Записки
Ленинградского орденов Ленина и Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова,
т. XXXIII, вып. 2, 1958 г.

КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГЛИНИСТЫХ ПОРОД

В. Д. Ломтадзе

Глинистые породы как дисперсные системы

В инженерной геологии глинистые породы рассматривают как некоторые многофазные системы, состоящие из минеральных частиц, воды и воздуха. Минеральные частицы, образуя скелет породы, в большинстве случаев являются основной составной ее частью. Вода и воздух заполняют промежутки между минеральными частицами поры породы. При этом в порах породы может находиться только воздух или только вода, или воздух и вода вместе. В некоторых случаях вода, заполняющая поры породы, может находиться в твердом состоянии (в виде льда).

От степени влажности глинистых пород изменяется их состояние, и они могут быть двух-трех или в некоторых случаях даже четырехфазными системами.

Дисперсные системы в зависимости от степени раздробленности твердой фазы или степени дисперсности подразделяются на грубые дисперсии (крупнее 2μ), тонкие дисперсии (от 2 до 0,1μ), коллоиды (от 0,1 до 1*m*μ) и молекулярные системы (мельче 1*m*μ). С изменением степени дисперсности меняются и свойства дисперсных систем [18].

По своим свойствам грубые дисперсии значительно отличаются от тонких дисперсий и коллоидов. Тонкие дисперсии и коллоиды рядом общих свойств объединяются в общую тонкодисперсную часть глинистых пород. Тонкодисперсная часть глинистых пород состоит в основном из глинистых минералов, она наиболее полно выражает связь минерального состава и размера частиц с их своеобразными свойствами.

Повышенное содержание тонкодисперсных составляющих в глинистых породах, обладающих особым минеральным составом, и определяет в значительной степени их «глинистые» свойства.

Следует заметить, что до недавнего времени были распространены представления (К. Терцаги и др.), объясняющие свойства глинистых пород только малым размером и чешуйчатой формой частиц, слагающих эти породы. Взаимодействие глинистых пород с водой сводилось к капиллярным явлениям. Сейчас неправильность такой точки зрения доказана и природа свойств глинистых пород признана более сложной.

Отношение глинистых пород к воде

Переходя к коллоидно-химической характеристике глинистых пород, необходимо прежде всего остановиться на природе их свойств и отношении к воде и водным растворам.

В отличие от прежней точки зрения, в настоящее время природу свойств глин следует объяснять активным физико-химическим взаимодействием между поверхностью глинистых частиц и внешней водной средой или раствором, так как поверхность раздела фаз считается источником силового поля, образующегося вследствие некомпенсированности молекулярных сил в межфазовом поверхностном слое [18, 20].

Минералы, из которых в основном состоят глинистые частицы, являются преимущественно силикатами кристаллического строения. Согласно современным представлениям, кристаллическая решетка глинистых минералов образована сочетанием определенных структурных элементов, образующих чередующиеся слои атомов. Находящиеся внутри кристаллической решетки заряды атомов взаимно компенсированы — насыщены. Заряды атомов, расположенные в поверхностных частях решетки, частично компенсируются зарядами атомов, расположенных внутри ее, а частично могут оставаться свободными. Свободные заряды глинистой частицы могут возникать в результате нарушения — дробления кристаллов, замещения одних атомов в решетке кристалла другими, избирательной адсорбции или в результате химического взаимодействия глинистой частицы с окружающей средой [14, 20].

Нарушение кристалла может обусловить появление по его ребрам, особенно ориентированным перпендикулярно спайности, некомпенсированных свободных зарядов, сумма которых и определяет его активность в физико-химическом отношении. То же может происходить в результате замещения одних атомов в кристаллической решетке другими, обладающими меньшей валентностью. Так, например, в кремне-кислородных слоях кристаллической решетки глинистых минералов возможно замещение кремния алюминием с появлением отрицательного заряда на каждый атом кремния. В алюмо-кислородно-гидроксильных слоях возможно замещение алюминия магнием также с появлением отрицательного заряда на каждый ион алюминия. При избирательной адсорбции кристаллическая решетка минерала может достраиваться ионами окружающей среды. При этом участвуют только такие ионы, которые одинаковы или близки по своим свойствам ионам, входящим в состав кристаллической решетки минеральной частицы. Эти ионы и придают коллоидной частице заряд. Возникновение заряда глинистой частицы может происходить также в результате химического взаимодействия ее с окружающей водной средой. В этом случае глинистая частица вступает в химическое взаимодействие и на поверхности ее образуется новое соединение, способное к электролитической диссоциации, в результате которой глинистая частица превращается в сложный анион, окруженный диффузным слоем.

Таким образом, глинистая частица, попадая в водную среду, всегда образует вокруг себя силовое поле — диффузный слой, в пределах которого оказываются поляризованными молекулы воды и ионы окружающей среды. В водной среде такими ионами являются главным образом K^{+}, Na^{+}, Ca^{++} и Mg^{++}. Так как поляризованные ионы не входят в алюмосиликатное ядро, связь их с кристаллом слабее, чем остальных ионов кристалла. Кроме того, в водной среде происходит еще и гидратация этих ионов, которая еще сильнее ослабляет связь их с поверхностью частиц. Вследствие этого у коллоидной частицы становится возможным катионный или анионный обмен.

Распределение поляризованных молекул воды и ионов в диффузном слое происходит под влиянием молекулярных и электростатических сил. Энергия этого силового поля изменяется в зависимости от особенностей строения глинистых частиц. Монтмориллонитовые частицы, имея под-

вижную кристаллическую решетку, в водной среде достигают большой дисперсности. Поэтому их суммарная поверхностная энергия имеет значительную величину. Кристаллическая решетка каолинитовых частиц неподвижна, частицы склонны к меньшей дисперсности, поэтому их суммарная поверхность значительно меньше, чем частиц монтмориллонитовых. Гидрослюдистые частицы по своим свойствам занимают положение промежуточное между частицами каолинитовыми и монтмориллонитовыми.

Так как силовое поле постепенно ослабевает по мере удаления от поверхности частиц, концентрация и подвижность молекул воды и ионов в диффузном слое также изменяются. В непосредственной близости к поверхности частицы концентрация молекул воды и ионов наибольшая и они прочно закреплены. По мере удаления от поверхности частицы концентрация ионов убывает, и они приобретают некоторую подвижность.

