Записки Ленинградского ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова, т. LXII, вып. 2, 1971 г.

ВЛИЯНИЕ КАТИОНОВ НА ПРОЧНОСТЬ ГЛИНИСТЫХ ПОРОД

Р. Э. Дашко, А. А. Каган

Прочность глинистых пород в значительной мере определяется содержанием в них воды и соотношением ее различных категорий. В настоящее время большинство авторов рассматривает виды категорий воды с точки зрения их формирования под влиянием энергетического поля глинистой частицы. Известно, что напряженность любого энергетического поля убывает по закону, близкому к экспоненциальному, поэтому переход воды из одной категории в другую является постепенным, плавным. При наложении поля частицы на воду структура ее искажается в связи с изменением характера трансляционного движения молекул воды. У поверхности частицы, где силы ее взаимодействия с молекулами воды велики, адсорбированная вода максимально ориентирована, а трансляционное движение молекул отсутствует. Такая воды в обычных условиях находится как бы в твердом состоянии. Эта гипотеза, впервые высказанная В. И. Вернадским, позднее была развита рядом исследователей [7]. На некотором расстоянии от частицы трансляционное движение молекул воды усиливается и структура ее становится разупорядоченной. Это подтверждается тем фактом, что некоторая часть воды в глинистых породах замерзает при отрицательных температурах [2, 4].

Так как в поровой воде глинистых пород обязательно присутствуют ионы растворенных солей, система взиамодействия усложняется: глинистая частица—ион—вода.

Величина напряженности поля, создаваемого в растворе наиболее распространенными ионами, составляет (4—11) 10^6 *в/см* [6], напряженность же силового поля глинистой частицы для неактивных глин (каолинит) — на 3—4 порядка ниже. Для активных глин величины напряженности полей сопоставимы, и даже в ряде случаев силовое поле глинистой частицы может быть больше создаваемого ионом. Следовательно, в результате взаимодействия неактивной глинистой частицы с ионом энергия последнего не компенсируется. В таком случае структура воды в поровом пространстве глинистой породы искажается именно под влиянием силового поля иона. В активных глинах электростатические силы ионов полностью или частично компенсируются и прочность породы определяется в основном силами молекулярного взаимодействия системы.

По данным физико-химических исследований, характер искажения структуры воды под действием иона зависит от величины его кристаллохимического радиуса. Если радиус иона больше радиуса молекулы воды, то катион не гидратируется, трансляционное движение молекул воды усиливается и вязкость воды снижается. Примером негидратирующих ионов являются K^+, Rb^+, Cs^+, J^-, Cl^-. Если же радиус иона меньше радиуса

молекул воды, наблюдается обратная картина. Это явление в теории раствора называется положительной гидратацией. Поляризующее влияние ионов увеличивается с ростом их зарядов и уменьшением радиуса [5], при этом гидратация рассматривается не как связывание воды с ионом, а как фактор, уменьшающий подвижность молекул воды [3].

Таким образом, категории воды и характер перехода их друг в друга при этой системе взаимодействия остаются теми же самыми, что и для системы глинистая частица — вода, меняются лишь соотношения различных категорий влаги в глинистой породе.

По данным исследований Р. Гримма [1], процесс поляризации молекул воды распространяется на расстоянии сотен ангстрем для Na-глин и только в пределах первого десятка у Ca-глин. Адсорбированная вода у Na-глин присутствует лишь в первых трех слоях молекул воды, а у Ca-глин — в шести-семи.

Приведенные теоретические рассуждения подтверждаются результатами экспериментальных исследований образцов, приготовленных из отмытых глин каолинитового и монтмориллонитового состава (см. таблицу). Навески абсолютно сухого порошка глины смешивались с водными

Изменение прочности паст глинистых пород при насыщении их катионами

Показатель	K^+	Na^+	Ca^{++}	Li^+	Дистиллированная вода
Предельное напряжение сдвигу, *кГ/см²*	0,89 * / 5,42	0,70 / 5,78	0,46 / 7,75	0,41 / —	0,15 / 12
Влажность после высушивания при 105° С, %	37 / 50	17 / 48	34 / 37	31 / —	37 / 44
Растворимость введенной соли, *г/л*	342	400	745	832 / —	—

* В числителе даны значения показателя для каолинитовых паст, в знаменателе — для монтмориллонитовых.

