка инженерно-геологических свойств глинистых и лёссовых пород. М., «Наука», 1969, 120 с.
47. Грибина И. А., Тарасевич Ю. И. Изучение состояния воды в каолините методом Н- и К-спектроскопии. — «Геохимия», 1971, № 7, с. 878—882.
48. Грим Р. Е. Минералогия глин. М., Изд-во иностр. лит. 1959, 452 с.
49. Гуменский В. М. Явление тиксотропии грунтов и метод вибрации. — «Коллоидный журнал», 1954, т. 16, вып. 6, с. 421—424.
50. Гуриков Ю. В. Структура и термодинамические свойства воды. Применение модели Самойлова к расчету свободной энергии воды. — «Структурная химия», 1965, № 6, с. 817—824.
51. Денисов Н. Я., Жукова В. М. Поровое давление и сопротивление сдвигу глинистых пород. — В кн.: Информационные мат-лы № 3 к совещ. по устойчивым сооруж. при незаверш. консолидации глинистых пород их основания. М., 1957, с. 17—31.
52. Дерягин Б. В., Обухов Е. В. Аномальные свойства тонких слоев жидкостей. — «Коллоидный журнал», 1935, т. I, вып. 5, с. 385—398.
53. Дерягин Б. В., Кусаков М. Экспериментальное исследование сольватации поверхностей в применении к построению математической теории устойчивости лиофильных коллондов. — «Изв. АН СССР, сер. хим.», 1937, № 6, с. 1119—1152.
54. Дерягин Б. В., Нерпин С. В. Равновесие, устойчивость и кинетика свободных пленок жидкости. — «Докл. АН СССР», 1954, т. 99, № 6, с. 1029—1032.
55. Дерягин Б. В., Зорин З. М. Оптическое исследование адсорбции и поверхностной конденсации паров вблизи насыщения. — «Докл. АН СССР», 1954, т. 98, № 1, с. 93—96.
56. Дерягин Б. В. Учение о свойствах тонких слоев воды в приложении к объяснению свойств глинистых пород. — В кн.: Совещ. по инж.-геол. свойствам горных пород и методам их изучения, т. I. М., 1956, с. 45—58.
57. Дерягин Б. В., Карасев В. В., Зорин З. М. Границные фазы как особое агрегатное состояние жидкостей. М., Изд-во АН СССР, 1956, с. 66—69.
58. Дерягин Б. В. Структурные особенности граничных слоев. — В кн.: Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции. М., 1957, с. 265—267.
59. Дерягин Б. В. Роль поверхностных сил в кинетике поверхностных явлений. — «Вест. АН СССР», 1959, № 5, с. 35—42.

60. Дерягин Б. В., Захаваева Н. И., Лопатина А. М. Исследования фильтрации растворов электролитов в высокодисперсных порошках. — В кн.: Исследования в области поверхностных сил. М., 1967, с. 175—186.
61. Дерягин Б. В. Поверхностные силы и их влияние на свойства гетерогенных систем. — В кн.: Исследования в области поверхностных сил. М., 1967, с. 11—15.
62. Дерягин Б. В., Чураев Н. В. Новые свойства жидкостей. М., «Наука», 1971, 176 с.
63. Дивисилова В. И. Взаимодействие водных растворов неорганических электролитов с глинами в процессе их набухания [Автореф. дисс.]. М., Изд-во МГУ, 1972, 23 с.
64. Долгов С. И. Исследования подвижности почвенной влаги и ее доступности для растений. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1948, 207 с.
65. Долгов С. И. О давлениях, удерживающих воду в почве. — «Докл. ВАСХНИЛ», 1948, вып. 2, с. 3—7.
66. Дубинин М. М. Адсорбция газов и паров и структура адсорбентов. — «Успехи химии», 1952, т. 21, вып. 5, 513 с.
67. Дубинин М. М. Исследование пористой структуры активных углей комплексными методами. — «Успехи химии», 1955, т. 24, вып. 1, с. 3—13.
68. Думанский А. В. Темпераия смачивания и гидрофильтрация дисперсных систем. — «Коллоидный журнал», 1950, т. 12, вып. 5, с. 319—325.
69. Думанский А. В. Лиофильность дисперсных систем. Воронеж, Изд-во Воронежск. гос. ун-та, 1940, с. 169.
- Думанский А. В., Думанская А. П. Связанная вода в почвах. Воронеж, «Изв. Ин-та коллоидн. химии», вып. 2, 1934, с. 43—49.
71. Ефремов И. Ф. Желатинирование разбавленных золей и суспензий. — «Коллоидный журнал», 1956, т. 18, № 3, с. 276—284.
72. Ефремов И. Ф., Нерпин С. В. К вопросу о построении кинетической теории желатинирования. — «Коллоидный журнал», 1957, т. 19, № 6, с. 757—758.
73. Ефремов И. Ф., Усьяров О. Г. Взаимодействие дисперсных частиц на далеком расстоянии. Взаимная фиксация дисперсных частиц различных размеров и формы. — «Коллоидный журнал», 1972, т. 34, вып. 2, с. 213—218.
74. Ефремов И. Ф., Лукашенко Г. М., Усьяров О. Г. Взаимодействие дисперсных частиц на далеком расстоянии и некоторые свойства периодических коллоидных структур. — В кн.: Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах. М., 1972, с. 35—40.
75. Железный Б. В. Температурное расширение и плотность воды в порах. Возможности пикнометрического определения плотности. Плотность жидкости в суспензии. — «Коллоидный журнал», 1972, т. 34, вып. 5, с. 701—706.
76. Жигач К. Ф., Кистер Э. Г. Скорость деформирования и механические свойства структур в глинистых суспензиях. — «Докл. АН СССР, нов. сер.», 1949, вып. 6, с. 813—815.
77. Звягин Б. Б., Франк-Каменецкий В. А. О принципах построения, оценке и смысле различных классификаций глинистых минералов. — «Зап. Всесоюз. минерал. об-ва», 1961, т. 90, № 6, с. 750—754.
78. Звягин Б. Б. Электроиография и структурная кристаллография глинистых минералов. М., «Наука», 1964, с. 122.
79. Звягин Б. Б. О классификации глинистых минералов и близких к ним слоистых минералов. — В кн.: Материалы к классификации глинистых минералов. М., 1961, с. 49—56.
80. Земятченский П. А. Глины СССР. М., Изд-во АН СССР, 1935, 359 с.
81. Зиангиров Р. С., Рабаев Г. С. Сжимаемость глин и факторы, ее определяющие. «Вест. МГУ, сер. геол.», 1970, № 4, с. 116—122.

