

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
Институт геоэкологии им. Е.М.Сергеева

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМ. М.В. ЛОМОНОСОВА

*В.И. Осипов, В.Н. Соколов*

# ГЛИНЫ И ИХ СВОЙСТВА

**СОСТАВ, СТРОЕНИЕ  
И ФОРМИРОВАНИЕ СВОЙСТВ**

Москва  
ГЕОС  
2013

УДК 624.131.4

ББК 26.323

О 56

**Осипов В.И. , Соколов В.Н. Глины и их свойства. Состав, строение и формирование свойств – М.: ГЕОС. 2013. 576 с.  
ISBN 978-5-89118-617-0**

Описываются глины как минеральные образования, широко распространенные в верхней части Земной коры и используемые в различных областях жизнедеятельности человека. Рассматриваются кристаллохимические особенности глинистых минералов, физико-химические процессы на поверхности раздела минерал-вода, структура и контактные взаимодействия в глинистых системах с позиции современной структурной минералогии, физики поверхностных явлений и физико-химической механики дисперсных систем. На основе природы глинистых образований и всего комплекса процессов, происходящих в глинах в ходе геологической истории, излагаются фундаментальные основы теории формирования свойств глинистых пород. При этом большое значение придается процессам литогенеза, под влиянием которых глинистые осадки трансформируются в литогенетический ряд пород: илы, пластичные глины, уплотненные глины, цементированные глины, аргиллиты, глинистые сланцы.

Книга рассчитана на широкий круг геологов: литологов, инженер-геологов, гидрогеологов, геомехаников и других специалистов.

**V.I. Osipov, V.N. Sokolov. Clays and Their Properties. Composition, structure, and formation of properties – Moscow: GEOS. 2013. 576 p.**

Clays as mineral formations widespread in the upper part of the Earth's crust and used in various fields of human activity are described. Crystallochemical peculiarities of clay minerals, physico-chemical processes on the mineral-water boundary surface, structures and contact interactions in clay systems are considered from the viewpoint of modern structural mineralogy, physics of surface phenomena and physico-chemical mechanics of fine systems. Theoretical fundamentals of clay properties formation are discussed proceeding from clay genesis and all processes operating in clays in the course of geological history. A significant attention is paid to lithogenesis processes transforming clay sediments in the following succession: silt, plastic clay, compacted clay, cemented clay, argillite, and clay shale. The book is intended for a wide range of readers, including experts in geology, engineering geology, hydrogeology, geomechanics, and others.



Издание осуществлено при финансовой поддержке РФФИ. Грант №12-05-07022д

Издание РФФИ не подлежит продаже

© Институт геоэкологии им. Е.М.Сергеева РАН, 2013

© Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 2013

© ГЕОС, 2013

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	10
<b>Часть I. Глинистые образования в Земной коре.....</b>	<b>15</b>
Глава 1. Глины как природные дисперсные системы.....	17
1.1. Термины и определения.....	17
1.2. Распространенность .....	19
1.3. Генезис .....	20
1.3.1. Глины в геологическом цикле породообразования.....	20
1.3.2. Процессы формирования глинистых образований.....	21
1.3.3. Генетические типы.....	28
1.3.4. Литогенетический подход при изучении глин.....	38
1.4. Минеральный состав .....	39
1.4.1. Неглинистые минералы.....	40
1.4.2. Глинистые минералы.....	42
1.4.3. Органическое вещество.....	47
1.5. Дисперсный (механический) состав.....	51
1.5.1. Размерные фракции.....	51
1.5.2. Гранулометрический и микроагрегатный состав.....	52
1.5.3. Удельная поверхность.....	57
1.6. Классификация.....	57
1.6.1. Классификации по гранулометрическому составу.....	57
1.6.2. Классификации по показателям пластичности.....	60
1.6.3. Комбинированные классификации.....	61
1.7. Практическое использование.....	63
<b>Часть II. Природа глин.....</b>	<b>67</b>
Глава 2. Глинистые минералы.....	69
2.1. Строение и классификация.....	69
2.1.1. Теоретические и октаэдрические сетки.....	69
2.1.2. Структурные слои.....	71
2.1.3. Классификация глинистых минералов.....	71

2.2. Изоморфные замещения.....	73
2.2.1. Виды изоморфизма.....	73
2.2.2. Химический состав.....	78
2.2.3. Структурные формулы.....	81
2.3. Определение глинистых минералов.....	83
2.3.1. Рентгенографическая идентификация глинистых минералов..	83
2.3.2. Количественный фазовый анализ.....	92
2.4. Структуры основных групп глинистых минералов.....	96
2.4.1. Каолиниты.....	96
2.4.2. Сметтиты.....	98
2.4.3. Гидрослюды.....	101
2.4.4. Вермикулиты.....	104
2.4.5. Смешанослойные.....	105
2.4.6. Хлориты.....	107
2.4.7. Пальгорскит-сепиолиты.....	109
2.5. Заряд глинистых минералов.....	111
2.5.1. Виды зарядов.....	111
2.5.2. Заряд базальных поверхностей.....	112
2.5.3. Заряд боковых сколов.....	113
2.5.4. Расчет величины заряда.....	118
2.5.5. Поверхностная плотность заряда.....	121
2.6. Ионы-компенсаторы и ионный обмен.....	122
2.6.1. Ионы-компенсаторы.....	122
2.6.2. Ионный обмен.....	123
2.6.3. Ионная адсорбция.....	125
2.7. Связь между структурными слоями.....	126
2.7.1. Структуры 1:1.....	128
2.7.2. Структуры 2:1.....	130
2.7.3. Структуры 2:1:1.....	136
2.8. Размеры, форма, удельная поверхность глинистых минералов.....	136
2.8.1. Факторы, определяющие размер и форму глинистых частиц..	137
2.8.2. Морфометрические характеристики.....	138
2.8.3. Удельная поверхность.....	148
2.9. Искажения (дефекты) в структурах глинистых минералов и их влияние на свойства.....	154
2.9.1. Типы дефектов.....	154
2.9.2. Искажения октаэдрических сеток.....	155
2.9.3. Искажения тетраэдрических сеток.....	157



2.9.4. Сочленение октаэдрических и тетраэдрических сеток. Условия дитригонального разворота тетраэдров.....	158
2.9.5. Изменение размера элементарных ячеек и межслоевого расстояния .....	161
2.9.6. Неупорядоченность в наложении тетраэдрических и октаэдрических сеток внутри слоев и смежных слоев относительно друг друга.....	163
2.9.7. Обобщенные показатели несовершенства кристаллических структур глинистых минералов.....	166
2.9.8. Влияние несовершенства структур глинистых минералов на их физико-химическую активность.....	180
Глава 3. Взаимодействие глинистых минералов с водой.....	190
3.1. Адсорбция воды.....	190
3.1.1. Активные адсорбционные центры.....	191
3.1.2. Внутрикристаллическое разбухание.....	199
3.1.3. Изменение параметров структур глинистых минералов при адсорбции воды.....	204
3.1.4. Механизм адсорбции воды.....	205
3.1.5. Кристаллохимические закономерности адсорбции воды.....	209
3.1.6. Толщина адсорбционных пленок воды.....	214
3.1.7. Плотность глинистых минералов.....	216
3.2. Поверхностные явления на границе минерал - вода.....	225
3.2.1. Формирование двойного электрического слоя.....	225
3.2.2. Теория двойного электрического слоя.....	228
3.2.3. Физико-химические факторы, влияющие на параметры двойного электрического слоя.....	234
3.3. Электрокинетические явления.....	239
3.3.1. Электроосмос.....	240
3.3.2. Электрофорез.....	242
3.3.3. Электрокинетические явления второго рода.....	242
Глава 4. Вода в глинах .....	244
4.1. Виды воды в глинах.....	244
4.2. Свободная вода.....	246
4.2.1. Молекула воды.....	246
4.2.2. Водородная связь.....	247
4.2.3. Структура воды.....	248
4.2.4. Свойства свободной воды.....	251
4.3. Физически связанная вода.....	255
4.3.1. Адсорбционная вода.....	256

4.3.2. Вода ионных гидратных комплексов.....	259
4.3.3. Осмотическая вода.....	262
4.3.4. Свойства физически связанной воды.....	265
4.4. Химически связанная вода.....	268
4.5. Капиллярные явления.....	269
4.5.1. Молекулярное давление и поверхностная энергия воды.....	269
4.5.2. Смачивание.....	270
4.5.3. Капиллярная конденсация.....	271
4.5.4. Капиллярное поднятие воды.....	271
4.6. Показатели влажности глин.....	273
4.6.1. Общие показатели.....	273
4.6.2. Стадии гидратации и характеристические показатели влажности.....	273
Глава 5. Структурные связи.....	279
5.1. Силы физической природы.....	280
5.2. Силы физико-химической природы.....	281
5.2.1. Молекулярные силы.....	281
5.2.2. Электростатические силы.....	285
5.2.3. Теория ДЛФО.....	287
5.2.4. Структурные силы адсорбционных пленок воды.....	290
5.2.5. Капиллярные силы.....	291
5.2.6. Образование ионно-электростатических связей при уплотнении и высушивании глин.....	294
5.3. Силы химической природы.....	298
5.3.1. Кристаллизационное срастание.....	299
5.3.2. Цементация.....	299
Глава 6. Контакты между частицами.....	302
6.1. Типы контактов.....	302
6.2. Коагуляционные контакты.....	304
6.2.1. Природа расклинивающего давления гидратных пленок.....	304
6.2.2. Изотермы расклинивающего давления.....	309
6.2.3. Образование коагуляционных контактов.....	315
6.2.4. Структурно-механические свойства глин с коагуляционными контактами.....	318
6.3. Переходные контакты.....	322
6.3.1. Образование переходных контактов.....	323
6.3.2. Структурно-механические свойства глин с переходными контактами.....	326