В зависимости от состава ионов изменяется мощность диффузного слоя. Наиболее мощный диффузный слой образуют одновалентные ионы (Na, K, Li), менее мощный — двухвалентные (Ca, Mg). Наиболее тонкий диффузный слой образуют трехвалентные ионы (Fe, Al). Чем больше валентность ионов диффузного слоя, тем сильнее электростатическое притяжение их к поверхности частицы, тем менее гидрофильны частицы, сильнее сжат диффузный слой и тем меньше его мощность. Следовательно, меньше должен быть и электрокинетический потенциал или ξ-потенциал таких частиц.

Из изложенного видно, что коллоидные глинистые частицы, находящиеся в водной среде, являются возбудителями силового поля. Поэтому молекулы воды, попадая в сферу действия такого поля, поляризуясь, группируются вокруг глинистой частицы. Ионы в водной среде также всегда в той или иной степени гидратированы, т. е. окружены ориентированными молекулами воды — сольватными оболочками. Оболочки окружают как свободные ионы, так и удерживаемые поверхностью глинистых частиц, расположенные в диффузном слое. Поэтому вокруг всякой глинистой частицы всегда сорбируется вода, привлекаемая и удерживаемая у ее поверхности как непосредственно, благодаря ее отрицательному заряду и воздействию молекулярных сил, так и посредством катионов диффузного слоя.

Таким образом, природа свойств глин определяется их минеральным составом и активным физико-химическим взаимодействием с водой. Глинистые частицы в водной среде способны притягивать и прочно удерживать вокруг себя водную — сольватную оболочку. В этой способности заключается существенная сторона свойств глин. Именно эта способность определяет природу физико-механических свойств глин и характер взаимоотношений между глиной и водой.

Влияние состава обменных катионов на свойства глинистых пород

Одним из выдающихся достижений науки о почвах и осадочных породах является открытие способности поглощения ими из растворов отдельных ионов, молекул и коллоидных частиц. Поглощение в горных породах, особенно глинистых, имеет сложную природу и обычно состоит из нескольких совместно протекающих процессов. В соответствии с этим различают поглощение механическое, физическое, физико-химическое, химическое и биологическое. Способность поглощения особенно проявляется в глинистых — тонкодисперсных породах. При этом наибольшее влияние на свойства этих пород оказывает физико-химическое поглощение. Оно, как известно, заключается в способности породы обменивать некоторую часть поглощенных катионов (распределенных в диффузном

слое минеральных коллоидных частиц) на эквивалентное количество катионов, находящихся в соприкасающемся с ним растворе. Поглощаемые из раствора катионы входят в соединение с минеральной фазой породы, а вместо них в раствор переходит из диффузного слоя твердой фазы породы эквивалентное количество другого или других катионов. Между катионами минеральной фазы породы и катионами раствора всегда устанавливается равновесие.

Таким образом, физико-химическая поглотительная способность глинистой породы проявляется в способности обменивать одни катионы на другие, поэтому такой вид поглощения называют также обменным. В природных условиях в обменном состоянии в глинистых породах встречаются главным образом катионы K^{+}, Na^{+}, Ca^{++}, Mg^{++}, редко H^{+}, Fe^{+++} и Al^{+++}.

В глинистых породах морского происхождения в сольватном слое преобладает кальций, а в подчиненном количестве присутствует натрий. У глин, отложившихся в пресноводных бассейнах и глинистых пород субаэрального происхождения умеренного пояса, где они хорошо промываются атмосферными и подземными водами, растворимые соли вымываются и в сольватном слое преобладает главный компонент пресных вод — кальций.

В глинистых породах, отложившихся в жарких засушливых областях, в составе поглощенных катионов часто преобладает натрий. По преобладанию в поглощенном комплексе того или иного катиона различают натриевые, кальциевые и другие глины (Na — глина, Ca — глина и т.д.). Глины, содержащие обменный водород, называют ненасыщенными, а не содержащие его — насыщенными.

Состав обменных катионов тем больше влияет на физико-механические свойства глинистой породы, чем выше ее обменная способность. Мерой обменной способности пород является емкость поглощения, которая характеризуется общим количеством катионов, поглощенных (или обменных) породой в данных условиях. Емкость поглощения выражают обычно в миллиграммэквивалентах на 100 *г* сухой породы. Величина ее зависит в первую очередь от минерального состава породы. Так, например, монтмориллонит может обладать емкостью поглощения от 60 до 120 *мг-экв* на 100 *г* сухой породы, гидрослюды — от 20 до 40, а каолинит от 3 до 15. Следовательно, породы, содержащие монтмориллонит, вследствие его высокой емкости поглощения (поглотительной способности), будут обладать свойствами, в значительной степени обусловленными поглощенными катионами. Такие породы оказываются очень чувствительными ко всем изменениям состава окружающей среды. Так как каолинит обладает незначительной способностью поглощения (обмена) катионов, то на свойства пород, содержащих каолинит, этот фактор оказывает относительно небольшое влияние. Гидрослюды в этом отношении занимают промежуточное положение. Если емкость поглощения породы невелика, не больше 5—10 *мг-экв* на 100 *г*, то определять состав обменных катионов практически не имеет смысла, так как влияние их на свойства породы будет незначительным.

Как отмечено выше, обменные катионы оказывают существенное влияние на физико-механические свойства глинистых пород. На основании этого можно приближенно судить о свойствах пород и возможных их изменениях в случае изменения физико-химических условий. Это влияние, однако, в настоящее время может быть охарактеризовано только качественно. Точной математической зависимости свойств породы от состава поглощенных катионов пока не установлено.

Так, например, монтмориллонитовая глина, содержащая в виде

обменного (поглощенного) катиона натрий, может адсорбировать в два-три раза больше воды, чем подобная же глина, содержащая кальций. Натриевая монтмориллонитовая глина обладает значительно большей набухаемостью, сжимаемостью, пластичностью, значительно меньшим сопротивлением сдвигу, меньшей водопроницаемостью, чем кальциевая монтмориллонитовая глина. Натриевые монтмориллонитовые глины менее гидростойки, они легко размокают в воде, более сильно и быстро диспергируются, чем подобные глины, содержащие обменный кальций. Аналогичные изменения свойств наблюдаются и у каолинитовых и гидрослюдистых глин в зависимости от поглощенных катионов. Влияние магния на свойства глин сходно с влиянием кальция. Из одновалентных катионов литий обнаруживает большее влияние, чем натрий, а калий меньшее. Влияние трехвалентных катионов ($Fe^{\cdots}$, $Al^{\cdots}$) на свойства глин изучено еще недостаточно. Как известно, они придают глинам незначительную гидрофильность, повышают гидростойкость, уменьшают пластичность, создают большую связанность.