82. Злочевская Р. И. Связанная вода в глинистых грунтах. М., Изд-во МГУ, 1969, 176 с.
83. Исследование свойств связанной воды и двойного электрического слоя системы «глина — раствор». — В кн.: Связанная вода в дисперсных системах. Вып. 1. М., 1970, с. 102—137. Авт.: Р. И. Злочевская, Р. С. Зиангиров, Е. М. Сергеев, А. П. Рыбачук.
84. Злочевская Р. И., Дивисилова В. И. О взаимодействии глин с растворами электролитов в процессе их набухания. — В кн.: Связанная вода в дисперсных системах. Вып. 2. М., 1972, с. 43—65.
85. Зорин З. М., Соболев В. Д., Чураев Н. В. Изменение капиллярного давления и вязкости жидкостей в кварцевых микрокапиллярах. — «Докл. АН СССР», 1970, т. 193, № 3, с. 630—633.
86. Зырин Н. Г., Орлов Д. С. Применение метода активности к исследованию реакций поглощения и обмена катионов в почвах. — «Вест. МГУ, сер. биол., почвоведение», 1956, № 1, с. 73—81.
87. Зырин Н. Г., Орлов Д. С. Методы определения активности ионов натрия в почвах и почвенных растворах. «Вест. МГУ, сер. биол., почвоведение», 1958, № 1, с. 71—80.
88. Зхус И. Д. Глинистые минералы и их палеогеографическое значение. М., «Наука», 1966, с. 279.
89. Карасев В. В., Дерягин Б. В. Измерения граничной вязкости по кинетике утоньшения смачивающих пленок жидкостей в процессе сдувания. — «Журн. физ. хим.», 1959, т. 33, вып. 1, с. 100—106.
90. Качинский Н. А. Механический и микроагрегатный состав почвы, методы его изучения. М., Изд-во АН СССР, 1958, с. 152.
91. Келлерман В. В. Физико-химические свойства водоустойчивых агрегатов в различных типах почв СССР. — В кн.: Вопросы физико-химии почв и методы исследования. М., 1959, с. 3—104.
92. Киселев А. В. Новые адсорбционные методы определения поверхностных адсорбентов. — «Успехи химии», 1945, т. 14, вып. 5, с. 367—394.
93. Киселев А. В. Из вступительного слова на конференции по адсорбции. — В кн.: Поверхностные химич. соединения и их роль в явлениях адсорбции. М., 1957, с. 5—8.
94. Киселев А. В. Новые проблемы исследования адсорбции. — «Коллоидный журнал», 1962, т. 24, № 2, с. 185—194.
95. Кобахидзе Е. Н., Шишниашвили М. Е., Серб-Сербина Н. Н. Тиксотропные и структурно-механические свойства суспензии аскангеля в зависимости от состава обменного комплекса. — «Коллоидный журнал», 1957, т. 19, № 3, с. 299—306.
96. Коган Я. Л. Аппаратура и методика определения порового давления в глинистых грунтах. М., изд. Гидропроекта, 1960, 26 с.
97. Комарова Н. А., Крюков П. А. Определение активности ионов натрия в дисперсных системах. — «Коллоидный журнал», 1959, т. 21, № 2, с. 189—194.
98. Комарова Н. А., Антипов-Каратеев И. Н. Активность обменных катионов натрия в глинистых и почвенных суспензиях. — В кн.: Физика, химия, биология и минералогия почв СССР. Доклад к VIII Международному конгрессу почвоведов. М., 1964, с. 212—218.
99. Костяной М. Г. Инженерно-геологические особенности глинистых пород района Каневских дислокаций. Киев, Изд-во АН УССР, 1963, 175 с.
100. Котов А. И. Экспериментальные исследования фильтрационных свойств суглинков. — «Тр. Ленинград. ин-та инж. водного транспорта», 1956, вып. 33, с. 138—144.
101. Котов А. И., Нерпин С. В. Водоупорные свойства глинистых почв и грунтов и природа начальных градиентов фильтрации. — «Изв. АН СССР. Отд. техн. наук», 1958, № 9, с. 106—109.