6.4. Фазовые контакты.....	328
6.4.1. Образование фазовых контактов.....	328
6.4.2. Свойства глинистых пород с фазовыми контактами.....	331
6.5. Расчетные и экспериментальные методы определения количества и прочности контактов .....	332
6.5.1. Расчет количества контактов.....	333
6.5.2. Экспериментальное определение прочности индивидуальных контактов.....	338
6.6. Классификация глинистых пород и их структур по преобладающему типу контактов.....	343
Глава 7. Структура глин .....	348
7.1. Структурная иерархия геологических тел.....	348
7.2. Понятие структуры.....	349
7.2.1. Понятие структуры и текстуры.....	349
7.2.2. Морфометрические, геометрические и энергетические признаки структуры.....	351
7.2.3. Системные признаки структуры.....	353
7.2.4. Энергия структуры .....	355
7.2.5. Модели микроструктур.....	357
7.3. Структурные элементы глинистых пород.....	360
7.3.1. Твердые структурные элементы.....	360
7.3.2. Поровое пространство.....	367
7.4. Методика микроструктурных исследований глинистых пород.....	371
7.4.1. Подготовка образцов к анализу.....	372
7.4.2. Количественный анализ микроструктуры глинистых пород по РЭМ-изображениям.....	380
7.5. Структурообразование при седиментогенезе.....	389
7.5.1. Процессы агрегации и коагуляции в глинистых системах.....	389
7.5.2. Гетерокоагуляция.....	393
7.5.3. Основные закономерности процесса структурообразования в глинистых породах.....	394
7.5.4. Формирование коагуляционных микроструктур глинистых осадков.....	395
7.6. Влияние минерального состава и физико-химических факторов на седиментационное структурообразование.....	398
7.6.1. Состав глинистых минералов.....	398
7.6.2. Обменные катионы.....	401
7.6.3. Состав и концентрация солей в поровом растворе.....	404
7.6.4. pH среды.....	406

7.6.5. Органические соединения .....	408
7.7. Седиментационные микроструктуры .....	412
7.7.1 Коагуляционная ячеистая микроструктура.....	412
7.7.2 Коагуляционная ламинарная микроструктура глинистых осадков пресноводных озерно-ледниковых бассейнов.....	419
7.7.3. Гетерокоагуляционная микроструктура.....	422
7.8. Микроструктуры элювиальных глинистых пород.....	427
7.8.1. Доменная микроструктура.....	428
7.8.2. Губчатая микроструктура.....	429
7.8.3. Псевдоглобулярная микроструктура.....	432
7.9. Классификация микроструктур.....	435
7.9.1. Классификация микроструктур глинистых пород по морфометрическим, геометрическим и энергетическим признакам.....	435
7.9.2. Классификация глинистых пород по составу ассоциаций глинистых минералов и микроструктуре.....	445
<b>Часть III. Литогенез и формирование свойств глин.....</b>	<b>449</b>
Глава 8. Постседиментационный литогенез.....	453
8.1. Стадии и этапы постседиментационного литогенеза.....	453
8.2. Процессы постседиментационного литогенеза.....	454
8.2.1. Биохимические процессы.....	454
8.2.2. Физико-химические процессы.....	456
8.2.3. Термобарические процессы.....	457
8.2.4. Тектонические процессы.....	461
8.3. Литогенетические изменения состава и структуры глин.....	465
8.3.1. Минеральный состав.....	465
8.3.2. Влагосодержание.....	470
8.3.3. Плотность и пористость.....	474
8.3.4. Микроструктура.....	484
8.3.5. Контакты.....	494
8.4. Изменения физико-механических свойств глин при литогенезе.....	495
8.4.1. Компрессионная сжимаемость.....	496
8.4.2. Прочность на одноосное сжатие.....	498
8.4.3. Прочность на сдвиг.....	500
Глава 9. Эпигенез.....	504
9.1. Процессы эпигенеза.....	504
9.1.1. Разгрузка и разуплотнение пород.....	504
9.1.2. Выветривание.....	505

9.1.3. Засоление.....	506
9.1.4. Растворение и выщелачивание.....	508
9.1.5. Процессы, вызванные техногенными воздействиями.....	512
9.2. Примеры изменения свойств глинистых пород при эпигенезе.....	513
9.2.1. Разгрузка и разуплотнение меловых глин района Саратовской ГЭС.....	513
9.2.2. Выветривание миоцен-олигоценых глин черноморского побережья Кавказа.....	514
9.2.3. Влияние эпигенетических процессов на изменение свойств майкопских и хвалынских глин Нижнего Поволжья.....	518
9.2.4. Образование «чувствительных» глин.....	524
9.2.5. Уплотнение глин при глубоком водопонижении и снятии напора.....	530
9.3. Оценка степени литификации глин.....	531
Глава 10. Историко-геологический анализ. Недоуплотненные, нормально уплотненные и переуплотненные глины.....	534
10.1. Историко-геологический анализ.....	534
10.2. Уплотненность глин.....	539
10.2.1. Недоуплотненные глины.....	540
10.2.2. Нормально уплотненные глины.....	542
10.2.3. Переуплотненные глины.....	543
10.3. Оценка уплотненности глин по степени их литификации.....	545
Литература.....	547
Алфавитный указатель.....	569

## ВВЕДЕНИЕ

Наука о глинах прошла долгий путь, ее развитие обусловлено, во-первых, потребностью в фундаментальных знаниях о глинах и глинистых минералах как части минеральной системы земной коры, а во-вторых – возможностью использования уникальных свойств глинистых минералов в практической деятельности как важнейшего минерального сырья и компонента окружающей среды.

Начало знаний о глине было положено в трудах естествоиспытателей еще в XVIII веке и в дальнейшем получило особенно широкое развитие начиная с 30-х годов прошлого столетия в связи с открытием рентгеновского анализа, а позднее – электронной микроскопии. В этот период были выполнены выдающиеся исследования в области кристаллохимии и структурной минералогии, позволившие открыть и классифицировать различные виды минералов глин, изучить особенности их строения, условия образования и свойства. Крупный вклад в мировую копилку знаний о глинах внесли советские минералоги и литологи: Н.В.Белов, Б.Б.Звягин, В.А.Франк-Каменецкий, В.П.Петров, В.А.Дриц, М.Ф.Викулова, Н.М.Страхов, М.А.Ратеев, Н.В.Воссоевич, А.Г.Коссовская, В.Д.Шутов. К числу фундаментальных зарубежных исследований следует отнести работы Г.Брауна (G.Brown), Л.Паулинга (L.Pauling), Ж.Милло (G.Millot), С.Бейли (S.Bailey), В. Брадлея (W.Bradley), Дж.Бриндлея (G.Brindley), В.Голдшмидта (V.Goldschmidt), Р.Грима (R.Grim), Е.Джонаса (E.Jonas), Е.Радословича (E.Radoslovich), С.Уивера (Ch.Weaver). Трудями этих и многих других исследователей были изучены тонкая структура глинистых минералов и кристаллохимия их поверхностей, т.е. те особенности, которые определяют энергетическое состояние и многие специфические свойства глин, такие как гидрофильность, обменная способность, электрокинетические свойства и др.

Наряду с изучением глин в минерально-сырьевом и литологическом аспектах выполнено огромное количество работ по практическому использованию глин и глинистых минералов в различных областях науки и экономики. Почвоведы первыми начали изучать глины и глинистые минералы с практической точки зрения. Им принадлежат работы по изучению механического состава глин, их физических и обменных свойств, пластичности (В.В.Докучаев, К.К.Гедройц, П.А.Костычев, Н.М.Симбирцев, Д.Г.Виленский, И.Н.Антипов-Каратаев, А.Ф.Тюлин). Отечественной школой российских и советских почвоведов разработано учение о плодородии почв. В настоящее время ведутся исследования органо-минеральных комплексов различных генетических типов почв, разрабатываются нанотехнологии управления процессами структурообразования, совершенствуются методы изучения термодинамических и электрокинетических массопереносов в почвах и т.д.