Ненасыщенные глины — водородсодержащие — по своим свойствам занимают промежуточное положение между кальциевыми и натриевыми. Однако более детально влияние водорода на свойства глин пока еще не выяснено.

Таким образом, изучение состава обменных (поглощенных) катионов и емкости поглощения имеет большое практическое значение при оценке свойств глинистых пород.

Категории воды в глинах

Как отмечено выше, природа свойств глин в значительной степени определяется их активным взаимоотношением с водой. Чтобы ясно представить особенности формирования свойств глинистых пород, необходимо выяснить, в каких формах в них может находиться вода. Первой и наиболее распространенной схемой форм — категорий воды в горных породах является схема советского почвоведа А. Ф. Лебедева, основанная на учете физических свойств воды [11].

Все схемы, предложенные позже (табл. 1), согласуются со схемой А. Ф. Лебедева, в той или иной мере отражают и уточняют ее, используя для этого современные достижения коллоидной и физической химии. Все схемы показывают изменение формы нахождения воды в горных породах в зависимости от степени влажности.

Для глинистых пород это положение было подтверждено специальными исследованиями [12]. Было выяснено, что в процессе уплотнения с изменением количества и состава воды изменяются состояние и свойства глинистых пород.

На основании проведенных исследований и известных наблюдений других исследователей можно утверждать, что с изменением влажности глинистой породы изменяется форма нахождения в ней воды, а вместе с тем и свойства породы. Каждая категория воды в результате различной интенсивности взаимодействия с породой обладает характерными свойствами и определенной подвижностью. Принципиальную схему А. Ф. Лебедева в соответствии с современным состоянием изученности вопроса можно представить в следующем виде (табл. 2).

Из табл. 2 видно, что в глинистой породе вода может находиться в форме свободной и связанной. Свободная вода присутствует при значительном увлажнении породы. Она легкоподвижная или подвижная, подчиняется главным образом силе тяжести и обладает свойствами капельно-жидкой воды. Свободная вода может быть подразделена на две категории: гравитационную и капиллярную.

Таблица 1

Сопоставление схем формы нахождения воды в горных породах

По А. Ф. Лебедеву (1916—1918)	По Боюкосу (1917)	По Н. А. Качинскому (1947)	По С. И. Долгову (1948)	По А. М. Васильеву (1948)	По В. К. Попову (1948)
I. Гравитационная: 1) падающая 2) подвешенная 3) капиллярная II. Пленочная III. Гигроскопическая	I. Свободная II. Капиллярная: 1) подвешенная 2) четочная 3) ниточная 4) угловая III. Молекулярно-связанная, физически мертвая: 1) пленочная 2) гигроскопическая	I. Свободная II. Капиллярная III. Рыхлосвязанная IV. Прочносвязанная	I. Свободная: 1) свободная 2) просачивающаяся 3) капиллярная—легкоподвижная 4) капиллярная—подвижная 5) капиллярная—разобщенная II. Сорбированная: 1) рыхлосвязанная 2) прочносвязанная, адсорбированная	I. Свободная II. Слабосвязанная III. Осмотически впитанная IV. Химически сорбированная	I. Легкоподвижная: 1) свободная 2) связанная II. Малоподвижная III. Неподвижная: 1) пленочная 2) гигроскопическая

Таблица 2

Формы нахождения воды в глинистой породе

Степень увлажнения породы	Форма нахождения воды в породе		Подвижность воды	Силы, определяющие подвижность воды	Состояние породы
Значительная	Свободная	Гравитационная	Легкоподвижная	Гравитационные	Текучее
Умеренная		Капиллярная	Подвижная	Капиллярные	Пластичное
Незначительная	Связанная	Рыхлосвязанная (пленочная)	Малоподвижная		
		Прочносвязанная (гигроскопическая)	Трудноподвижная	Поверхностные на границе раздела твердой и жидкой фаз (сорбционные)	Твердое

Гравитационная вода присутствует при весьма сильном увлажнении породы. При нарушении естественного сложения такая глинистая порода приобретает текучее или даже жидко-текучее состояние, но затем в результате тиксотропных превращений обычно вновь приобретает некоторую связанность и прочность. Гравитационная вода легко подвижна и подчиняется главным образом силе тяжести. Относительная роль других сил, действующих при этом в породе, ничтожна. Она легко и сравнительно быстро может быть выделена из породы действием небольших нагрузок.

Капиллярная вода присутствует при умеренном увлажнении породы. При нарушении естественного сложения глинистая порода приобретает пластичное состояние, однако после устранения внешних усилий в породе восстанавливается прежняя связность — прочность структурных связей. Капиллярная вода подвижна и подчиняется как силе тяжести, так и капиллярным силам. Гидростатическое давление передается всей массе породы при полном насыщении ее водой. При неполном же насыщении капиллярная вода постепенно перетягивается из участков более влажных, где мениски на границе вода — воздух имеют меньшую кривизну, к участкам более сухим, с менисками большей кривизны, а также от участков более песчаных к более глинистым. Относительная роль гравитационных сил при этом становится ничтожной. Вода движется в основном под влиянием капиллярных (менисковых) сил. Отделение капиллярной воды из породы обычно затруднено и протекает медленно. Фильтрация капиллярной воды начинается при напорах, превышающих «предельные».

Связанная вода характерна для пород незначительно увлажненных. Она мало- или трудноподвижна, прочно удерживается в породе поверхностными силами, развивающимися на границе раздела твердой и жидкой фаз. Свойства связанной воды отличаются от свойств капельно-жидкой. Связанная вода может быть рыхло- и прочносвязанной.