102. Котова М. С. Об изменении состава и минерализации поровых вод при выжимании их из глин.— «Зап. Ленингр. горн. ин-та», 1965, с. 48, вып. 2, с. 88—97.
103. Котова М. С., Павлов А. Н. О выщелачивании водоупоров при увеличении геостатического давления.— В кн.: Поровые растворы и методы их изучения. Минск, 1968, с. 55—63.
104. Кравец Т. П., Песькина А. Л., Жидкова З. В. Некоторые новые данные о поглощении света в растворах и в адсорбционных слоях.— «Изв. АН СССР, сер. физич.», 1950, № 4, с. 99—107.
105. Краинский О. Б. Влияние различных факторов на адсорбционные свойства бентонитов. «Изв. вузов. Пищевая технология», 1957, вып. 1, с. 77—82.
106. Крестов Г. А. Исследование взаимосвязи между термодинамическими характеристиками сольватации и строением растворителей [Автореф. докт. дисс.], 1966, 32 с.
107. Кройт Г. Р. Наука о коллоидах. Т. I. М., Изд-во иностр. лит., 1955, 538 с.
108. Круглицкий Н. Н. Физико-химические основы регулирования свойств дисперсий глинистых минералов. Киев, «Наукова думка», 1968, 320 с.
109. Крюков П. А., Комарова Н. А. Об отжатии воды из глин при сверхвысоких давлениях.— «Докл. АН СССР», 1954, т. 99, № 4, с. 617—619.
110. Куниковский Е. Г., Драч Г. А. О природе воды в слоистых силикатах.— В кн.: Конституция и свойства минералов. Киев, 1967, с. 31—38.
111. Куников Г. В., Сыркин Я. М. Влияние рода сорбированных ионов на расклинивающее давление в водных пленках и водоудерживающая способность глины и каолина.— «Коллоидный журнал», 1955, т. 17, вып. 2, с. 90—98.
112. Кульчицкий Л. И. Спектрофотометрическое изучение процесса адсорбции метиленового голубого высокодисперсными алюмосиликатами.— «Коллоидный журнал», 1961, т. 23, вып. 1, с. 76—85.
113. Кульчицкий Л. И. О применении «метода красителей» в минералогическом анализе глини и путях практического использования цветных реакций глини с органическими красителями.— «Изв. АН СССР, сер. геол.», 1961, № 2, с. 90—111.
114. Кульчицкий Л. И. К определению понятия «глинистый минерал». — «Изв. АН СССР, сер. геол.», 1969, № 3, с. 88—98.
115. Кульчицкий Л. И. К изучению кристаллохимии поверхности высокодисперсных алюмосиликатов.— «Вопросы геохимии подземных вод», 1964, № 9, с. 253—266.
116. Кульчицкий Л. И. К определению влажности глинистых пород.— В кн.: Мат-лы IX совещ. работ. лабораторий геолог. организаций. М., Изд-во Госгеолкома, 1965, с. 92—98.
117. Кульчицкий Л. И., Орлов Д. С., Альзубайди А. Х. Поверхностная диссоциация глинистых минералов в водной среде. «Вест. МГУ, сер. биол., почвоведение», 1968, № 1, с. 103—114.
118. Кульчицкий Л. И. Удельная поверхность грунтов.— «Методическое пособие по инженерно-геолог. изуч. горных пород», 1968, т. 2, с. 3—17.
119. Кульчицкий Л. И. Особенности кристаллохимии поверхности глинистых минералов и их поверхностная диссоциация в водной среде.— «Коллоидный журнал», 1970, с. 32, № 4, с. 344—349.
120. Кульчицкий Л. И. Природа гидратации глинистых минералов и гидрофильность глинистых пород.— «Связанная вода в дисперсных системах», 1972, вып. 2, с. 114—140.
121. Куприна Г. А. Исследование связанный воды в монтмориллоните методом термической дегидратации.— «Вест. МГУ. Геология», 1972, № 6, с. 76—82.
122. Курбатов Л. Н. Диэлектрические свойства поверхностных гидратов и адсорбционных слоев на силикагеле и аэросиликагеле.— В кн.: Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции. М., 1957, с. 223—242.

123. Куриленко О. Д. Исследование коллоидных растворов по методу измерения диэлектрических постоянных. [Автореф. докт. дисс.]. Киев, Изд-во АН УССР, 34 с.
124. Лазарев П. П. О пластичности вещества и о причинах, которые вызывают ее. — «Журн. прикладной физики», 1929, т. 6, вып. I, 107 с.
125. Ларионов А. К. Инженерно-геологическое изучение структуры рыхлых осадочных пород (структур грунта). М., «Недра», 1966, 328 с.
126. Ларионов А. К. Методы исследования структуры грунтов. М., «Недра», 1971, 200 с.
127. Лебедев А. Ф. Определение максимальной молекулярной влагоемкости посредством центрифугирования и характеристика механических свойств почв посредством максимальной молекулярной влагоемкости. — «Почвоведение», 1927, № 4, с. 7—30.
128. Лебедев А. Ф. Передвижение воды в почвах и грунтах. — «Изв. Донск. с.-х. ин-та», 1918, т. 3, с. 19—26.
129. Лепинь Л. К. Поверхностные соединения и поверхностные химические реакции. — «Успехи химии», 1940, т. 9, вып. 5, с. 635—642.
130. Литвинова Т. А. Определение удельной поверхности грунтов по изотермам адсорбции паров воды. — «Вестн. МГУ, сер. геол.», 1958, № 4, с. 137—147.
131. Ломтадзе В. Д. Результаты исследований воды, отжатой из глинистых отложений различной степени литификации. — «Изв. МГРИ», 1959, № 9, с. 31—37.
132. Лоу Ф. Ф. Физическая химия взаимодействия воды с глинами. — В кн.: Термодинамика почвенной влаги. М., 1966, 435 с.
133. Мак-Юан Д. М. К. Монтмориллонитовые минералы. — В кн.: Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов. М., 1965, с. 177—247.
134. Маттсон С. Почвенные коллоиды. М., Сельхозгиз, 1938, с. 432.
135. Изучение состояния воды в дисперсиях Li- и Na-монтмориллонита методом ядерного резонанса. — «Докл. АН СССР», т. 202, № 1, 1972, с. 117—119. Авт.: В. В. Манк, З. Э. Суюнова, Ю. И. Тарасевич, Ф. Д. Овчаренко.
136. Мдивнишвили О. М. К вопросу образования некоторых коллоидно-дисперсных глинистых минералов. — «Труды КИМС», 1963, вып. 4(6), с. 13—20.
137. Мдивнишвили О. М., Вяхирев Н. Н. Структурное изучение глинистых минералов различной дисперсности. — «Труды КИМС», 1963, вып. 5(7), с. 30—38.
138. Мдивнишвили О. М. Кристаллизационное структурообразование и его влияние на физико-химические свойства глин. — «Труды КИМС», 1963, вып. 5(7), с. 21—29.
139. Мдивнишвили О. М. Активные центры глинистых минералов (монтмориллонита и каолинита) [Автореф. докт. дисс.]. Киев, 1972, 32 с.
140. Методы изучения осадочных пород, в двух томах. Под ред. акад. Н. М. Страхова. М., Госгеолтехиздат, 1957, т. I, 611 с.; т. II, 564 с.
141. Методическое руководство по петрографо-минералогическому изучению глин (под ред. М. Ф. Викуловой). М., Госгеолтехиздат, 1957, с. 448.
142. Мискарли А. К., Землянская В. Я. Влияние некоторых поверхностно-активных добавок на кинетику структурообразования в водных дисперсиях каолинитовой глины. — В кн.: Физико-химическая механика дисперсных структур. М., 1966, с. 191—195.
143. Михайлов Н. В., Ребиндер П. А. О структурно-механических свойствах дисперсных и высокомолекулярных систем. — «Коллоидный журнал», 1956, т. 17, № 2, с. 107—111.
144. Нерпин С. В. Гидромеханика тонких слоев [Автореф. дисс.]. Л., 1957, с. 20.
145. Нерпин С. В., Бондаренко Н. Ф. Исследование механических свойств тонких слоев жидкости методом фильтрации. — «Тр. Ленингр. ин-та инженеров водн. транспорта», 1956, вып. 23, с. 84—88.