С развитием строительства в связи с урбанизацией и ростом промышленности, возведением гидротехнических объектов, открытой и подземной разработ-

кой полезных ископаемых, строительством линейных сооружений возникла острая необходимость изучения поведения глин в различных физико-химических и термодинамических условиях как объекта, вовлеченного в инженерную деятельность человека. Это привело в 20–30-е годы прошлого столетия к формированию новых областей знания – грунтоведения и механики грунтов, в рамках которых началось углубленное изучение глин и их свойств. Фундаментальные исследования, заложившие в нашей стране основы грунтоведения и механики глин, связаны с именами П.А.Землячинского, М.М.Филатова, В.В.Охотина, В.А.Приклонского, И.В.Попова, Е.М.Сергеева, Н.А.Цытовича, Н.Н.Маслова, Н.Я.Денисова, М.Н.Гольдштейна, В.Д.Ломтадзе, Н.В.Коломенского, С.С.Морозова, А.К.Ларионова, Ф.В.Котлова, Б.М.Гуменского, И.М.Горьковой. Одновременно за рубежом в этой области работали выдающиеся ученые, к числу которых следует отнести основоположника механики грунтов К.Терцаги (K.Terzahi), а также Д.Тейлора, (D.Taylor) Л.Казаранте (L.Casagrande), А.Скемптона (A.Skempton), И.Розенквиста (I.Rosengvist), Р.Пека (R.Peck), Л.Бьеррума (L.Bjerrum), Х.Сида (H.Seed), Т.Лэмба (T.Lambe), Д.Митчелла (J.Mitchell).

Благодаря работам этих и многих других исследователей были изучены состав, строение и свойства глин, закономерности их поведения в различных условиях, заложены основы теории прочности грунтов. Это дало возможность выработать основные принципы ведения изысканий и инженерных расчетов при строительстве на глинистых грунтах, включая возведение уникальных гражданских, промышленных, гидротехнических и линейных сооружений.

Огромен диапазон практического применения глин для производства строительных и других материалов, а также их использования в различных технологических процессах. Эти приложения, начавшиеся развиваться одновременно с зарождением цивилизации, в настоящее время продолжают совершенствоваться при производстве новых строительных и отделочных материалов, разработке полезных ископаемых, создании различных нанокompозитов с использованием глинистых минералов, в литейном производстве и фармацевтике и т.д. При решении этих задач углубляются знания о микрокомпонентном составе и изоморфизме глинистых минералов, их коллоидных и электрокинетических свойствам. Ширится использование глин как мощного природного адсорбента и эффективного материала для создания природных и технических барьеров распространения экологически опасных соединений.

Разнообразное применение глин получило теоретическое обоснование в 50–60-е годы прошлого столетия с появлением физико-химической механики, объединившей достижения коллоидной химии, молекулярной физики и элементы классической механики. Большая роль в развитии физико-химической механики принадлежит плеяде замечательных ученых, прежде всего основателю этой науки – академику П.А.Ребиндеру и многочисленным его последователям у нас в стране и за рубежом: Е.Д.Шукину, Ф.Д.Овчаренко, Н.М.Михайлову, Г.И.Фуксу, Е.Д.Яхнину, Е.А.Аmeliной, Н.Б.Урьеву, И.М.Горьковой, А.Ф.Полаку, Н.Н.Круглицкому, И.Ф.Ефремову, А.Д.Зимону, Н.В.Перцеву, О.Г.Усьярову, В.Г.Бабаку, А.Шелудко, Ван-Олфену (Van Olphen), К.Норришу (K.Norrish), Д.Рауссел-Колому (J.Raussel-Colom), Х.Зоннтагу (H.Sonntag), П.Лоу (P.Low).

Разработки в области изучения поверхностных сил и поверхностных явлений в гетерогенных системах, устойчивости коллоидных систем и процессов

формирования тонких граничных пленок адсорбированной воды опираются на фундаментальные достижения физики твердого тела и молекулярной физики, принадлежащие выдающимся ученым: Ф.Лондону (F.London), Х.Гамакеру (H.Hamaker), Б.В.Дерягину, Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшицу, Е.Фервейю (E.Verwey), Т.Овербеку (T.Overbeek). Применительно к физико-химической механике глинистых систем большую известность получили работы С.В.Нерпина и Н.В.Чураева.

Несмотря на крупные достижения, полученные при изучении природы и свойств глин, многое в их поведении остается неизученным. Это подтверждается тем фактом, что на долю глинистых пород приходится наибольшее количество деформаций оснований инженерных сооружений, а также развитие разрушительных экзогенных процессов, приносящих огромный ущерб.

В настоящее время при описании поведения глинистых пород под нагрузками используются различные решения, основанные на механике сплошных сред, недостаточно учитывающие особенности состава, строения и состояния глин. Кроме того, в механике сплошных тел трудно поддается анализу и учету влияние различных физико-химических факторов, а также микроструктурных изменений в процессе деформирования. В то же время роль этих факторов в деформировании глин очень велика, с ними связан нелинейный характер деформирования большинства глинистых пород. Поэтому всякая попытка применения классической механики и линейных зависимостей деформирования к глинистым образованиям без учета указанных факторов приводит к значительному загроблению получаемых результатов, а в ряде случаев делает их неприменимыми для решения практических задач. Помимо этого следует учесть огромное разнообразие глинистых пород по их составу и состоянию, связанное с условиями их формирования и последующего литогенеза. Это приводит к необходимости разработки большого количества структурно-механических моделей применительно к глинистым породам различного генезиса, возраста и степени литификации, что также является труднореализуемой задачей.

Неоспорим тот факт, что в целом механика грунтов (и в частности механика глин) остается до настоящего времени эмпирической наукой. Большинство расчетов, применяемых в механике грунтов, основываются на зависимостях, получаемых из экспериментальных данных. Поэтому для развития науки о глинах весьма актуален переход от феноменологического понимания их поведения к установлению взаимосвязи прочностных, деформационных и других свойств глинистых пород с природой и закономерностями внутренних физико-химических процессов, происходящих в них. Именно с таких позиций к изучению глин подходили основоположники отечественного грунтоведения М.М.Филатов, В.В.Охотин, И.В.Попов, В.А.Приклонский, Е.М.Сергеев и др. Мощной теоретической основой такого рассмотрения глин на современном этапе их изучения является физико-химическая механика.

По определению П.А.Ребиндера сущность физико-химической механики заключается в том, что она занимается «изучением физико-химических закономерностей и механизма деформационных процессов и разрушения твердого тела в зависимости от его состава и структуры, влияния температуры и внешней среды, а также процессов структурообразования – развития пространственных структур, образующих твердое тело с заданными механическими свойствами». С позиции физико-химической механики представляется возможным раскрыть



роль генезиса и процессов литогенеза в формировании свойств глинистых пород, а также выработать эффективные теоретические и экспериментальные приемы для всестороннего изучения закономерностей изменения таких свойств глинистых пород, как сжимаемость, сопротивление сдвигу, ползучесть, длительная прочность, тиксотропия, набухание, усадка и др.

Основной принцип физико-химической механики – всестороннее изучение состава и строения глин как природных гетерогенных систем. При таком подходе крайне важно знание не только о количественных соотношениях компонентов различного размера и минерального состава, но и о тонких кристаллохимических особенностях минералов глин. Среди последних особое значение имеют изоморфизм и несовершенства кристаллов глинистых минералов, с которыми связаны их морфологические черты, энергетическое состояние, обменные и другие поверхностные свойства.

Изучение состава глин необходимо проводить с позиции их многокомпонентности. Помимо твердой минеральной части в состав глин входят вода, газовая компонента и органоминеральный комплекс. Наибольшее значение имеют вода и образующиеся на ее основе поровые растворы. Большой вклад в изучение процессов взаимодействия воды с глинистыми минералами, образования различных видов воды и их свойств внесли работы И.В.Попова, В.А.Приклонского, Е.М.Сергеева, Ф.Д.Овчаренко, Р.И.Злочевской, Ю.И.Тарасевича, П.И.Кульчицкого и др.

Следует продолжать эти исследования с целью дальнейшего углубления наших знаний о различных видах воды в глинах, роли физически связанной воды в контактных взаимодействиях, формировании микроструктур глин, развитии процессов литогенеза и т.д.

Помимо состава важнейшим качеством, определяющим поведение глин в различных термодинамических условиях, является их микроструктура. Из теории материаловедения хорошо известно, что механические, электрические, термические и другие свойства любого твердого тела определяются его структурой. Весомый вклад в изучение микроструктур глин внесли работы И.В.Попова, Е.М.Сергеева, И.Розенквиста (I.Rosengvist), А.К.Ларионова, Г.Г.Ильинской, Л.Г.Рекшинской, В.И.Осипова, В.Н.Соколова, Р.Пуша (R.Pusch), Н.Товея (N.Tovey), Д.Джиллота (J.Gillott), Б.Грабовской-Ольшевской (B.Grabowska-Olszewska), Л.Бардена (L.Barden), А.Мак-Гоувена (A.McGown), О.Брайена (O.Brien), Д.Сайдса (G.Sides) и др. С появлением растровой электронной микроскопии стало возможно визуально рассматривать микростроение тонкодисперсных пород и таким образом контролировать его изменение в ходе деформационных процессов. Значительный прогресс в этих исследованиях был достигнут с разработкой низкотемпературной сублимационной сушки препаратов глин, что позволило изучать микростроение глинистых осадков с пористостью до 90% и более. Дальнейшее развитие микроструктурных исследований может привести к полной визуализации динамических процессов в глинах.