Рыхлосвязанная вода образует сольватные (гидратные) оболочки на поверхности частиц, слагающих породу, покрывая слоем прочносвязанную воду. Это вода диффузных оболочек минеральных частиц. Молекулы рыхлосвязанной воды не прилегают непосредственно к поверхности минеральных частиц, но находятся в поле взаимодействия с ними. Они образуются как за счет ориентации молекул воды сверхадсорбированной, так и за счет гидратации в различной степени диссоциированных адсорбированных ионов. Сольватные слои рыхлосвязанной воды, имеющие толщину от 10 до 20 рядов молекул, как особая граничная фаза (по терминологии Б. В. Дерягина), обладают свойствами, отличными от свойств как адсорбированной, так и свободной воды в окружающем объеме [7].

Рыхлосвязанная вода имеет повышенную вязкость, замерзает при температуре ниже нуля, плотность ее выше единицы, растворяющая способность понижена, диэлектрическая постоянная меньше, чем у свободной воды. Она обладает упругостью формы, при этом чем тоньше слой рыхлосвязанной воды, тем модуль упругости ее больше. Рыхлосвязанная вода удерживается на поверхности частиц сорбционными силами, равными десяткам или сотням атмосфер. Под действием внешнего давления, несколько превышающего величину сорбционных сил, она отжимается из породы медленно, преодолевая вязкое сопротивление слоев связанной воды сдвигу [7]. Наличие элементов сдвиговой упругости в сольватных слоях обнаруживается при испытаниях глин на фильтрацию [19]. Фильтрация воды в плотных глинах начинается при градиентах напора более 10.

Важнейшими свойствами рыхлосвязанной воды является ее способность оказывать расклинивающее давление (давление, возникающее в сольватном слое между поверхностями твердых частиц при сжатии) при уменьшении зазора и отжимании воды [6]. Величина расклинивающего давления может достигать десятков и сотен килограммов на квадратный сантиметр и для определенной фазовой системы зависит только от толщины сольватного слоя [7].

Прочно связанная вода образуется путем адсорбции молекул воды на поверхности частиц породы с выделением тепла. Адсорбированная

вода облекает пленкой поверхность частиц породы и, как показывают новейшие работы, пленка эта тем тоньше, чем больше кривизна поверхности частиц, т. е. чем выше дисперсность породы. Адсорбированная вода у поверхности частиц породы закреплена силами большой величины (сотни, тысячи атмосфер) и трудно подвижна, поэтому она может отжиматься из породы очень медленно при высоком давлении или передвигаться, переходя в пар. Свойства адсорбированной воды отличны от свойств обычной капельно-жидкой и близки свойствам твердого тела.

Согласно коллоидно-химической концепции, адсорбированная вода образована поляризованными (ориентированными) молекулами воды на поверхности глинистых частиц или в промежутке между слагающими их слоистыми пакетами (монтмориллонит). Согласно кристалло-химической точке зрения (Хендрикс, Джефферсон), адсорбированная вода имеет сетчатую структуру, благодаря определенному расположению атомов кислорода и водорода в пределах каждой молекулы воды (гексагональная группа). Сочетание таких молекул воды и образует сетку — своеобразную решетку, удерживаемую на поверхности кристалла через водород (водородная связь) [4].

Таким образом, изменение количества влаги в глинистой породе приводит к существенным качественным изменениям состояния породы, свойств, форм и подвижности присутствующей воды и относительной роли сил, определяющих подвижность воды в породе. Все эти изменения в породе развиваются под влиянием окружающей среды и не могут быть понятны без учета динамики их развития.

Образование структурных связей в глинистых породах

Глинистые породы, как определенные дисперсные системы, обладают способностью образовывать связи между отдельными слагающими их частицами или агрегатами частиц. Эти связи, как известно, были названы структурными [16]. В зависимости от степени развития и прочности структурных связей глинистые породы по своему состоянию и физико-механическим свойствам могут занимать промежуточное положение между жидко- или вязкотекучими и твердыми телами. Структурные связи в глинистых породах обусловлены силами молекулярного (Ван-дер-Ваальсовы силы) и электростатического притяжений и отталкивания (ионные силы) между частицами. Электростатические — ионные — силы возникают при цементации глинистой породы в результате перекристаллизации минеральных составляющих, твердения вязких веществ, образующих пленки на поверхности частиц или заполняющих поры между ними, или при кристаллизации солей, выпадающих при определенных условиях из водных растворов, пропитывающих породу.

Следовательно, структурные связи глинистых пород по своей природе могут быть молекулярными и ионными. В природных условиях связность глинистых пород обусловлена совместным действием тех и других. Но в зависимости от условий, в которых находится исследуемая глинистая порода, от ее состояния, относительная роль тех или иных связей может быть различной. Так, например, при седиментации глинистых осадков в водной среде первоначально глинистые частицы, при отсутствии заметной коагуляции, либо агрегаты таких частиц при коагуляции не связаны друг с другом, двигаются независимо друг от друга под действием силы тяжести, водных течений, теплового движения и т. д. В этот момент объемная концентрация дисперсной фазы мала, поэтому свойства такой системы качественно те же, что и водной массы в чистом виде, хотя количественно они несколько отличны вследствие повышенной ее вязкости и плотности [18].

Суспензированные глинистые частицы, находясь в непрерывном движении, сталкиваются друг с другом, слипаются, вступают во взаимодействие под влиянием молекулярных сил. В свежеотложившемся глинистом осадке, образовавшем слой ила, где объемная концентрация глинистых частиц значительно возрастает, межмолекулярное взаимодействие частиц еще более увеличивается. Этому способствует и то обстоятельство, что движение частиц не прекращается, а лишь переходит из поступательного в колебательное. В результате этого в свежеотложившемся осадке (даже в самых верхних его горизонтах) представляющем собой еще жидкий, вязкотекучий или липкопластичный гель, возникают структурные связи, пронизывающие всю массу осадка. Возникающие таким образом структурные связи, естественно, не отличаются сколько-нибудь значительной прочностью, они легко могут быть нарушены, например, при механическом воздействии, а затем вновь восстановлены. Следовательно, на данной стадии формирования свойств характерны тиксотропные превращения осадка. П. А. Ребиндер такие связи назвал тиксотропно-коагуляционными.

При возникновении таких связей происходит переход золя в гель, в котором наряду с большой гидратированностью появляется механическая прочность и упругость сдвигу. Тиксотропнообратимые связи характерны для явно- или скрытотекучего или липкопластичного состояния осадка. Высокая гидратированность свежеотложившихся глинистых осадков ослабляет молекулярное взаимодействие между глинистыми частицами, препятствует их коагуляции и обусловливает большую подвижность осадка, малую прочность и восстанавливаемость связей при их разрушении. Развитию молекулярных связей препятствует также и электростатическое взаимодействие одноименно заряженных глинистых частиц. Единство этих противодействующих процессов и определяет состояние свежеотложившихся глинистых осадков.