146. Нерпин С. В., Котов А. И., Раев В. А. Природа сжимаемости глинистых грунтов. — «Тр. Ленингр. ин-та инженеров водн. транспорта», 1959, вып. 26, с. 105—111.
147. Нерпин С. В., Дерягин Б. В. Исследование механических и гидрологических свойств грунтов на основе учета поверхностных сил. — В кн.: Докл. V Междунар. конгр. по механике грунтов и фундаментостроению. М., 1961, с. 66—75.
148. Нерпин С. В., Дерягин Б. В. Поверхностные явления в механике грунтов. — В кн.: Исследования в области поверхностных сил. М., 1961, с. 156—161.
149. Нерпин С. В., Чудновский А. Ф. Физика почвы. М., «Наука», 1967, 583 с.
150. Ничипорович С. П., Хилько В. В. Влияние особенностей кристаллического строения глинистых минералов на процессы структурообразования в их дисперсиях. — В кн.: Физико-химическая механика дисперсных структур. М., 1966, с. 141—145.
151. Ничипоренко А. А., Цыбульник Т. И. Расчетные и фактические осадки Волжской ГЭС им. В. И. Ленина. — «Тр. лабор. гидротехн. сооружений», 1969, сб. 5, с. 193—208.
152. Овербек Д. Устойчивость гидрофобных коллондов и эмульсий. — «Наука о коллоидах», 1955, т. 1, с. 422—477.
153. Овчаренко Ф. Д. Гидрофильтрность глин и глинистых минералов. Киев, Изд-во АН УССР, 1961, с. 291.
154. Исследования в области физико-химической механики дисперсий глинистых минералов. Киев, «Наукова думка», 1965, 178 с. Авт.: Ф. Д. Овчаренко, С. П. Ничипоренко, Н. Н. Круглицкий, В. Ю. Третинник.
155. Овчаренко Ф. Д., Круглицкий Н. Н., Третинник В. Ю. Стабилизация бентонитовых суспензий щелочным растительным экстрактом. — В кн.: Физико-химическая механика дисперсных структур. М., 1966, с. 180—183.
156. Орлов Д. С., Альзубайди А. Х. К вопросу о диссоциации поглощенных катионов (диссоциация поглощенного натрия). — «Вест. МГУ. Сер., биол., почвоведение», 1966, № 1, с. 113—120.
157. Осипов Ю. Б. Исследование глинистых суспензий, паст и осадков в магнитном поле. М., Изд-во МГУ, 1968, 159 с.
158. Плюснина Н. И., Грнбина И. А. Инфракрасные спектры каолинита и монтмориллонита в области валентных и деформационных колебаний OH-групп и воды. — В кн.: Связанная вода в дисперсных системах, вып. 1. М., 1970, с. 25—40.
159. Пономарев В. В., Райтбурд Ц. М. Методика дифрактометрического изучения аксиальных текстур глин. — «Рентгенография минерального сырья», 1966, сб. 5, с. 143—150.
160. Попов И. В. Микроскопические исследования структур глинистых пород. — В кн.: Проблемы советского почвоведения. М., 1949, с. 174—210.
161. Попов И. В. Значение кристаллической структуры минералов глинистых пород для формирования их свойств. — В кн.: Тр. совещ. по инж. геолог. свойствам горных пород и методам их изучения. М., 1956, с. 59—72.
162. Попов И. В. Некоторые задачи изучения глин для инженерно-геологических целей. — В кн.: Исследование и использование глин (мат-лы совещ. во Львове). Львов, 1958, с. 291—293.
163. Попов И. В., Зубкович Г. Г. К вопросу о криптоструктуре глин. — В кн.: Современные представления о связанный воде в породах. М., 1963, с. 21—34.
164. Приклонский В. А. Грунтovedение. Часть I. М., Госгеолтехиздат, 1955, 430 с.
165. Рабаев Г. С. Компрессионная сжимаемость дисперсных грунтов и факторы, ее определяющие (диапазон давлений 0—1500 кгс/см²). [Автореф. дисс.] М., Изд-во МГУ, 1969, 18 с.