В структурных исследованиях крайне важно изучение не только морфологии микроструктур, но и их энергетического параметра, а именно энергии взаимодействия структурных элементов. Структурные связи в дисперсных системах могут рассматриваться как дефекты структуры и по аналогии с дефектами кристаллических решеток определять прочностные, реологические и другие свойства структурированных тел.

Природа структурных связей в глинах сложна и разнообразна. Их формирование тесно связано с процессами литогенеза, на что обращали внимание в своих исследованиях И.М.Горькова, В.Д.Ломтадзе, И.Г.Коробанова, В.И.Осипов и др. Поэтому познание структурных связей должно базироваться, с одной стороны, на учении о стадийности формирования свойств осадочных пород, развитого в трудах Н.М.Страхова и его учеников, а с другой – на рассмотрении физических взаимодействий на контактах глинистых частиц, теория которых была заложена в классических исследованиях Б.В.Дерягина и его учеников. Поэтому развитая литологами теория литификации осадочных образований должна быть адаптирована с позиции физико-химической механики, включающей рассмотрение не только минеральных, но и микроструктурных, контактных и других изменений в глинах в процессе постседиментационных литогенетических и эпигенетических преобразований. Анализ влияния изложенных факторов на основе сочетания геологического, физического и физико-химического подходов позволяет раскрыть причинные связи, лежащие в основе формирования прочности глинистых пород, не только в качественном, но и в количественном аспекте.

Настоящая монография представляет собой обобщение знаний о глинах, накопленных как в области фундаментальных геологических, физических, физико-химических наук, так и прикладных исследований, проводимых в почвоведении, грунтоведении, механике грунтов и многих других сферах деятельности. На основе уже имеющихся данных излагаются новые подходы к изучению природы глин и их свойств, основанные на физико-химической механике.

Монография состоит из десяти глав, которые объединены в три части. В первой части приводятся общие сведения о глинистых образованиях в земной коре. Вторая часть посвящена природе глин. В ней дается описание структурно-кристаллохимических особенностей глинистых минералов, при этом особое внимание уделяется несовершенству (дефектам) структур и их влиянию на свойства глинистых минералов. В этой же части изложены современные взгляды на взаимодействие глинистых минералов с водой, виды воды в глинах, структурные связи, теория контактных взаимодействий, микроструктуры глинистых образований. Третья часть посвящена литогенезу глин и формированию их свойств в ходе геологической истории. Детально рассмотрены процессы постседиментационного литогенеза и эпигенеза, показана важность историко-геологического анализа в понимании существующего в природе многообразия глинистых пород, различающихся по своему состоянию и свойствам. Анализируется недоуплотненное, нормально уплотненное и переуплотненное состояние глин. В заключение дается подразделение глин по степени литификации.

**ЧАСТЬ I**

**ГЛИНИСТЫЕ ОБРАЗОВАНИЯ**

**В ЗЕМНОЙ КОРЕ**



# Глава 1

## ГЛИНЫ КАК ПРИРОДНЫЕ ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

### 1.1. Термины и определения

*Глинистыми* в общегеологическом понимании принято считать образования элювиального и осадочного происхождения, в состав которых в качестве важнейших породообразующих минералов входят глинистые минералы.

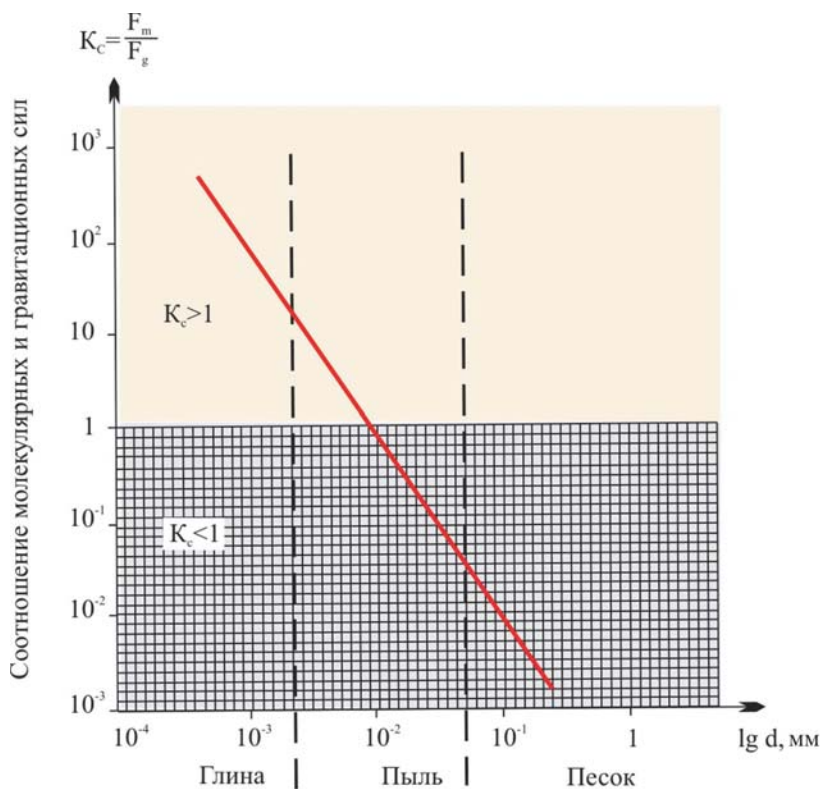
В грунтоведении, применительно к отложениям четвертичного возраста, к глинистым относятся тонкодисперсные образования элювиального и осадочного генезиса, содержащие не менее 3% частиц глинистой фракции, состоящей из глинистых минералов или ассоциаций глинистых и других тонкодисперсных образований.

В зависимости от степени литификации глинистые образования подразделяются на *глинистые осадки (илы)* и *глинистые породы*. Осадки, хотя и относятся к глинистым образованиям, но не являются глинами, так как не прошли стадию диагенеза и не обладают характерным свойством глин – пластичностью. Все глинистые образования, испытавшие литогенетические преобразования, получили название глинистых пород. Термин глинистые породы имеет широкое толкование и объединяет в себе связные (пластичные), уплотненные, сцементированные и метаморфизованные глинистые образования.

К первым относятся породы, находящиеся на стадии диагенеза и обладающие пластичностью. Связность ( $K_c$ ) появляется, когда силы молекулярного притяжения частиц ( $F_m$ ) начинают превышать силы гравитационного притяжения ( $F_g$  – вес частиц):  $K_c = F_m / F_g > 1$ . Как видно на рис. 1.1, значение  $K_c$  равно единице для частиц размером около 0.01 мм. Это означает, что с их появлением система начинает приобретать связность и пластичность. Чем выше содержание глинистых минералов в породе, тем больше ее связанность и пластичность. Среди связных глинистых пород, обладающих пластичностью, выделяют три литологических вида: *супеси*, *суглинки* и *глины*. Эти глинистые образования широко распространены среди отложений четвертичного возраста.

К уплотненным глинистым породам относят глинистые образования, находящиеся на стадиях раннего катагенеза. Глинистые уплотненные породы, как правило, имеют высокую плотность, твердую или полутвердую консистенцию, не пластичны или слабопластичны, при деформировании начинают проявлять признаки твердого тела. Последнее связано с наличием в них ближних коагуляционных, переходных и в меньшей степени фазовых контактов. Среди образований этого типа выделяют алеврито-пелитовые и пелитовые *плотные глины*, встречающиеся в основном среди коренных пород различного возраста.

Глинистые образования, претерпевшие глубокие преобразования на стадии среднего и позднего катагенеза, превращаются в *сцементированные глины*, пе-



**Рис. 1.1.** Соотношение молекулярных сил притяжения частиц  $F_m$  и их веса  $F_g$  для частиц различного размера.  $K_c > 1$  – область связанных тел,  $K_c < 1$  – область сыпучих тел.

реходящие на стадии метagenеза в *аргиллиты* и *алевролиты*. Сцементированные глинистые породы ведут себя как твердые упругие тела, слабо взаимодействуют с водой, не размокают. Они широко распространены среди обломочных сцементированных пород в горно-складчатых регионах и на больших глубинах платформенных областей.

При переходе в зону метаморфизма аргиллиты и алевролиты претерпевают перекристаллизацию под влиянием высокого давления и температуры, у них появляется сланцеватость и ярко выраженная анизотропия. С метаморфизацией связывается образование *глинистых сланцев*.