По мере уплотнения глинистого осадка, сопровождающегося дегидратацией и энергичным развитием геохимических и в том числе особенно биохимических процессов, концентрация минеральных частиц и, следовательно, площадь контактов между ними в единице объема осадка увеличивается, что повышает молекулярное взаимодействие между частицами, усиливает молекулярные связи. В результате резко повышается вязкость осадка, заметно изменяется его состояние и свойства, и он постепенно превращается в глинистую породу.

Развивающиеся геохимические и особенно биохимические процессы вызывают разложение и диспергацию малоустойчивых минеральных и органических частиц и агрегатов, образуются коллоидные частицы и пленки, которые при постепенной дегидратации цементируют осадок. Одновременно идут процессы кристаллизации новых минеральных образований из пересыщенных водных растворов. В результате изменяется естественный состав осадка и развиваются более прочные и жесткие структурные связи, пронизывающие весь осадок подобно металлическому каркасу в массе бетона. Такие структуры связи П. А. Ребиндер назвал кристаллизационно-конденсационными, а Н. Я. Денисов — сцеплением упрочения. Они образованы прочными химическими связями (главными валентностями) и обычно обладают упруго- или эластичнохрупкими свойствами. Развивающийся жесткий цементационно-кристаллизационный каркас лишает глинистую породу тиксотропных свойств — в обычных условиях под влиянием внешних усилий она необратимо разрушается — деформируется. Однако монолитность и прочность породы могут восстанавливаться за счет дальнейшего развития процессов кристаллизации и цементации.

Как видно из изложенного, при литификации (окаменении) глинистых пород возникают и постепенно упрочиваются структурные связи. Образование структурных связей есть взаимообусловленный процесс изменения состояния и вещественного состава, а следовательно, и свойств осадка, а затем и породы при их литификации в земной коре.

Физику процесса образования структурных связей можно представить следующим образом. В глинистых осадках, как и в других гетерогенных системах, действуют молекулярные силы притяжения между минеральными частицами. Природа этих сил в настоящее время недостаточно выяснена, она имеет нечто общее с силами, удерживающими атомы в кристаллической решетке минералов или силы остаточных валентностей — силы Ван-дер-Ваальса. Эти силы обусловливают взаимное притяжение частиц и образование микроагрегатов. Согласно теоретическим представлениям, разработанным Б. В. Дерягиным [5, 6], силы (Ван-дер-Ваальса) притяжения между двумя частицами уменьшаются с уменьшением размера частиц ($A = 2\pi r\delta$, где A — сила взаимного притяжения, r — средний радиус частиц, δ — поверхностная энергия на границе раздела между частицами и промежуточной средой).

Внешней силой, противодействующей слипанию частиц, в первую очередь, является сила тяжести, но она по величине пропорциональна объему частиц. При уменьшении размера частиц силы, противодействующие прилипанию, уменьшаются быстрее, чем силы прилипания. В результате при определенных размерах частиц ($<0{,}01$ *мм*) силы прилипания оказываются большими, чем силы им противодействующие, поэтому происходит прилипание частиц друг к другу — образование микроагрегатов. В зависимости от характера среды силы прилипания частиц изменяются. Если на поверхности частиц адсорбируются молекулы среды (например, воды) силы притяжения частиц уменьшаются. Расчеты показывают, что силы прилипания для гидратированных частиц не превышают 0,5—1,0 *кг/см*^{2} [3]. При высыхании образовавшихся микроагрегатов силы прямого молекулярного притяжения между частицами могут увеличиваться и достигать 5—10 *кг/см*^{2}. Взаимному притяжению минеральных частиц под влиянием молекулярных сил, помимо сил тяжести, противодействуют также силы расклинивающего давления тонких пленок воды, проникающей между частицами [6]. Силы расклинивающего давления водных пленок в сотни раз больше сил прилипания. Следовательно, структурные связи в глинистых породах, обусловленные молекулярными силами, не могут образовать крупных и водостойких агрегатов. На основании этого И. Н. Антипов-Каратаев делает вывод, что взаимное прилипание частиц под влиянием молекулярных сил притяжения является лишь первой стадией формирования агрегатов [1]. На второй стадии образования агрегатов увеличивается их прочность и водостойкость. В соответствии с чем Н. Я. Денисов предложил различать в глинистых породах сцепление первичное и сцепление упрочения [9].

Увеличение прочности и водостойкости агрегатов, как это доказано многочисленными экспериментальными исследованиями, несомненно связано с процессами склеивания и цементации минеральных частиц химическими и коллоидными соединениями.

Строение агрегатов, слагающих глинистые породы, в настоящее время изучено недостаточно. Из известных в этом направлении исследований наибольшего внимания заслуживают схемы возможного строения агрегатов, предложенные И. Н. Антиповым-Каратаевым и его сотрудниками [1].

По этим схемам первая группа агрегатов может быть образована либо в результате непосредственного прилипания минеральных частиц

друг к другу под влиянием молекулярных сил (см. рисунок, схема 1, *а*), либо в результате склеивания минеральных частиц:

1) минеральным веществом, превращающимся из золя в гель коагель гидратов полуторных окислов, либо кремнезема (схема *1*, *б*);

2) кристаллами солей, выпадающими из растворов, пропитывающих породы, при соответствующих условиях (схема *1*, *в*);

3) органическими соединениями, превращающимися из золя в гель (схема *1*, *г*).

В схемах 1, *б*, 1, *в* и 1, *г* основные валентные связи «клеящего вещества» нейтрализованы элементами дисперсной среды, поэтому взаимодействие минеральных частиц с «клеящим веществом» осуществляется так же как и в схеме *1*, *а*, только под влиянием молекулярных сил. Вследствие этого прочность агрегатов первой группы мала.

Вторая группа агрегатов может быть образована при помощи так называемых защитных поверхностных пленок, которые образуют общий кристаллический мостик промежуточного химического состава в результате химического взаимодействия цементирующего вещества с минеральными частицами (схема 2). Возникающие таким образом новые механические элементы отличаются большей прочностью и водостойкостью, нежели агрегаты первой группы.