166. Разоренов В. Ф. Определение строительных свойств грунтов. Киев, Изд-во «Будівельник», 1966, 136 с.
167. Райтбурд Ц. М. Рентгеновское изучение текстурообразования в глинах при деформации. — В кн.: Инженерно-геологические свойства горных пород и методы их изучения. М., 1962, с. 48—52.
168. Райтбурд Ц. М., Царева А. М. К вопросу о распределении глинистых минералов по фракциям в осадочных породах. — «Литология и полезные ископаемые», 1965, № 2, с. 172—174.
169. Райтбурд Ц. М., Слонимская М. В. Характер гидратации обменных катионов в глинистых минералах. — «Докл. АН СССР», 1965, т. 164, № 1, с. 151—154.
170. Райтбурд Ц. М., Слонимская М. В. Баланс энергий при межслоевом набухании Ca-монтмориллонита. — «Рентгенография минерального сырья», 1966, № 5, с. 138—142.
171. Райтбурд Ц. М. О природе прочной связью воды глин. — В кн.: Физические методы исследования минералов осадочных пород. М., 1966, с. 232—243.
172. Раковский А. В., Полянский Т. В. Сжатие при адсорбции воды коллоидами. — «Журн. физич. химии», 1931, т. 2, № 1, с. 151—156.
173. Ребиндер П. А. Физико-химическая механика дисперсных структур. — В кн.: Физико-химическая механика дисперсных структур. М., 1966, с. 3—16.
174. Ребиндер П. А. Структурно-механические свойства глинистых пород и современные представления физико-химии коллоидов. — В кн.: Тр. совещ. по инж.-геол. свойствам горных пород и методам их изуч. Т. 1. М., 1956, с. 31—44.
175. Ребиндер П. А. Новые пути развития коллоидной химии. — «Вест. АН СССР», 1959, № 1, с. 44—51.
176. Ребиндер П. А., Семененко Н. А. О методе погружения конуса для характеристики структурно-механических свойств пластично-вязких тел. — «Докл. АН СССР», 1949, т. 64, с. 835—838.
177. Ребиндер П. А. О природе пластичности и структурообразования в дисперсных системах. В сб., посвященном памяти академика П. П. Лазарева. М., 1956, с. 113—120.
178. Ребиндер П. А., Денисов Н. Я. О коллоидно-химической природе связности глинистых пород. — «Докл. АН СССР», 1946, т. 54, № 6, с. 523—526.
179. Рекомендации по лабораторному определению физических и механических свойств глинистых грунтов при производстве инженерных изысканий. М., «Стройиздат», 1968, 42 с.
180. Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов. Под ред. Г. Брауна. М., «Мир», 1965, 599 с.
181. Роде А. А. Основы учения о почвенной влаге. Т. 1. Л., Гидрометеоиздат, 1965, 663 с.
182. Роде А. А. Почвенная влага. М., Изд-во АН СССР, 1952, 456 с.
183. Савинов Н. И. Структура почвы и ее прочность на целине, перелоге и старопахотных участках. М., Сельхозгиз, 1931, 45 с.
184. Савостьянова М. В. Взаимодействие красителей с высокомолекулярными веществами. — «Успехи химии», 1963, т. 32, вып. 10, с. 1233—1269.
185. Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М., Изд-во АН СССР, 1957, 142 с.
186. Современные методы изучения физико-механических свойств горных пород. М., 1968. Вып. 7. 170 с. (ВСЕГИНГЕО).
187. Серб-Сербина Н. Н., Ребиндер П. А. Структурообразование в водных суспензиях бентонитовых глин. — «Коллоидный журнал», 1947, т. 9, вып. 5, с. 381—391.
188. Сергеев Е. М. Грунтоведение. М., Изд-во МГУ, 1959, 334 с.

189. Сергеев Е. М., Ильинская Г. Г., Рекшинская Л. Г. О распределении глинистых минералов в связи с их инженерно-геологическим изучением. — «Вест. МГУ. Сер. IV геол.», 1963, № 3, с. 3—9.
190. Сергеев Е. М., Злочевская Р. И. О понятии «глинистый минерал». — «Вест. МГУ. Сер. IV, геол.», 1966, № 6, с. 57—61.
191. Сергеев Е. М. Современное состояние и перспективы развития инженерной геологии в Советском Союзе. [Докл. на Междуведомственном совещ. по инженерной геологии 3 июня 1968 г.] М., Изд-во МГУ, 1968, 22 с.
192. Связанная вода и прочность глин. — «Вест. МГУ. Сер. IV геол.», 1968, № 3, с. 65—78. Авт.: Е. М. Сергеев, Р. И. Злочевская, Р. С. Зиангиров и др.
193. Грунтоведение. М., Изд-во МГУ, 1971, 595 с. Авт.: Е. М. Сергеев, Г. А. Голодковская, Р. С. Зиангиров, В. И. Осипов, В. Т. Трофимов.
194. Современные представления о механизме взаимодействия воды с глинами в процессе их набухания. — В кн.: Труды Междунар. симпозиума. Инженерно-геол. свойства глинистых пород и процессы в них. Вып. I. М., 1972, с. 101—117. Авт.: Е. М. Сергеев, Р. И. Злочевская, В. И. Дивисилова, Г. П. Алексеенко.
195. Серебровская М. В., Усьяров О. Г., Муллер В. М. Внутрикристаллическое набухание монтмориллонита в водных растворах электролита. — «Коллоидный журнал», 1972, т. 34, вып. 5, с. 730—737.
196. Слонимская М. В. Изучение подвижности и структуры связанный воды глин по спектрам ядерного магнитного резонанса. — В кн.: Физические методы исследования минералов осадочных пород. М., 1966, с. 244—249.
197. Слонимская М. В. Исследование прочно связанный воды мономинеральных глин. [Автореф. дисс.], М., Изд-во МГУ, 1967, 16 с.
198. Слонимская М. В., Райтбурд Ц. М. О структуре адсорбированной воды каолинита и монтмориллонита. — «Докл. АН СССР», 1965, № 1, т. 162, с. 176—178.
199. Ядерный магнитный резонанс протонов воды, адсорбированной на монтмориллоните. — «Докл. АН СССР», 1964, т. 156, № 4, с. 926—928. Авт.: Ю. И. Таракевич, Ф. Д. Овчаренко, И. В. Мятеш, В. В. Манк, А. И. Торянник.
200. Товбина З. М. Вязкость водных растворов в капиллярах силикагеля. — В кн.: Исследования в области поверхностных сил. М., 1967, с. 24—29.
201. Товбина З. М., Стражеско Д. Н. Изучение диффузии растворенных веществ в силикагелях. — «Украинский химич. журнал», 1968, т. 34, вып. 9, с. 58—65.
202. Трофимов А. В. К познанию невыделяемой части почвенного раствора — отрицательная адсорбция почвой электролитов. — «Научно-агрономич. журнал», 1925, № 10, с. 625—631.
203. Турковская А. Я. Исследование геотехнических свойств первичных каолинов. — «Вопросы геотехники», 1959, сб. 3, с. 76—135.
204. Тюлии А. Ф. Методы пептизационного анализа в связи с вопросом об общих закономерностях в химических и физических свойствах почв. — «Почвоведение», 1943, № 4—5, с. 3—15.
205. Усков И. А. Влияние электролитов на структурно-механические свойства бентонитовых суспензий. — «Коллоидный журнал», 1957, т. 19, вып. 4, с. 511—514.
206. Усьяров О. Г., Серебровская М. В. Закономерности коагуляции лиофобных дисперсных систем на далеком расстоянии при произвольных потенциалах поверхности. — В кн.: Поверхностные слои в тонких пленках и дисперсных системах. М., 1972, с. 52—59.
207. Усьяров О. Г., Ефремов И. Ф. Адгезия дисперсных частиц к плоским поверхностям в растворах электролитов. — «Коллоидный журнал», 1972, т. 34, вып. 5, с. 788—791.