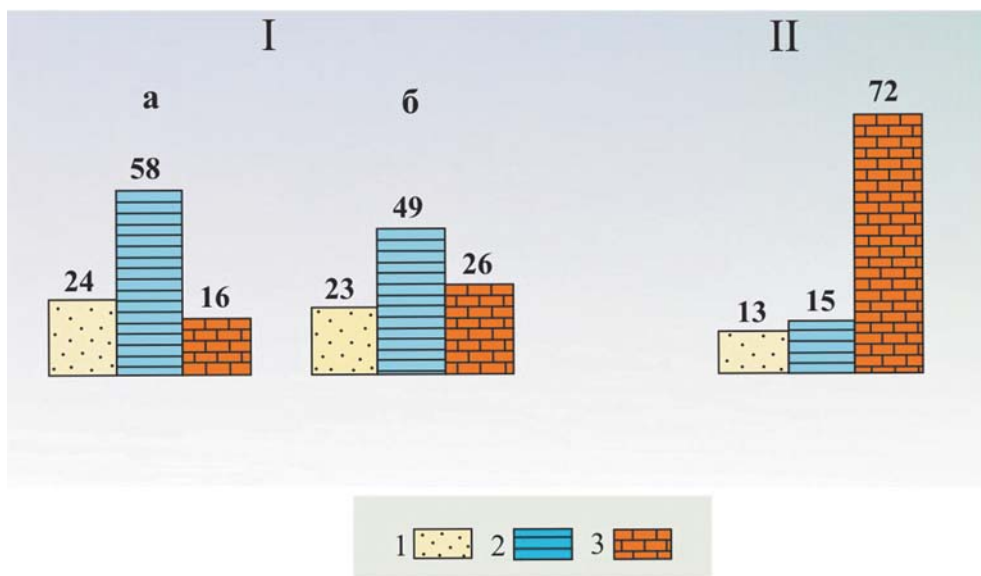
Все перечисленные выше понятия, относящиеся к глинистым образованиям, используются в настоящей монографии. Там, где описание состояния глинистых образований имеет принципиальное значение (например, при рассмотрении степени литификации, структурных связей и микростроения), используется термин, соответствующий контексту. Во всех остальных случаях авторы менее строго придерживались терминологических ограничений и использовали обычно обобщенный термин – глинистая порода, или глина. Последнее замечание относится и к названию монографии. Поскольку большая часть работы посвящена рассмотрению глинистых образований как связанных пластичных тел, то авторы отдали предпочтение термину «глины» и вынесли его в название монографии.

Помимо понятия глинистая порода, в тексте употребляется термин *глинистые грунты*. Этот термин, так же как и «глинистые образования», широко трактуется в научной литературе. В представленной монографии он используется при рассмотрении задач, решаемых в инженерной геологии, грунтоведении, инженерных изысканиях, почвоведении (мелиорации почв) и механике грунтов.

## 1.2. Распространенность

Глинистые породы – самый распространенный тип отложений в осадочной оболочке Земли, составляющий около половины всей массы осадочных образований в стратифере. Объем их в земной коре по различным данным достигает 150–500 млн км<sup>3</sup> (Pettijohn, 1975). Залегают глинистые породы в виде мощных толщ, слоев, прослоев и линз, а также конусов выноса и покровов. Мощность глинистых образований может изменяться от первых сантиметров до нескольких километров. Наиболее высокое содержание глинистых пород характерно для геосинклинальных зон, где они составляют около 58% разреза осадочных пород. На платформенных территориях содержание глинистых отложений достигает 49%, а в осадках окраинных морей и океанов – 15% (Коссовская, Шутов, 1984) (рис. 1.2).

В седиментационных бассейнах в зависимости от тектонического режима могут формироваться многокилометровые толщи, сложенные пачками глин, чередующихся с осадками пылеватого и песчаного состава. В условиях мелководья мощность прослоев различного состава уменьшается и образуется тонкослоистая флишевая толща.



**Рис. 1.2.** Средний состав осадочного чехла в процентах: I – континентов, II – океанов (Коссовская, Шутов, 1984); а – геосинклинали, б – платформы; 1 – пески, 2 – глины, 3 – карбонатные и кремнистые породы.

Континентальные глинистые формирования имеют значительно меньшую мощность, измеряемую от долей метра до первых десятков метров. Для них характерна большая неоднородность и изменчивость по разрезу.

В верхней части земной коры наличие глинистых образований часто связано с процессами выветривания, за счет которых формируются покровные толщи пород мощностью до нескольких метров. Их распространенность в отложениях различного возраста зависит от изменения глобальных климатических условий в геологической истории Земли. Теплый и влажный климат способствует более быстрому формированию кор выветривания, накоплению глинистого материала и увеличению его содержания в разрезе осадочных толщ. По этой причине образование наиболее мощных толщ глинистых пород происходило в юрском и меловом периодах, а также в неогене.

С глинистыми породами часто связано распространение минеральных ресурсов в земной коре. Хорошо известно, например, что горизонты глинистых пород, встречающиеся в осадочных толщах, обладают низкой водопроницаемостью, что придает им экранирующие свойства. Благодаря этой способности они образуют водоупоры, разделяющие подземную гидросферу на водоносные горизонты.

Не менее значимо наличие глинистых пород в осадочных бассейнах, где идет концентрация углеводородов. Они образуют региональные глинистые экраны – газо- и флюидоупоры, которые оказывают влияние на концентрирование нефтяных и газовых залежей.

### 1.3. Генезис

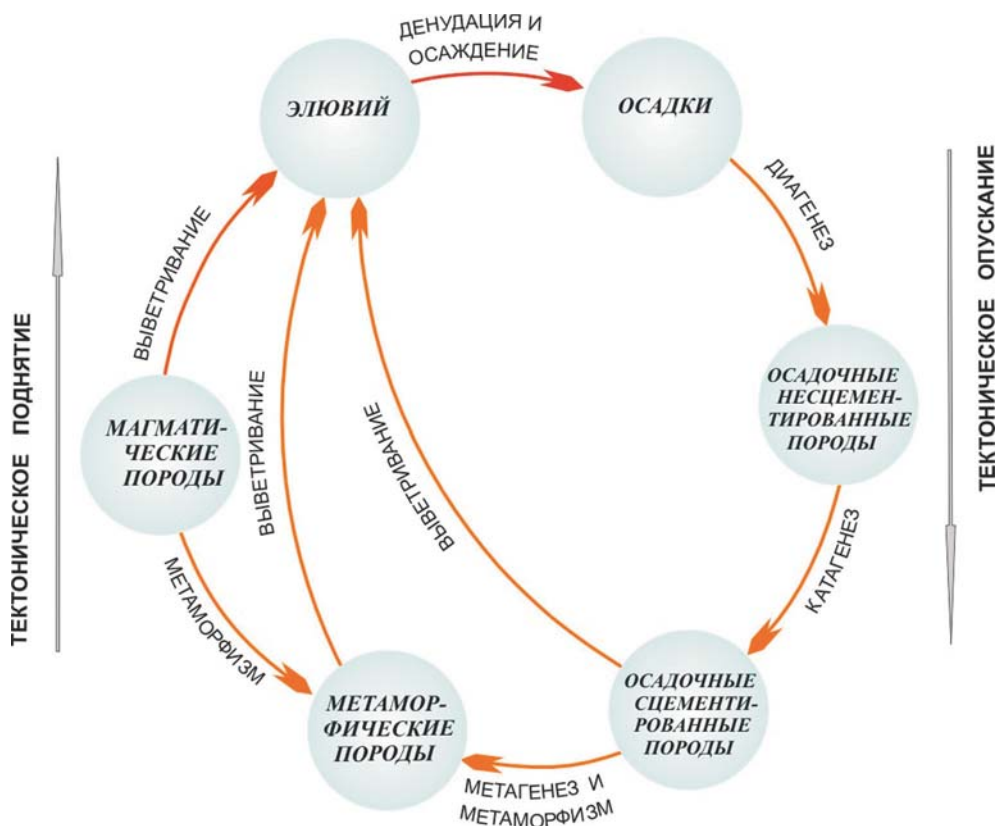
Под *генезисом* в широком смысле понимаются условия накопления материала, его переноса и формирования осадка. Генезис – важнейший индикационный и классификационный признак осадочных образований. С генезисом тесно связаны минеральный состав, дисперсность, степень сортировки, структура и текстура осадка, которые определяют все особенности его поведения как геологического тела. Поэтому изучение любых геологических образований, в том числе и глинистых, начинается с идентификации их генезиса.

#### *1.3.1. Глины в геологическом цикле породообразования*

Огромное количество природных минеральных образований, слагающих земную кору, можно разделить на шесть групп: магматические, элювиальные, молодые осадки, осадочные несцементированные, осадочные сцементированные и метаморфические породы. В основе глобального процесса формирования выделенных групп пород лежат эндогенные и экзогенные процессы: тектонические движения земной коры, магматизм, выветривание, денудация, седиментация, диагенез, катагенез, метагенез, метаморфизм, обуславливающие переход одной группы пород в другую и тем самым связывающие все породы земной коры в единую замкнутую систему породообразования (рис. 1.3).