Третья группа агрегатов может быть образована в результате склеивания — цементации минеральных частиц гумусовыми и органическими соединениями. При образовании таких агрегатов валентные (и молекулярные) связи могут распространяться либо только по внешней поверхности минеральных частиц (кристаллы каолинита, гидрослюд, схема *3*, *а*), либо полярные гумусовые соединения могут проникать в межплоскостное пространство кристалла (монтмориллонит, схема *3*, *б*) и тем обеспечивать большую прочность агрегатов. Агрегаты третьей группы отличаются наибольшей прочностью и водостойкостью. Таким образом, согласно современным представлениям, образование структурных связей в глинистых породах может происходить либо в результате простого прилипания минеральных частиц друг к другу, либо в результате склеивания — цементации их новыми минеральными или органическими веществами, сорбированными на поверхности минеральных частиц или заполняющими поры между ними.

Факторами, влияющими на прочность структурных связей в глинистой породе, являются: 1) минеральный состав; 2) степень дисперсности породы; 3) влажность; 4) плотность; 5) состав цементирующего вещества и характер цементации. Все эти факторы являются следствием условий отложения глинистых осадков, а также результатом последующих этапов их преобразования диагенетическими и эпигенетическими процессами [14, 15].

При инженерно-геологической характеристике глинистых пород структурные связи следует изучать с точки зрения их природы (молекулярные, ионные), характера (тиксотропно-коагуляционные, кристаллизационно-конденсационные), времени образования (сингенетические — первичные, эпигенетические — вторичные), водоустойчивости (водоустойчивые, водонеустойчивые), механической прочности (прочные — жесткие, упругие, непрочные — пластичные) и т. д.

Структурно-механические свойства глинистых пород как дисперсных систем

Как отмечено выше, в зависимости от степени развития и прочности структурных связей глинистые породы по своему состоянию и физико-механическим свойствам могут занимать промежуточное положение между

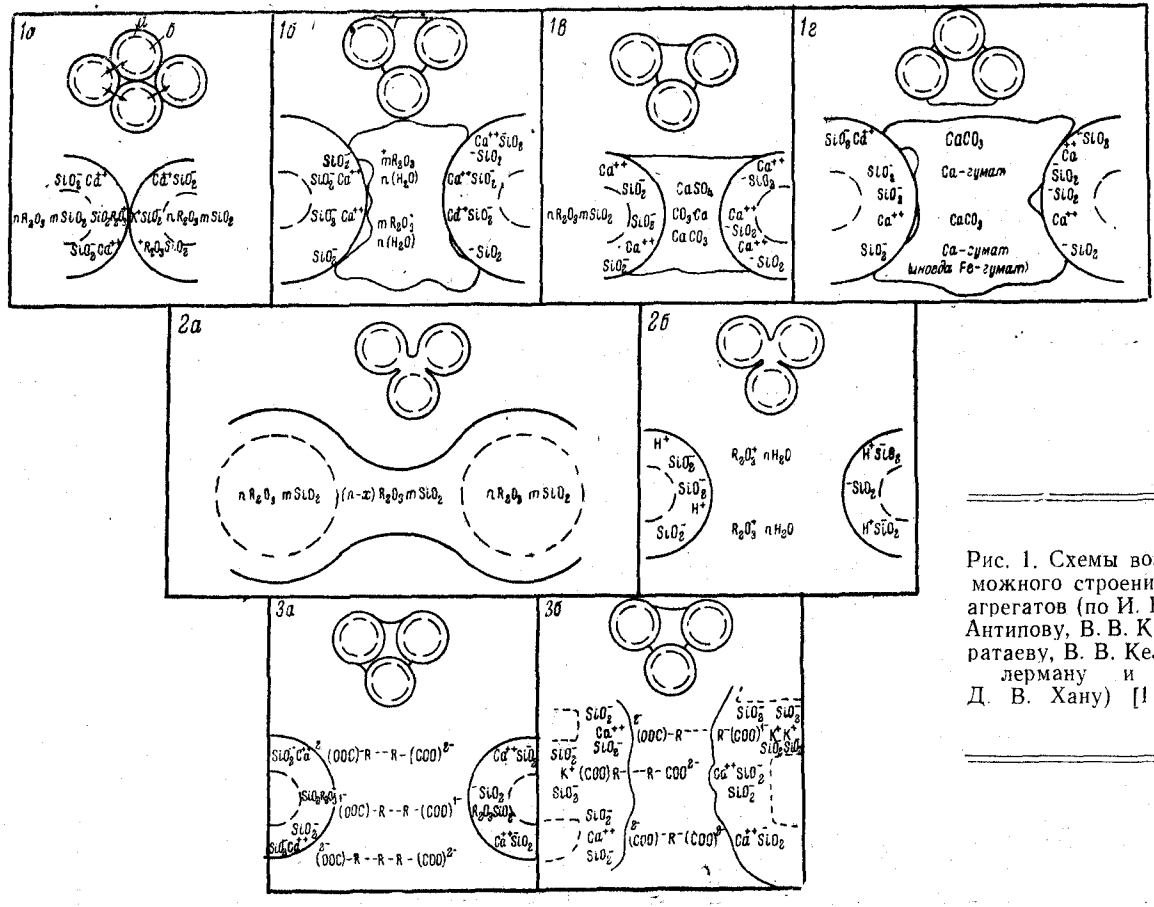


Рис. 1. Схемы возможного строения агрегатов (по И. Н. Антипову, В. В. Каратаеву, В. В. Келлерману и Д. В. Хану) [11]

жидко- или вязкотекучими и твердыми телами. Так как упругость, прочность, пластичность и вязкость пород определяются именно структурными связями, такие свойства П. А. Ребиндер назвал структурно-механическими.

Исследование структурно-механических свойств глинистых пород для инженерно-геологических целей имеет большое значение, так как позволяет правильнее понять природу деформаций пород. И, наоборот, по характеру деформаций пород нередко представляется возможным судить об их свойствах.

Твердые тела имеют прочные кристаллизационно-конденсационные структурные связи, обладают жесткостью, т. е. статической упругостью формы. Для них, согласно закону Гука, относительная деформация прямо пропорциональна напряжению от внешних усилий, а модуль упругости на сдвиг достигает большой величины. В отличие от твердых тел в истинно вязких жидкостях статическая, т. е. неизменяющаяся во времени деформация невозможна, так как даже малые напряжения вызывают развивающиеся во времени деформации сдвига — течения. Поэтому в жидкостях модуль упругости на сдвиг практически равен нулю.

