Записки Ленинградского орденов Ленина и Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова, т. XLVIII, вып. 2, 1965 г.

ОБ ИЗМЕНЕНИИ СОСТАВА И МИНЕРАЛИЗАЦИИ ПОРОВЫХ ВОД ПРИ ВЫЖИМАНИИ ИХ ИЗ ГЛИН

М. С. Котова

В последние годы все большее внимание исследователей привлекает изучение седиментационных вод глинистых пород.

Отмечено, что по мере отжатия растворов приложением отдельных ступеней нагрузки, минерализация в последующих порциях раствора непрерывно уменьшается [1, 3, 4, 5]. Эту закономерность пытались объяснить действием фильтрационного эффекта, влиянием мембранного равновесия, различной растворяющей способностью разных категорий связанной воды. В настоящее время все большее число исследователей [1, 5, 6, 7] склоняется к тому, что различие в минерализации последующих порций раствора свидетельствует о существовании вблизи поверхности твердой фазы некоторой части раствора с пониженной концентрацией растворенных солей — так называемого связанного раствора.

Основной задачей выполненных нами работ являлось изучение изменения состава и сравнение минерализации отжатой и оставшейся в породе воды.

В печати, к сожалению, почти нет данных о таком сравнении. Между тем, объяснить причину уменьшения минерализации отжатого раствора невозможно без учета изменений, происходящих в составе раствора, остающегося в породе.

Если предположить, что при отжатии раствора проявляется фильтрационный эффект [2], то вода, остающаяся в породе, должна иметь более высокую минерализацию, чем выделенная. И, наоборот, если уменьшение минерализации вызвано различной растворяющей способностью свободной и связанной воды, то минерализация остающейся в породе воды должна быть меньше, чем отжатой.

Для однозначного объяснения этого процесса проведена серия опытов. Глинистую породу (ляминаритовую глину района Ленинграда) в воздушно-сухом состоянии дробили, просеивали через сито 0,5 *мм* и высушивали при температуре 110° С до постоянного веса. Высушенный образец замешивали в пасту с раствором хлористого кальция известной концентрации. Количество добавленного раствора лимитировалось заранее выбранной влажностью пасты. Для равномерного распределения раствора в породе пасту выдерживали в течение одних-двух суток в эксикаторе. Затем раствор отжимали в приборе. П. А. Крюкова [3]. Давление прикладывали ступенями, начиная от 0,5 $кГ/см^2$, с постепенным увеличением после прекращения выделения раствора от предыдущей ступени. Последняя ступень 3000 $кГ/см^2$.

Определяли минерализацию отдельных порций отжатой воды, а затем рассчитывали общий баланс хлористого кальция. Для исключения возможности катионного обмена, насыщающий раствор приготовляли с pH $<$ <7. Как показали многочисленные опыты с кембрийской глиной [6, 7, 8], хлор почти не вступает здесь в обменные реакции, и влиянием анионного обмена в данном случае можно пренебречь.

Минерализация последовательно отжимаемых порций воды непрерывно снижается. Это особенно заметно проявляется в порциях, отжимаемых нагрузками свыше 400 *кГ/см*^{2} (см. таблицу). Разность в минерализации первой и последней фракций воды 20—25%. Различие в минерализации тем больше и тем раньше проявляется, чем меньше начальная влажность глин. Как показал расчет общего баланса хлористого кальция, минерализация воды, остающейся в породе, значительно меньше, чем выделенной (см. таблицу).

Результаты определения Ca-иона в поровой воде

Навеска влажной породы, *г*	Влажность, %	Номер фракции	Удельная нагрузка, *кГ/см*^{2}	Количество раствора, *мл*			Содержание Ca^{++}					
							исходное		отжатое		оставшееся	
				исходное	отжатое	оставшееся	*мг-экв* на объем раствора	*мг-экв/л*	*мг-экв* на объем раствора	*мг-экв/л*	*мг-экв* на объем раствора	*мг-экв/л*
Насыщение 0,1 н. раствором $CaCl_2$												
167,7	30,4	1	10	37,7	4,2	6,5	7,54	200	0,93	220	1,10	169
		2	30		4,7				1,01	215		
		3	60		4,8				1,00	209		
		4	150		4,8				0,97	202		
		5	400		5,0				0,97	194		
		6	1000		4,7				0,85	180		
		7	3000		4,0				0,71	176		
					31,2				6,44			
166,0	28,9	1	10	37	4,6	9,6	7,4	200	1,03	225	1,69	176
		2	30		4,6				1,01	222		
		3	60		4,8				1,03	218		
		4	150		4,6				0,99	212		
		5	400		4,5				0,87	194		
		6	1000		4,3				0,78	180		
					27,4				5,71			
Насыщение 0,01 н. раствором $CaCl_2$												
162,5	20,5	1	10	27,7	2,8	8,7	0,554	20	0,066	23,5	0,155	17,8
		2	30		3,0				0,069	22,8		
		3	60		3,0				0,067	22,1		
		4	150		3,0				0,058	21,3		
		5	400		2,7				0,055	20,1		
		6	1000		2,5				0,048	19,0		
		7	3000		2,0				0,036	18,0		
					19,0				0,399			
165,0	30,4	1	10	38,0	4,2	6,8	0,760	20	0,097	23,0	0,113	16,6
		2	30		4,7				0,106	22,3		
		3	60		4,7				0,102	21,6		
		4	150		4,7				0,100	20,8		
		5	400		4,5				0,089	19,9		
		6	1000		4,4				0,083	18,8		
		7	3000		4,0				0,070	17,5		
					31,2				0,647			