Важнейший фактор активизации породообразующих процессов – тектонические движения. Поднятие территорий способствует развитию процессов выветривания – разрушению магматических, метаморфических и других пород под влиянием процессов физической и химической дезинтеграции. Тектони-





**Рис. 1.3.** Геологический цикл породообразования в земной коре.

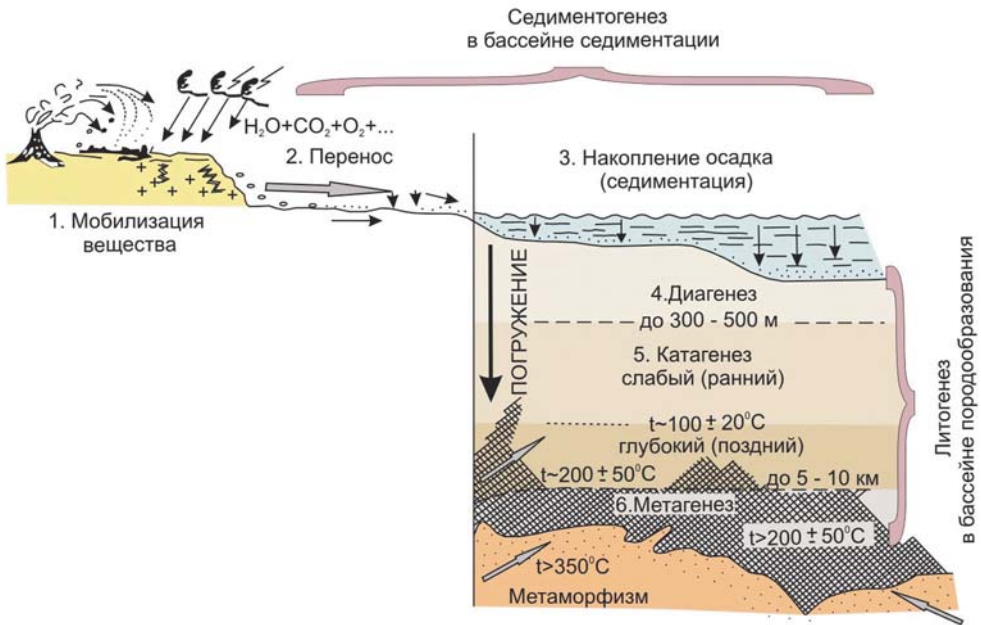
ческое опускание сопровождается образованием седиментационных бассейнов, где идет накопление осадков и развитие процессов диагенеза и катагенеза с формированием вначале несцементированных, а затем сцементированных осадочных пород. Дальнейшее погружение пород может привести к их метаморфизации. Таким образом, тектонические процессы обуславливают не только деформационную, но и вещественную динамику Земли.

### **1.3.2. Процессы формирования глинистых образований**

Формирование и существование различных глинистых образований в земной коре связаны с несколькими процессами глобального цикла, а именно: выветриванием, денудацией, седиментацией и литогенезом (диагенезом, катагенезом и метагенезом) (рис. 1.4).

#### *Выветривание*

*Выветривание* занимает особое место в геологическом цикле породообразования, поскольку включает процессы разрушения коренных пород земной коры и зарождения новых осадков. Изучение выветривания ведется специалис-



**Рис. 1.4.** Стадии формирования глинистых образований (Япаскурт, 2008).

тами разного профиля. Большой вклад в его исследование внесли отечественные ученые И.И.Гинзбург, Б.Б.Полынов, В.П.Петров, А.И.Перельман и др.

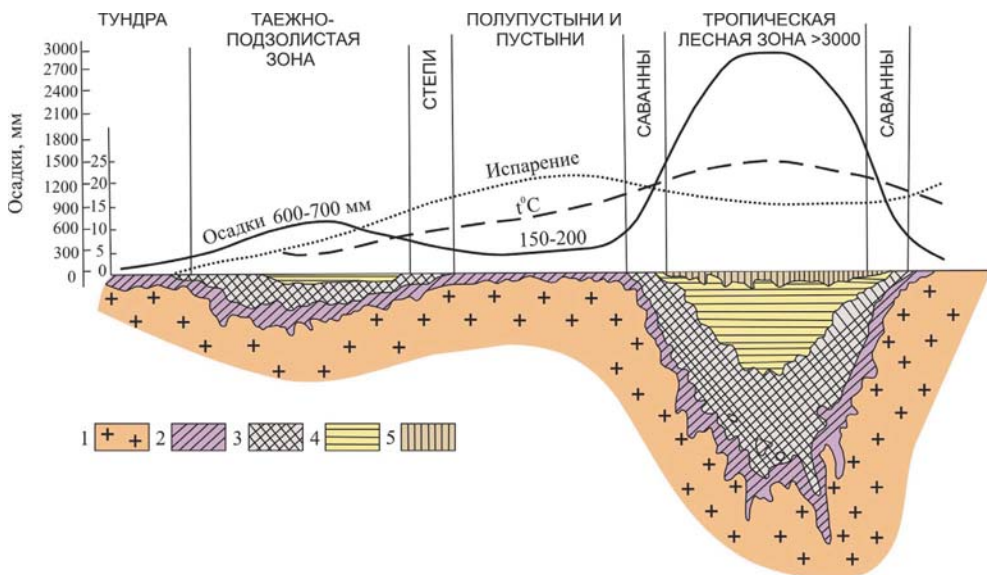
На стадии выветривания происходит механическое дробление и химическое преобразование магматических, метаморфических и осадочных пород с образованием *элювия* – материала специфического состава и строения.

Механическое дробление возникает в результате разгрузки пород в поверхностной зоне земной коры, их температурного расширения и сжатия, разрушительного действия живых и растительных организмов.

Химические процессы – такие, как окисление, гидратация, растворение, гидролиз, приводят к изменению минерального состава, структуры и текстуры материнских пород, образованию и накоплению в наиболее дисперсной зоне коры выветривания различных глинистых минералов (гидрослюда, монтмориллонита, нонтронита, каолинита и др.). При определенных условиях в результате химического выветривания возможно полное разложение слоистых силикатов и образование свободных гидроксидов алюминия, железа и отчасти кремния.

На процессы выветривания большое влияние оказывает климат. В зависимости от климатических условий изменяется не только скорость образования кор выветривания, но и их состав, мощность, характер распространения. На рис. 1.5 представлена схема образования кор выветривания в различных климатических зонах, разработанная Н.М.Страховым. Образование кор выветривания и различных глинистых минералов имеет четко выраженную климатическую зональность.

Коры выветривания, расположенные на поверхности Земли в виде сплошного покрова, получили название *площадных кор*. Наряду с ними существуют *линейные коры* выветривания, развитие которых приурочено к протяженным



**Рис. 1.5.** Схема образования кор выветривания в зависимости от климатических условий (Страхов, 1963): 1 – материнская порода, зоны: 2 – дресвы химически малоизмененной, 3 – гидрослюды, монтмориллонита и бейделлита, 4 – каолинита, 5 – охры (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

зонам повышенной тектонической трещиноватости и дробления пород, контактам различных по составу и генезису образований, жильным внедрениям и т.д. Линейные коры образуют относительно узкие «карманы», глубиной до нескольких сотен метров. Сочетание площадных и линейных кор усложняет очертания нижней границы зоны выветривания, обычно она неровная и опускается вдоль крупных трещин и зон тектонического дробления.

По времени образования коры выветривания подразделяются на древние и современные. Возраст древних кор – от допротерозойского до раннекайнозойского, к ним относятся коры выветривания Урала, Казахстана, Тянь-Шаня, Аппалачей и др. Образование современных кор выветривания идет в областях развития молодых складчатых систем: Кавказа, Альп, Карпат и др.

### Денудация

Материал кор выветривания может длительное время оставаться на месте образования, формируя *элювий*, или же размываться, переноситься различными путями и скапливаться в понижениях рельефа или водных бассейнах, образуя осадки. Вся совокупность процессов физического разрушения пород и кор выветривания, сноса раздробленного материала к месту его отложения объединяется общим названием *денудация*. Среди различных видов разрушения и переноса материала пород наибольшее значение имеет денудация, связанная с деятельностью морей, океанов, озер, ледников, поверхностных вод и ветра.

Огромную разрушительную работу на поверхности Земли производят океаны, моря и озера. Под действием прибойной волны происходит разрушение

пород береговой линии – ее *абразия*. Образующиеся обломки подвергаются дальнейшему измельчению волнами, вследствие соударения между собой и перекатывания по дну водоема. В результате происходит частичное растворение обломков, а оставшийся водостойкий материал превращается в гальку, песок и тонкие пылевато-глинистые частицы, которые уносятся приливами, отливами и прибрежными течениями в глубь бассейна и отлагаются в виде осадков.

Глинистые минералы, высвобождающиеся при денудации кор выветривания и глинистых осадочных пород, переносятся в зоны накопления и переоткладываются в молодых осадках в виде вторичных (аллотигенных) глинистых минералов. При этом в ходе выветривания и транспортировки может происходить их деградация: дробление (измельчение), трансформация одних минералов в другие, увеличение несовершенства кристаллических решеток и т.д. Наиболее часто встречаются следующие деградационные ряды преобразований глинистых минералов в процессе денудации, накопления и отложения:

иллит → смешанослойный → вермикулит → смешанослойный → монтмориллонит,

биотит → хлорит → смешанослойный → вермикулит → монтмориллонит.

Мощное денудационное воздействие производят ледники. В процессе движения они оказывают огромное давление на ледниковое ложе, разрушая слагающие его горные породы и образуя в них цирки и ледниковые долины. Обломочный материал, захваченный ледником, частично истирается и переносится на далекие расстояния. В местах таяния ледника весь переносимый им материал откладывается с образованием многометровых толщ ледниковых отложений – *морен*.