Начальный модуль сдвига глинистых пород, находящихся в жидкотекучем состоянии, не равен нулю, и сами породы при приложении усилий, благодаря наличию структурных связей, обнаруживают вначале некоторое сопротивление сдвигу. Однако вследствие небольшой прочности структурных связей и легкой подвижности слагающие породы частицы, возникшие в первый момент сопротивления, быстро рассасываются — наблюдается релаксация, т. е. убывание напряжений во времени.

Для глинистых пород жидкотекучего состояния период релаксации, т. е. промежуток времени, в течение которого начальное напряжение при постоянстве деформации уменьшается в определенное число раз, мал. Он увеличивается по мере изменения консистенции — вязкости пород, по мере увеличения прочности структурных связей до периода релаксации, характерного для твердых тел. Как указывает акад. П. А. Ребиндер [18], релаксация — чрезвычайно общее явление — имеет место как в твердых, так и в вязкотекучих породах. В твердых телах релаксация протекает бесконечно медленно, в жидкостях период релаксации очень мал. Разнообразные глинистые породы, встречающиеся в природе, занимают всю область между жидко- или вязкотекучими и пластичными телами, быстро или медленно релаксирующими, и идеально упругими, практически нерелаксирующими, твердыми телами.

Так например, глинистые сланцы и сланцеватые аргиллиты, обладающие прочными кристаллизационно-конденсационными связями, можно считать реальными представителями твердых тел. Они обладают жесткостью, при напряжениях до предела пропорциональности деформации имеют упругий характер, при напряжениях, превышающих этот предел, обнаруживают хрупкий характер разрыва — растрескиваются, деформации их становятся необратимыми. Временное сопротивление сжатию измеряется сотнями килограммов на квадратный сантиметр. Прочность этих пород определяется не только прочностью структурных связей, но и прочностью слагающих их минеральных образований. Деформации таких пород сопряжены с разрывом как структурных связей, так и кристаллов различных минералов, слагающих породу. В недрах земной коры в области повышенных давлений и температуры — в нижних горизонтах зоны эпигенеза и главным образом в зоне метаморфизма [15] — этим породам свойственны явления ползучести — медленная деформация кристаллов — их перекристаллизация при определенной внешней нагрузке.

Аргиллиты и некоторые разности мергелей образуют группу глинистых пород с меньшей степенью литификации. Они обладают относительно прочными кристаллизационно-конденсационными связями, наряду с которыми действуют молекулярные связи между частицами, слагающими породу. Частицы иногда бывают покрыты пленками прочно- или даже рыхлосвязанной воды или в той или иной степени гидратированными коллоидами. Наличие в контактах между частицами таких сольватных прослоек не экранирует полностью силы молекулярного взаимодействия между частицами, но оказывает определенное пластифицирующее действие. Поэтому такие породы можно считать реальными представителями полутвердых тел. Они обладают некоторой жесткостью, но иногда тугопластичны. При малых нагрузках проявляют упругие свойства. У некоторых аргиллитов не вся упругая деформация возникает мгновенно, а лишь со временем достигает своего максимума, соответствующего заданному напряжению. Такие явления упругих последействий возникают благодаря замедленным деформациям пленок связанной воды. Временное сопротивление их сжатию не превышает единиц или десятков килограммов на квадратный сантиметр. При несколько повышенных нагрузках, вызывающих разрушение структурных связей, они переходят в пластичное состояние с большим периодом релаксации. Прочность таких пород определяется главным образом прочностью структурных связей. Деформация их сопряжена с одной стороны, с разрывом структурных связей, а с другой, — с деформацией сольватно-адсорбционных слоев связанной воды с преодолением вязкого сопротивления сдвигу связанной воды.

Поэтому, если для глинистых сланцев и сланцеватых аргиллитов в определенных пределах напряжений характерны упругие деформации, то для пород типа аргиллитов — пород менее литифицированных — характерны деформации структурно-адсорбционные (по терминологии Н. Я. Денисова) [9].

В недрах земной коры в области повышенных давлений явления ползучести этих пород связаны не только с перекристаллизацией некоторых компонентов, но и с явлениями медленного гравитационного уплотнения, сопровождающегося отжатием связанной воды, с медленным прогрессивным развитием дегидратации.

Следующей группой глинистых пород, отличающихся соответствующей степенью литификации, являются глины. Это весьма распространенная в природе и разнообразная по составу, состоянию и свойствам группа пород. Их структурные связи главным образом коагуляционно-тиксотропные, нежесткие, подвижные. Взаимодействия между минеральными зернами, слагающими глины, в значительной степени ослаблены развитием водных и водноколлоидных сольватных пленок, оказывающих пластифицирующее — размягчающее действие. Поэтому эти породы обычно и относят к категории мягких — связных. Прочность глин определяется только прочностью структурных связей — степенью их гидратированности. Мягкие глины более гидратированы. Частицы, слагающие их, покрыты более мощными сольватными пленками, поэтому силы взаимодействия между ними более ослаблены, а прочность породы в целом понижена. Кроме того, в порах глин мягких и весьма мягких может находиться свободная иммобилизованная вода. Глины уплотненные менее гидратированы, содержат только связанную воду, образующую пленки на поверхности минеральных частиц. Поэтому силы взаимодействия между частицами увеличены, подвижность их уменьшена, а прочность породы повышена. В уплотненных глинах некоторое значение могут иметь и связи кристаллизационно-конденсацион-

ные, возникающие в результате кристаллизации из водных растворов солей (карбонаты, гипс и др.). Однако такие связи в глинах имеют подчиненное значение.