208. Фагелер П. Режим катионов и воды в минеральных почвах. М., Изд-во иностр. лит., 1938, 360 с.
209. Федякин Н. Н. О температурном расширении воды в микрокапиллярах. — «Докл. АН СССР», 1961, т. 138, № 6, с. 1389—1391.
210. Федякин Н. Н. Изменение структуры воды в результате пленочного движения. — В кн.: Современные представления о связанной воде в горных породах. М., 1963, с. 82—94.
211. Фишер И. З., Адамович В. А. Флуктуации плотности в воде. — «Журн. структурной химии», 1963, т. 4, № 6, с. 819—823.
212. Франк-Каменецкий В. А. Опыт кристаллохимической классификации глинистых минералов. В кн.: Материалы к классификации глинистых минералов (информ. бюл.). М., 1961, с. 57—66.
213. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1945, 166 с.
214. Цицишвили Г. В. К вопросу характеристики пористости природных адсорбентов. — «Тр. Ин-та химии АН Аз. ССР», 1959, т. 17, с. 5—8.
215. Чапек М. В., Мозговой А. А., Третьяков Г. Н. К познанию гидрофильных коллоидов. — «Коллоидный журнал», 1935, т. 1, вып. 2, с. 71—79; «Коллоидный журнал», 1935, т. 1, вып. 5, с. 399—416.
216. Чепик В. Ф., Воскресенский А. Н., Чулкова Н. С. Определение давления набухания в глинистых грунтах с помощью жесткого динамометра. — «Инженерные изыскания для строительства». «Информ. вып. Методические вопросы инженерных изысканий. Сер. 5», 1967, № 1, с. 20—43.
217. Чухров Ф. В. К вопросу о классификации глинистых минералов. — В кн.: Материалы к классификации глинистых минералов (информ. бюл.). М., 1961, с. 76—90.
218. Шаров В. С. Глина как растворимая монолитная порода и связность грунтов. «Основания и фундамент», 1958, № 21, с. 23—35.
219. Шаров В. С. Противоречия современной коллоидной химии почв и их источник. — «Почвоведение», 1939, № 6, с. 121—135.
220. Шаров В. С. Природа глины и ее отношения к воде и водным растворам. — «Гидрогеология и инженерная геология», 1940, № 5, с. 24—32.
221. Шибакова В. С. Инженерно-геологическое значение текстуры глин. [Автореф. дисс.], М., Изд-во МГУ, 1967, 15 с.
222. Шурыгина Е. А. Термическое исследование адсорбированной воды в глинистых минералах и почвах. — В кн.: Исследование глии. Львов, 1958, с. 760—768.
223. О дальнодействующем влиянии поверхностных сил минеральных систем. — В кн.: Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах. М., 1972, с. 271—276. Авт.: М. А. Эйгельс, В. М. Моисеев, А. М. Блох, Л. И. Федоров, Н. Д. Миловидова, В. Б. Марченко.
224. Эйриш М. В. О природе сорбционного состояния катионов воды в монтмориллоните. — «Коллоидный журнал», 1964, т. 26, № 5, с. 633—639.
225. Эйриш М. В. Исследование процесса сорбции катионов и воды в бентонитовых глинах. [Автореф. дисс.], Алма-Ата, 1963, 16 с. (Ин-т хим. наук. АН Каз. ССР).
226. Ageno M. On the nature of hydrogen bond and the structure of water. Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 57, No 3, p. 507—512, 1967.
227. Alten F., Kurmies B. Das Verhalten des Wassers im Bodenlehre. In.: Blanck's Handbuch der Bodenlehre, I—S Ergsbd., Bd. 21—27, 1939.
228. Astarita Y., Gioia F. Simultaneous absorption of hydrogen sulfide and carbon dioxide in aqueous hydroxide solutions. „Ind. and Engng Chem. Fundam.“, 4, No 3, p 1965, p. 317—321.
229. Atterberg A. Die Plastizität der Tone. — In.: Intern. mitt. boden., I, 1911, S. 4—14.