растворами солей NaCl, KCl, LiCl, $CaCl_2$ определенной концентрации (30 *г/л*). Вес порошка и вес добавляемого раствора сохранялись постоянными во всех опытах, поэтому количество воды, приливаемой в порошок, было одним и тем же и соответствовало влажности 37% — для каолинитовых глин и 50% — для монтмориллонитовых. Кроме того, на приготовленных на дистиллированной воде пастах глин того же состава и с той же теоретической влажностью и тщательно перемешанных конусом Ребиндера определялась величина предельного напряжения сдвига. Каждый опыт повторялся 4—6 раз.

Анализ данных таблицы показывает, что прочность каолинитовых глин тесно связана с вводимым ионом. Наименее прочна глинистая паста, приготовленная на дистиллированной воде. Как известно, растворимость солей определяется энергией связи их кристаллической решетки.

Среди исследованных катионов наибольшая энергия связи характерна для калия, наименьшая — для лития. Естественно, что при взаимодействии иона с глинистой каолинитовой частицей избыток энергии будет уменьшаться по мере увеличения растворимости соли — чем меньше величина избыточной энергии, тем ниже прочность пасты, что и подтверждается результатами экспериментов. Наименьшая прочность в пастах, замешанных на дистиллированной воде, объясняется тем, что в них отсутствуют допол-

нительные силы взаимодействия за счет избыточной энергии, привносимой ионами. Следует отметить, что в экспериментах влажность глинистой пасты, насыщенной литием, натрием и кальцием, при высушивании при 105° С оказалась ниже теоретической, и только у калиевой пасты влажность составляла 37%. Следовательно при 105° С удаляется не вся вода, которая вносилась в пасту. Количество удаляемой влаги при высушивании зависит от вида катиона, содержащегося в пасте. Чем большей поляризующей способностью обладает катион, т. е. чем менее интенсивно трансляционное движение молекул воды, тем труднее удалить воду из пасты. Очевидно, что для удаления сильно поляризованной воды требуется температура, значительно превышающая 105° С. Таким образом, результаты опытов подтверждают данные о большей поляризующей способности натрия по сравнению с кальцием [1]. Исключение из всех катионов составляет калий, который не поляризует молекулы воды, а наоборот, усиливает их трансляционное движение, вследствие чего вода из породы удаляется полностью. Применявшаяся при высушивании образцов температура достаточна для удаления воды из породы при малой ее минерализации. Интересно отметить, что прочность глинистой пасты, насыщенной различными катионами, не зависит от ее влажности.

При исследовании влияния катионов на свойства монтмориллонитовой глины оказалось, что при той же концентрации соли, что и в опытах с каолинитовым грунтом, между прочностью пасты и видом катиона существует обратная зависимость. Объясняется это тем, что подавление энергии частицы активной глинистой породы катионом зависит от его энергии, которая, в свою очередь, соответствует растворимости соли. При введении в пасту соли калия, обладающего наибольшей энергией, суммарная энергия системы оказывается меньшей, а сама паста обладает более низкой прочностью, чем при внесении соли катиона с меньшей энергией (например, катиона кальция). Если энергия частицы не компенсируется энергией катиона, то прочность пасты оказывается наибольшей, что подтверждается опытами с пастой, замешанной на дистилляте.

Итак, влияние обменных катионов на свойства глинистых пород нельзя охарактеризовать однозначно. Для неактивных глин прочность увеличивается с ростом активности привносимого катиона, а для активных — зависимость обратная.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гримм Р. Минералогия глин. Изд-во иностр. лит-ры, 1956.
2. Достовалов В. Н. О причине понижения температуры замерзания воды в дисперсных грунтах с молекулярно-кинетической точки зрения. В сб. «Мерзлотные исследования», МГУ, вып. VII, 1967.
3. Михайлов И. Г., Сырников Ю. П. О влиянии ионов на структуру воды. Ж. структурной химии, т. I, № 1, 1960.
4. Пархоменко С. Г. Замерзание почв и рыхлых горных пород. Мат. к основам учения о мерзлотных зонах земной коры. Вып. 3, 1956.
5. Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. АН СССР, 1957.
6. Фагелер П. Режим катионов и воды в минеральных почвах. Сельхозгиз, 1936.
7. Шумский П. А. Основы структурного ледоведения. АН СССР, 1955.