Эрозионная деятельность поверхностных вод заключается в процессах смыва и размыва элювиальных образований и переноса обломочного материала к месту накопления. Сток поверхностных вод может идти в виде тонких разобщенных струек (плоскостной смыв) или в форме линейно направленных струй и потоков (руслевой сток). Под влиянием плоскостного смыва происходит медленное перемещение тонкообломочного материала вниз по склону и его накопление на выположенных участках склона с образованием *делювия*. При русловом стоке поверхностных вод развиваются активная овражная и русловая эрозия, размыв продуктов разрушения пород и их перенос на большие расстояния с образованием *пролювия* и *аллювия*.

Наконец в районах с засушливым климатом разрушение горных пород и перенос образующегося материала могут осуществляться под действием ветра (коррозия и дефляция). Захваченные ветром частицы переносятся во взвешенном состоянии на сотни и даже тысячи километров. Величина транспортируемых частиц и дальность переноса определяются силой ветра. При скорости ветра около 6.5 м/с перемещаются частицы до 0.25 мм в диаметре, а при скорости ветра 10 и 20 м/с – соответственно, частицы диаметром до 1 и 4–5 мм.

### *Седиментация*

Обломочный и растворенный материал, переносимый различными путями, откладывается на склонах, пониженных участках рельефа или водных акваториях, образуя осадки. Состав и строение осадков определяется условиями их формирования, в соответствии с которыми выделяют три основных типа седиментогенеза: *континентальный*, *смешанный (литоральный)* и *морской*.

Источником континентальных отложений является материал, приносимый ветром, ледником, временными потоками, реками и озерами. Его осаждение происходит в воздушной или водной среде в условиях хорошей, ограниченной или слабой дифференциации осадочного материала. Среди отложений, образовавшихся в континентальных условиях, выделяют несколько генетических типов осадков: *ледниковый, водно-ледниковый, эоловый, аллювиальный, пролювиальный, озерный, озеро-болотный*.

Смешанный (литоральный) седиментогенез осадков происходит в прибрежной зоне морей и океанов, где имеются специфические морские и континентальные условия осадкообразования: периодическое осушение и обводнение, сильные динамические волновые воздействия, приливно-отливные движения, взаимодействие пресных и морских вод и течений. Это обуславливает формирование разнообразных отложений, обладающих большой изменчивостью на относительно небольших расстояниях.

Морские бассейны и океаны – основные области накопления осадков на земной поверхности. Седиментация и образование осадков в морских условиях идет в больших масштабах. Ежегодно в мировой океан с континента поступает около 25 млрд т материала. В зависимости от глубины морского водоема изменяются условия дифференциации материала и его осаждения. Выделяют четыре разновидности морского седиментогенеза: *мелководный (неритовый), переходный (баттальный), глубоководный (абиссальный) и лагунный*.

Осадки, образующиеся в различных зонах седиментогенеза, дифференцированы по гранулометрическому и минеральному составу (рис. 1.6). В зоне дельты и прибрежного мелководья идет осаждение и накопление в основном грубого обломочного материала, хорошо окатанного, отмытого и отсортированного по размеру. При переходе на мелководный шельф дисперсность материала повышается, формируются осадки песчано-пылеватого и песчано-глинистого состава. При этом в составе глинистых минералов преобладают минералы группы каолинита, хлорита и гидрослюды, имеющие, как правило, более крупные кристаллы по сравнению с минералами смектитовой группы. В зоне шельфа средних глубин дисперсность материала еще более увеличивается, в осадках появляются частицы смешанослойных минералов. В наиболее глубоководной зоне шельфа формируются в основном глинистые осадки, состоящие из минералов групп смешанослойных и смектитов.

Весьма в специфических условиях идет лагунное осадконакопление. Засоленность воды в большинстве лагун повышенная. Поэтому формирующиеся здесь тонкодисперсные осадки, наряду с глинистыми минералами, содержат большое количество различных солей – гипса, ангидрита, мирабилита, каменной соли.

#### *Постседиментационные процессы (диагенез, катагенез, метагенез)*

Сразу же после осадконакопления начинают развиваться постседиментационные процессы, преобразующие рыхлые осадки. Процесс литогенеза носит стадийный характер и включает ряд стадий: диагенез, катагенез и метагенез (см. рис. 1.4). В результате первоначально образованные осадки последовательно трансформируются в другие виды глинистых образований с формированием литологического ряда: осадки → мягкие (пластичные) породы → уп-





лотненные породы, сцементированные (сцементированные глины, аргиллиты, алевролиты) и метаморфизованные породы (рис. 1.7).

Процесс перерождения осадка в породу получил название *диагенеза*. В основе диагенеза лежит сложный комплекс физических, физико-химических, биохимических и гравитационных процессов, приводящих к изменению состава поровых вод и осадка, снижению влажности, уплотнению, раскристаллизации коллоидов, изменению микростроения и структурных связей. Более подробно процессы диагенеза и обусловленные ими изменения в осадках описаны в главе 8.

В результате диагенеза пористость глинистых пород существенно снижается и достигает 35–45 %, значительная часть свободной воды отжимается, влажность глин оказывается в пределах показателей пластичности и составляет 30–45 %. Вместе с этим заметно изменяются физико-химические и физико-механические свойства: глина становится типичным пластичным телом с вязко-пластичным характером деформирования.

Все процессы дальнейшего уплотнения и преобразования пластичных глин в сцементированные породы относятся к *катагенезу*. С катагенезом связана трансформация глин в твердые тела. Развитие катагенеза идет на глубинах погружения пород до 2.6–5.0 км. На таких глубинах существенно возрастает гравитационное давление и температура, способствующие дальнейшей дегидра-

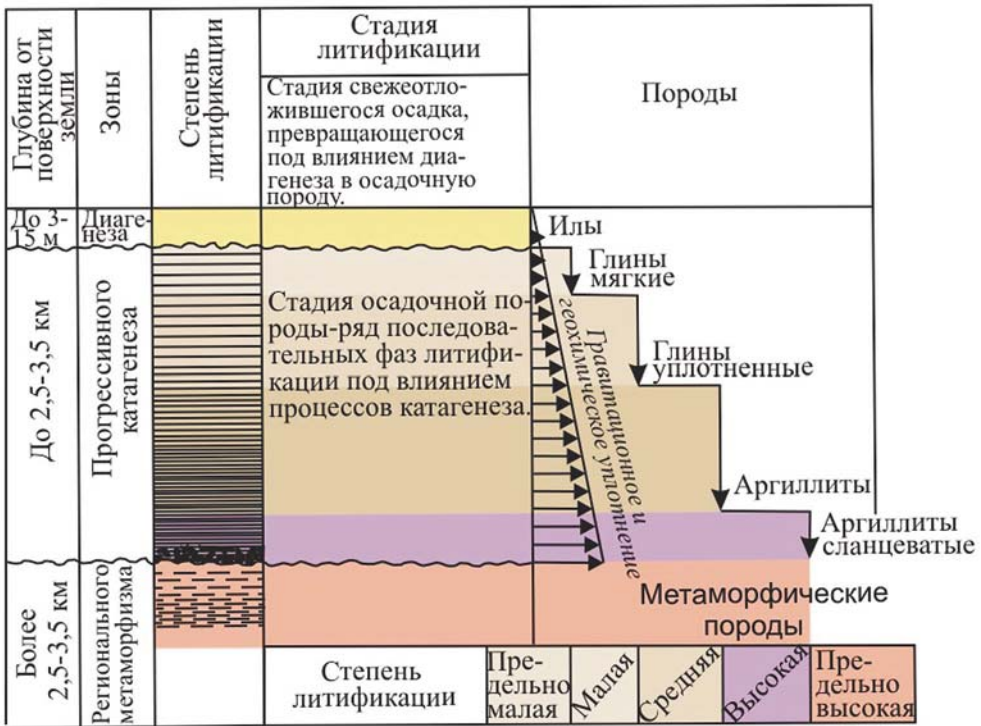


Рис. 1.7. Схема формирования свойств глинистых пород при литификации в платформенных областях (Ломтадзе, 1984).

тации и уплотнению глины. Важная роль в процессах катагенеза принадлежит подземным водам и поровым растворам, взаимодействие которых с веществом глин в условиях высокой температуры и давления сопровождается сложными геохимическими процессами: перекристаллизацией, карбонитизацией, окремнением, ожелезнением, литификацией органики и т.д. В результате этих процессов происходит значительное уплотнение глин, изменение их минерального состава, формирование прочных структурных связей химической природы. Пористость глинистых пород в ходе катагенеза снижается до 2–4 %, происходит их гидрослюдизация и хлоритизация, возрастает степень раскристаллизации вещества. Пластичные глины вначале переходят в уплотненные, а затем в сцементированные породы, которые к концу стадии катагенеза превращаются в аргиллиты.

На заключительной стадии литогенеза, получившей название *метагенеза*, развивается процесс метаморфизации аргиллитов, усиливается перекристаллизация вещества с появлением сланцеватости и кливажа. Метаморфизм приводит к минералогической дифференциации аргиллитов и образованию различных по составу глинистых сланцев.