230. Bla cmore A. V. Water structure and viscosity in kaolinite and bentonite.— „Austral. J. Sci.“, 1969, vol. 31, No 11, p. 402—404.
231. Bur st J. F. Diagenesis of gulf clayey sediments and its possible relation to petroleum migration.— „Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull.“, 1969, vol. 53, No 1, p. 73—79.
232. Cal vet R. La diffusion dans les systemes agrileau. II. Diffusion des cations.— „Ann. agron.“, 1967, vol. 18, No 4, p. 429—434.
233. De Wit C. T., Arens P. L. Moisture content and density of some clay minerals and some remarks on the hydration patterns of clay.— „Trans. 4. Intern. Congr. Soil Sci.“, 1950, vol. 2, p. 59—66.
234. Drost-Hansen W. Structure of water near solid interfaces.— „Ind. and Engng. Chem.“, 1969, vol. 61, No 11, p. 10—18.
235. Frank H. S., Wen W.-Y. Structural aspects of ion—solvent interaction in aqueous solutions: a suggested picture of water structure.— „Discus. Faraday Soc.“, 1957, vol. 24, p. 133—137.
236. Frank H. S., Quist A. S. Pauling's model and the thermodynamic properties of water.— „J. Chem. Phys.“, 1961, vol. 34, No 2, p. 604—608.
237. Gans R. Über die chemische oder physikalische Natur der kolloidalen wasserhaltigen Tonerdesilikate, II, Centr. Min. Geol., 1913, p. 728—741.
238. Gast R. G. Relative effect of totuosity, electrostatic attraction and increased viscosity of water on self—diffusion rates of cations in bentonite—water sistem.— Intern. Clay Conf., vol. I, 1963, s. 251—257.
239. Giese king J. E. The clay minerals in soils.— In.: Advances in Agron., vol. I, 1949, p. 159—204.
240. Gruner J. W. The crystal structure of kaolinite.— „Z. Kristallogr.“, vol. 85, 1932, p. 75—88.
241. Hall L. Origin of ultrasonic absorbtion in water.— Phys. Rev., 73, No 7, 1948, p. 775—784.
242. Had ding A. Eine röntgenographische Metode kristalline und kryptokristalline Substanzen zu identifizieren.— „Z. Kristallogr.“, vol. 58, 1923, p. 108—112.
243. Ha user E., Le Beau D. S. Studies of colloidal clay.— „J. Phys. Chem.“, vol. 42, 1938, p. 1031—1038.
244. Hendriks S. B., Jefferson M. E. Structure of kaolin and talcypyrophyllite hydrates and their bearing on water sorption of clays.— „Amer. Mineralogist“, 1938, vol. 23, p. 863—875.
245. Hendriks S. B., Nelson R. A., Alexander L. T. Hydration mechanism of the clay mineral montmorillonite saturated with varions cations.— „J. Amer. Chem. Soc.“, vol. 62, 1940, p. 1457—1464.
246. Hof man U., Endell K., Wilm D. Kristallstruktur und Quellung von Montmorillonite.— „Z. Kristallogr.“, vol. 86, 1933, p. 340—347.
247. Janert H. Z. Kationenaustausch und wasseradsorbtion von Böden.— „Z. P. D. B.“, Bd. 34, 1934, S. 31—40.
248. Jenny H., Overstreet R. Cation interchange between plaut roots and soil colloids.— „Soil Sci.“, vol. 47, 1939, p. 257—272.
249. Kelley W., Jenny H., Brown S. Hydration of minerals and colloids in relation to crystal structure.— „Soil Sci.“, vol. 41, 1936, p. 259—274.
- 250 Kühn S. Über die Beziehung zwischen Hygroskopizität, adsorbbierten Basen einigen physikalischen Eigenschaften bei Böden.— „Z. P. D. B.“, Bd. 26, 1932, p. 43—50.
251. Lai T. M., Mortland M. M. Self—diffusion of exchangeable cations in bentonite.— „Clays Clay Miner.“, vol. 9, 1962, p. 229—233.
252. Lambe T. W. The structure of compacted clay.— „J. Soil Mech. and Foundat. Div. Proc. Amer. Soc. Civil Eng.“, 1958, vol. 84, p. 1654—1660.