Навеска влажной породы, *г*	Влажность, %	Номер фракции	Удельная нагрузка, *кГ/см²*	Количество раствора, *мл*			Содержание Ca^{++}					
							исходное		отжатое		оставшееся	
				исходное	отжатое	оставшееся	*мг-экв* на объем раствора	*мг-экв/л*	*мг-экв* на объем раствора	*мг-экв/л*	*мг-экв* на объем раствора	*мг-экв/л*
163,2	30,2	1	10	38,0	4,3	7,0	0,760	20	0,098	22,8	0,130	18,6
		2	30		4,8				0,106	22,1		
		3	60		4,7				0,100	21,3		
		4	150		4,6				0,094	20,4		
		5	400		4,5				0,087	19,3		
		6	1000		4,2				0,076	18,1		
		7	3000		3,9				0,069	17,8		
					31,0				0,630			
165,0	30,1	1	10	38,0	4,1	7,2	0,760	20	0,095	23,3	0,121	16,8
		2	30		4,5				0,102	22,6		
		3	60		4,7				0,105	21,9		
		4	150		4,7				0,099	20,9		
		5	400		4,5				0,089	19,8		
		6	1000		4,3				0,080	18,6		
		7	3000		4,0				0,069	17,3		
					30,8				0,639			

Эти данные объясняются фактом существования двух состояний воды в породе — свободного и связанного — и свидетельствуют о различной растворяющей способности воды в каждом из двух состояний. Если влажность породы мала, т. е. мало количество свободной воды, возрастает вероятность связи иона с рыхло связанной водой. Если количество свободной воды достаточно велико, возрастает и вероятность взаимодействия большинства ионов растворенного вещества с диполями свободной воды.

Когда к глинистой породе прикладывается нагрузка, в первую очередь отжимается свободная вода, не удерживаемая силами притяжения глинистых частиц. Вместе с этой водой отжимаются и связанные с ней ионы растворенного вещества. По мере того как в отжатой воде все большее участие принимает вода, бывшая в породе в рыхло связанном состоянии, уменьшается и ее минерализация. Та же природа заложена и в других замеченных нами закономерностях: 1) чем меньше концентрация насыщающего раствора, тем заметнее уменьшение концентрации в последовательно выделенных фракциях — чем меньше ионов приходится на общее количество воды, тем больше вероятность взаимодействия их лишь со свободной водой, а значит и меньше ионов в последних фракциях отжатого раствора, где преобладает вода, бывшая в связанном состоянии; 2) чем меньше начальная влажность глин, тем раньше проявляется различие в минерализации последующих фракций, так как чем меньше влажность глин, тем раньше начнет выделяться связанная вода.

Выводы

1. Степень неоднородности состава отдельных порций отжатой воды тем больше и тем раньше проявляется, чем меньше начальная влажность глин и чем ниже концентрация насыщающего раствора.

2. Уменьшение концентрации ионов электролита в последующих порциях воды не может быть объяснено «фильтрационным эффектом», а вызывается различной растворяющей способностью свободной и связанной воды.

3. Для большей строгости опыта предполагается серия испытаний с предварительным многократным промыванием породы дистиллированной водой. Это исключит влияние солей, растворенных в поровой воде.

4. Поскольку в процессе формирования осадочных и, в частности, глинистых толщ из породы под влиянием веса накапливающихся выше осадков вода постоянно отжимается, дальнейшее и более полное сравнение отжимаемых и остающихся растворов дало бы возможность более правильно оценить влияние естественного процесса дегидратации на формирование свойств пород. Кроме того, такое сравнение позволило бы лучше изучить изменение состава подземных вод в процессе уплотнения горных пород, т. е. способствовало бы выяснению химической стороны генезиса подземных вод.

ЛИТЕРАТУРА

1. Затенацкая Н. П. Поровые воды глинистых пород. Изд-во АН СССР, 1963.

2. Коржинский Д. С. Фильтрационный эффект в растворах и его значение для геологии. Изв. АН СССР. Серия геолог., № 2, 1947.

3. Крюков П. А. Методы выделения почвенных растворов. В кн. «Современные методы исследования физико-химических свойств почв». Изд-во АН СССР, 1947.

4. Крюков П. А. и Комарова Н. А. Исследование растворов почв, илов и горных пород. Докл. VI Междун. конгрессу почвоведов. Химия почв, Изд-во АН СССР, 1956.

5. Крюков П. А. Об исследованиях растворов, пропитывающих осадочные горные породы. Сб. «Проблемы гидрогеологии», Госгеолтехиздат, 1960.

6. Ломтадзе В. Д. Условия выжимания воды и нефти из глин. Зап. ЛГИ, т. XXV, вып. 2, 1951.

7. Ломтадзе В. Д. Изменение состава, структуры, плотности и связности глин при уплотнении их большими нагрузками. Тр. ЛГГП, т. XII, 1955.

8. Ломтадзе В. Д. Результаты исследований воды, отжатой из глинистых отложений различной степени литификации. Изв. вузов, Геология и разведка, № 9, 1959.