Деформации глин обусловлены только разрушением структурных связей и главным образом с деформацией сольватно-адсорбционных пленок связанной воды. Поэтому деформации глин, согласно терминологии Н. Я. Денисова, следует относить к структурно-адсорбционным. При малых нагрузках глины оказывают некоторое сопротивление сдвигу, обнаруживают упругие свойства, при повышении нагрузки в них быстро развиваются пластические деформации. В отличие от твердых тел, под действием нагрузки остаточным деформациям в глинах всегда сопутствуют упругие, даже при малых нагрузках, причем в глинах, особенно их мягких разностях, остаточные деформации могут в десятки раз превышать упругие. Период релаксации напряжений в глинах обычно весьма непродолжителен. Для них характерны явления ползучести, связанные с отжатием иммобилизованной воды и медленными деформациями сольватных слоев воды при гравитационном уплотнении. При литификации состав, состояние и свойства глин существенно изменяются. В ходе этих изменений важнейшим процессом, регулирующим все геохимические процессы, является дегидратация — отжатие иммобилизованной и связанной воды под влиянием гравитационного уплотнения. Характерными для глин, особенно мягких разностей, являются также тиксотропные превращения.

Предельно малую степень литификации имеют глинистые илы. Их следует рассматривать как исходный осадочный материал, накапливающийся на дне морей, озер и других водоемов, при прогрессивном развитии литификации которого образуется все разнообразие глинистых пород, встречающихся в недрах земной коры. Глинистые илы являются выражением исходного состояния глинистых осадков, при котором начинается длительный геологический процесс изменения состава, состояния и свойств при формировании глинистых пород. При аккумуляции глинистых осадков в водной среде первоначально свободная в их составе вода преобладает над водой связанной, концентрация минеральных частиц в единице объема осадка мала. Поэтому возникающие при коагуляции взаимодействия между минеральными частицами — структурные связи — весьма ослаблены. Минеральные частицы, как и осадок в целом, сильно гидратированы. Состояние осадка обычно явно или скрыто текучее. Высокая естественная влажность обусловливает большую подвижность илов, а также интенсивное развитие в их толще геохимически и особенно биохимических процессов.

Прочность глинистых илов предельно мала. При приложении даже малых усилий илы почти мгновенно переходят в текучее состояние. После механического разрушения они приобретают способность восстанавливать со временем свои структурные связи, т. е. обладают способностью к тиксотропным превращениям. Это свойство глинистых илов одно из типичнейших. Кроме того, под действием вертикальной нагрузки деформация илов характеризуется свободным уплотнением, сопровождающимся выжиманием свободной воды.

Итак, как следует из изложенного, структурно-механические свойства (пластичность, вязкость, прочность, упругость) имеют прямую связь со степенью гидратированности глинистых пород на той или иной стадии их литификации (табл. 3). Структурно-механические свойства глинистых пород взаимозависимы, природа их едина и обусловлена степенью развития структурных связей.

Таблица 3

Примерная характеристика структурно-механических свойств различных типов глинистых пород

Степень литификации	Тип породы	Состояние	Степень гидратированности	Природа структурной связи	Тип структурной связи	Характер деформации
Предельно высокая	Глинистый сланец	Твердое	Ничтожная	Ионная	Кристаллизационно-конденсационный	Упругий
Весьма высокая	Аргиллит сланцеватый	Твердое	Небольшая	Ионная	То же	Упругий
Высокая	Аргиллит	Полутвердое	Малая	Ионная, частично молекулярная	Кристаллизационно-конденсационный при подчиненном значении коагуляционного	Структурно-адсорбционный, частично упругий
Средняя	Глина уплотненная	Вязкопластичное, пластичное	Умеренная	Молекулярная, частично ионная	Коагуляционно-тиксотропный при подчиненном значении кристаллизационного	Структурно-адсорбционный
Малая	Глина мягкая	Пластичное, вязкотекучее	Высокая	Молекулярная	Тиксотропно-коагуляционный	Структурно-адсорбционный, частично структурный
Предельно малая	Глинистый ил	Текучее	Весьма высокая	Молекулярная	То же	Структурный

ЛИТЕРАТУРА

1. Антипов-Каратаев И. Н., Келлерман В. В. и Хан Д. В. О почвенном агрегате и методах его исследования. Изд. АН СССР, 1948.
2. Васильев А. М. Природа и форма влажности в грунтах. Сов. геология, 1948, № 35.
3. Вершинин П. В. Формирование почвенной структуры. Вестник с.-х. наук, 1941, вып. 1.
4. Грим Р. Е. Минералогия глин. ИЛ, 1956.
5. Дерягин Б. В. Трение и прилипание частиц в сыпучих телах. Журн. Московского дома ученых, 1937, вып. 2.
6. Дерягин Б. В. Механические свойств атонких слоев жидкостей. ЖФХ, 1934, т. V, вып. 2—3.
7. Дерягин Б. В. Сольватные слои, как особые граничные фазы на основе прямых методов исследования. Тр. Всесоюзн. конференции по коллоидной химии. Изд. АН УССР, 1952.
8. Долгов С. И. Исследования подвижности почвенной влаги и ее доступности для растений. Изд. АН СССР, 1948.
9. Денисов Н. Я. О природе деформаций глинистых пород. Изд. Мин-ва речного флота СССР, 1951.
10. Качинский Н. А. О структуре почвы, некоторых водных ее свойствах и дифференциальной порозности. Почвоведение, 1947, № 6.
11. Лебедев А. Ф. Почвенные и грунтовые воды. Изд. IV АН СССР, 1936.
12. Ломтадзе В. Д. Изменение влажности глин при уплотнении их большими нагрузками. Зап. ЛГИ, 1953, т. XXIX, вып. 2.
13. Ломтадзе В. Д. Изменение состава, структуры, плотности и связности глин при уплотнении их большими нагрузками. Тр. лаборатории гидрогеологических проблем АН СССР им. Ф. П. Саваринского, 1955, т. XII.
14. Ломтадзе В. Д. О формировании свойств глинистых пород. Зап. ЛГИ, 1955, т. XXXII, вып. 2.
15. Ломтадзе В. Д. Стадии формирования свойств глинистых пород при их литификации. ДАН СССР, 1955, т. 102, № 4.
16. Попов И. В. Основы инженерно-геологического грунтоведения. Госгеолиздат, 1941.
17. Попов В. К. Категории воды в почвах и грунтах. Научные записки Киевского университета им. Т. Г. Шевченко, 1948, т. VII, вып. 8.
18. Ребиндер П. А. Конспект общего курса коллоидной химии. Изд. Московского ун-та, 1950.
19. Цытович Н. А. Механика грунтов. Изд. лит-ры по строительству и архитектуре, 1951.
20. Шаров В. С. Природа глины и ее отношение к воде и водным растворам. Гидрогеология и инженерная геология, 1940, сб. № 5.