253. Low P. F. Influence of absorbed water on exchangeable ion movement.— „Clays Clay Miner.“, vol. 9, 1962, p. 219—224.
254. Macey H. H. Clay-water relationships and the internal mechanism of drying.— „Trans. Ceram. Soc.“ (Engl.), 1942, vol. 41, p. 73—121.
255. Marchi R. P., Eying H. Application of significant structure theory to water.— „J. Phys. Chem.“, vol. 68, 1964, No 2, p. 221—226.
256. Marshall C. E., Bergman W. E. The elektrochemical properties of mineral membranes.— „J. Phys. Chem.“, 1942, p. 46—51.
257. Martin R. T. Adsorbed water on Clay: a review, in Swineford Ada, ed., Clays and clay minerals. New York, Pergamon Press, 9. Nat. Conf. on Clays and clay minerals. Proc., 1960, p. 28—48.
258. Mering J. L. The hydration of montmorillonite.— „Trans. Faraday Soc.“, 1946, 42B, p. 205—219.
259. Migeon G. Contribution a l'étude de la définition des sepiolites.— „Bull. Soc. Franc. Min.“, vol. 59, 1936, p. 6—133.
260. Mitscherlich A. Untersuchungen über die physikalischen Eigen-schaften.— Ldw. Jahrb., Bd. 30, 1901, p. 53—61.
261. Mooney R. W., Keenan A. G., Wood L. A. Adsorption of water vapour by Montmorillonite.— „J. Amer. Chem. Soc.“, 1952, vol. 74, p. 1367—1373.
262. Nemethy G., Scheraga H. A. Strukture of water and hydrophobic bonding in proteins. I. A. model for the thermodynamic properties of liquid water.— „J. Chem. Phys.“, 1962, vol. 36, No 12, p. 3382—3390.
263. Nitzsche W. On the structure of the hydration ball of inorganic soil colloids.— „Kolloid. Z.“, 1940, Bd. 93, p. 110—116.
264. Norrish K. Swelling of montmorillonite.— „Disc. Faraday Soc.“, 1954, vol. 18, p. 120—134.
265. Norrish K., Quirk J. P. Cristalline swelling of montmorillonite.— Nature, 1954, February, 6, vol. 173, No 4397, p. 255—257.
266. Olmstead L. B. Some moisture relations of the soils from the erosion experiment station.— „U. S. Dept. Agric. Techn. Bull.“, 1937, p. 562—568.
267. Pauling L. Structure of micas and related minerals.— „Proc. Nat. Acad. Sci.“, U. S. A., 1930, vol. 16, p. 123—129.
268. Pauling L. Structure of the chlorites. Proc. Nat. Acad. Sci., U. S. A. 1930, p. 578—582.
269. Pauling L. The nature of the chemical Bond.— „N. Y. Cornell. Univ. Press.“, 1960, p. 230.
270. Rajeswara Rao N., Ramaiah K. V. Depolarization study of the components of the Raman band of water: evaluation of the relative abundance of the $(H_2O)_{15}$ and H_2O species.— „Indian J. pure appl. Phys.“, 1966, vol. 4, No 3, p. 105—112.
271. Rinne F. Röntgenographische Untersuchungen an feinzerteilten Mineralien Kunsprodukten und dichten Gesteinen.— „Z. Kristallogr.“, 1924, vol. 60, p. 55—69.
272. Rosengqvist Th. Investigations in the Clay-Electrolite-Water system.— „Publ. Norwegian geotechnical Institute“, N 9, 1955, 39 p.
273. Ross C. S., Kerr P. F. The clay minerals and their identity.— „J. Sediment. Petrol.“, 1931, vol. 1, p. 55—65.
274. Schiliow N. Einige Betrachtungen über aktivierte Kohle.— „Kolloid-Z.“, 1930, Bd 52, Hbt. I, s. 107—110.
275. Stevenson D. P. On the monomer concentration in liquid water.— „J. Phys. Chem.“, 1965, vol. 69, No 7, p. 2145—2148.
276. Terzaghi K. Erdbaumechanik, 1925, 325 s.
277. Tscapek W. The density of absorbed water in soils.— „Z. P. D. B.“, 1934, Bd 34, S. 265—271.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|----------|
| Введение | 3 |
| Часть I. Гидратация глинистых минералов и глин | 6 |
| Глава I. Глинистые минералы и их исследование в инженерной геологии | 6 |
| § 1. Развитие научных представлений о глинах и глинистых минералах | 6 |
| § 2. Распространение глинистых минералов в глинистых породах | 11 |
| Глава II. Краткий очерк развития представлений о структуре жидкой воды и о связанной воде глин | 16 |
| § 1. Структурные модели жидкой воды | 17 |
| § 2. Гидратация ионов в водных растворах | 19 |
| § 3. Действие поверхностных сил на структуру воды | 22 |
| § 4. Прочно связанная вода глин | 23 |
| § 5. Рыхло связанная вода глин | 26 |
| Глава III. Энергетическая неоднородность адсорбционных центров поверхности глинистых минералов относительно катионов и молекул воды. Адсорбированная прочно связанная вода глинистых и неглинистых минералов | 28 |
| § 1. Основные предпосылки к исследованию | 28 |
| § 2. Исследование энергетической неоднородности адсорбционных центров поверхности дисперсных минералов относительно катионов и молекул воды | 32 |
| § 3. Исследование природы и свойств прочно связанной глинистыми минералами воды | 41 |
| § 4. Разграничение прочно и рыхло связанной воды глинистых минералов | 52 |
| § 5. Зависимость между количеством прочно связанной воды глинистых минералов и величиной их емкости обмена | 57 |
| § 6. Кристаллическое набухание глинистых минералов | 59 |
| § 7. Природа адсорбции воды на поверхности глинистых минералов в диапазоне равновесных P/P_0 от 0 до 1 и интерпретация изотерм адсорбции | 65 |
| Выводы | 71 |
| Глава IV. Рыхло связанная вода глин. Состояние и свойства воды в тонких слоях на границе с твердой фазой | 71 |
| § 1. Теоретические предпосылки и задачи исследования | 71 |
| § 2. Поверхностная диссоциация глинистых минералов в водной среде и осмотическая гидратация глин | 74 |
| § 3. Исследования свойств рыхло связанной воды в глинах и других дисперсных системах | 82 |
| Глава V. Рыхло связанная вода и вопросы физико-химического равновесия в водонасыщенных глинах при исследовании процессов их сжимаемости под нагрузкой и набухания при разгрузке | 105 |

| | |
|--|-----|
| § 1. Современное состояние вопроса о моделировании глинистой системы в механике грунтов | 105 |
| § 2. Осмотическая модель водонасыщенной глины и вопросы физико-химического равновесия в водонасыщенных глинах в условиях изменяющегося гидрохимического режима | 110 |
| § 3. Консолидация водонасыщенной глины под нагрузкой. Давление набухания глин. Гистерезис компрессии — декомпрессии. Осмотическая связность водонасыщенных глин | 121 |
| § 4. Гидрофильность глинистых пород | 133 |
| § 5. К определению понятия «рыхло связанный вода» глин | 135 |
| Выводы | 139 |
| Часть II. Роль воды в формировании структуры и свойств глинистых пород | 140 |
| Глава VI. Агрегация глинистых минералов и ее значение в формировании структуры и инженерно-геологических свойств глинистых пород | 140 |
| § 1. Теоретические предпосылки к исследованию | 140 |
| § 2. Изучение агрегации катионзамещенных глинистых минералов в водных суспензиях в присутствии электролитов | 143 |
| § 3. Коагуляционное структурообразование и структурные связи в глинах | 157 |
| § 4. Свойства глини в зависимости от их агрегатного состояния | 162 |
| § 5. Значение агрегации и дезагрегации глинистых минералов в формировании инженерно-геологических свойств глинистых пород | 170 |
| § 6. Зависимость пластично-вязких свойств водонасыщенных глин от их структурных особенностей в разновесных условиях влагосодержания | 174 |
| § 7. Пористость водонасыщенных глин | 182 |
| Часть III. Прогноз изменений свойств глинистых пород во времени под влиянием изменения гидрохимического режима | 184 |
| Глава VII. Изменения физико-механических свойств глинистых пород в основании Волжской ГЭС им. В. И. Ленина в условиях изменяющегося гидрохимического режима | 185 |
| Заключение | 195 |
| Список литературы | 197 |

Леонид Иванович Кульчицкий

РОЛЬ ВОДЫ В ФОРМИРОВАНИИ СВОЙСТВ ГЛИНИСТЫХ ПОРОД

Редактор издательства *Л. Г. Китаенко*

Технические редакторы *Е. С. Сычева, Л. Г. Лаврентьева* Корректор *Е. К. Антонова*
Переплет художника *Ю. Г. Асафова*

Сдано в набор 7/X 1974 г. Подписано в печать 18/III 1975 г. Т-06326.
Формат 60×90^{1/16}. Бумага № 2. Печ. л. 13,25. Уч.-изд. л. 15,35.
Тираж 1000 экз. Заказ 792/11723-2. Цена 1 р. 65 к.

Издательство «Недра». Москва, К-12, Третьяковский проезд, д. 1/19.
Ленинградская картографическая фабрика объединения «Аэрогеология»