### ***1.3.3. Генетические типы***

Как уже отмечалось, накопление дисперсного материала, в том числе и глинистых минералов, идет в основном за счет выветривания. Образовавшийся при выветривании материал может оставаться на месте в виде коры выветривания и формировать глинистые породы элювиального происхождения или переноситься различными способами в места осаднения и формировать глинистые образования осадочного происхождения (рис. 1.8). Поэтому все глинистые породы подразделяются на две группы генетических типов: *элювиальные* и *осадочные*.

#### *Элювиальные глинистые породы*

Группа элювиальных глинистых пород характеризуется большим разнообразием состава и строения, обусловленного исходными материнскими породами и условиями выветривания. Элювиальные глины обычно имеют мономинеральный или олигомиктовый состав. По составу глинистых минералов они подразделяются на каолинитовые, монтмориллонитовые и гидрослюдистые. Реже встречаются глины нонtronитового, сапонитового, пальгорскитового и другого состава. Подробное описание микроструктур глин элювиального генезиса приведено ниже в главе 7.

Состав и свойства элювиальных глин зависят от состава материнских пород и условий выветривания (табл. 1.1). Выветривание пород кислого состава (гранитов, гранодиоритов) в условиях жаркого влажного климата приводит к образованию каолинита (рис. 1.9). При выветривании габбро лабрадоритов и других основных пород образуются каолиниты, содержащие примесь углекислого кальция, окислов железа и титана.

Из основных и ультраосновных пород в условиях аридного и полуаридного климата образуются преимущественно монтмориллонитовые и нонtronитовые глины. Наиболее благоприятные условия формирования гидрослюдов – гумидный, холодный климат, умеренные и пониженные температуры.



Генетический тип	Процессы						
	Выветривание	Эрозия		Транспортировка		Отложение	
		водой	льдом	ветром	талой водой	водой	льдом
Элювиальные	→						
Флювиальные	→	→	→	→	→		
Ледниковые	→	→	→	→		→	
Водно-ледниковые	→	→	→	→	→		
Морские	→	→	→	→	→		
Эоловые	→		→	→		→	

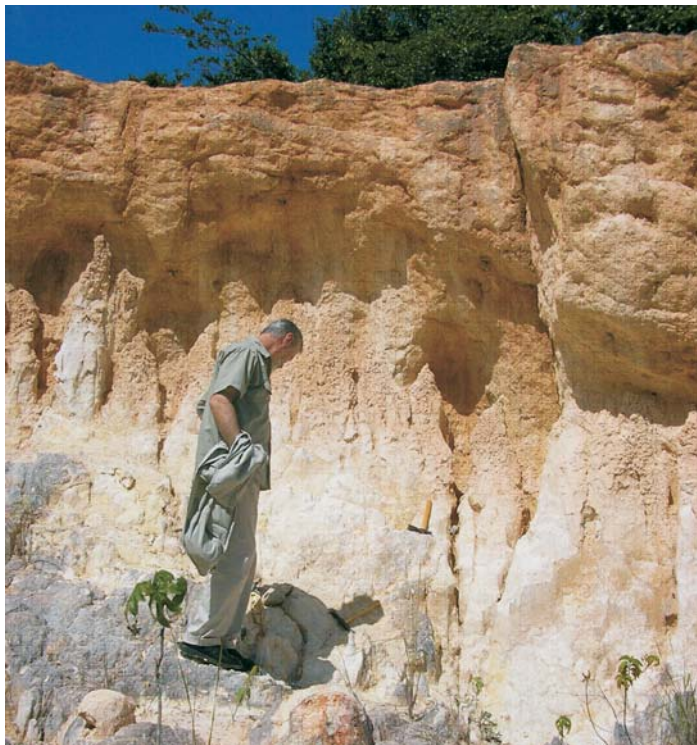
Рис. 1.8. Генетические типы глинистых пород и процессы их формирования.

Таблица 1.1

Образование глинистых минералов в различных условиях выветривания

Материнская порода	Климатические условия	Образующиеся глинистые минералы
Изверженные породы кислого (гранит, гранодиориты) и основного (габбро, лабрадорит) состава	Жаркий, гумидный климат	Каолинит
Изверженные породы основного и ультраосновного состава	Аридный и полуаридный климат	Монтмориллонит, нонтронит
Изверженные породы кислого состава	Холодный и влажный климат	Гидрослюда
Вулканические туфы и базальтовые лавы	Подводное выветривание	Монтмориллонит

Подводное выветривание вулканических пород (пеплов, туфов) основного состава приводит к формированию залежей чистых бентонитовых глин (рис. 1.10). Подобное происхождение имеют многие месторождения глин, носящих местные названия: асканит, гумбрин, кил и др.



**Рис. 1.9.** Каолинитизированный гранит. Штат Боливар, Венесуэла. (Фото Б.А.Богатырева).



**Рис. 1.10.** Элювиальные монтмориллонитовые глины – бентониты, образовавшиеся при подводном выветривании вулканических пеплов. Район г. Kärlich, Германия. (Фото В.И.Осипова).

Различные по минеральному составу элювиальные глины, отличающиеся присутствием реликтовых структур исходных пород и наличием окатанных кварцевых зерен, образуются также при выветривании некоторых осадочных пирокластических пород (аркозовые песчаники, туфоконгломераты и др.).

Характерные генетические особенности элювиальных глин следующие: 1) отсутствие слоистости, 2) отсутствие включений органического материала, 3) неоднородность по мощности, возможность существования глубоких (до нескольких десятков метров) «карманов», 4) неоднородность по составу и физико-механическим свойствам, 5) неокатанность и отсутствие следов транспортировки обломочного материала (за исключением выветрелых осадочных пород), 6) наличие реликтовой структуры исходных пород.

### *Осадочные глинистые породы*

Вторая группа глинистых пород включает различные генетические типы глин, образовавшиеся осадочным путем. По сравнению с глинистым элювием осадочные породы более разнообразны по условиям накопления, переноса и отложения обломочного материала. По условиям накопления они подразделяются на континентальные и морские.

**Континентальные отложения.** Континентальное породообразование идет на материках в различных фациальных условиях. К важнейшим типам глинистых пород этой подгруппы следует отнести аллювиальные, делювиальные, пролювиальные, ледниковые, озерно-ледниковые и озерные отложения.

*Аллювиальные глинистые отложения* образуются постоянными водными потоками с образованием пойменных и надпойменных террас (рис. 1.11).



**Рис. 1.11.** Аллювиальные глинистые отложения второй надпойменной террасы р. Санзар. Узбекистан (фото Х.Л.Рахматуллаева).



По условиям накопления они могут относиться к русловой, пойменной или старичной фациям. Глинистые отложения формируются в основном в пойменных и старичных условиях, где они залегают в виде пластов и линз небольшой мощности. По мере увеличения мощности потока и протяженности транспортировки степень отсортированности и однородности аллювиальных глинистых осадков возрастает.

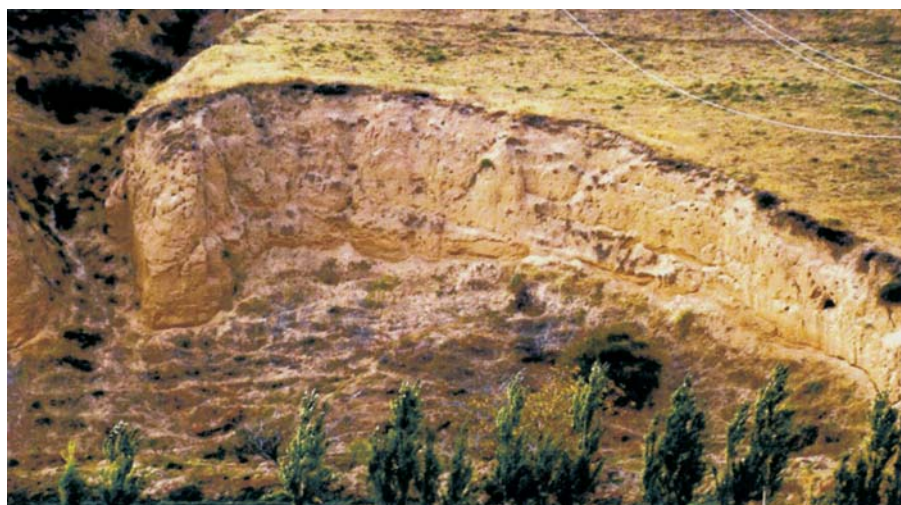
Среди отложений пойменной фации наиболее широко развиты глинистые осадки серого и сизо-серого цвета, с большим содержанием органики и включениями небольших горизонтов погребенных почв, с горизонтальной, волнистой и линзовидно-волнистой слоистостью. Для них характерна изменчивость свойств по разрезу, умеренная сжимаемость, преобладание глинистых минералов гидрослюдисто-монтмориллонитового состава.

Глинам старичной фации присущи высокое содержание растительных остатков, текучая или скрыто-текучая консистенция, низкая прочность и высокая сжимаемость.

*Делювиальные глинистые отложения* формируются на склонах под влиянием временного плоскостного стока воды, который вызывает медленное смещение обломочного материала вниз по уклону. Перемещаемый материал накапливается на склоне и особенно у его основания в виде делювиальных образований (рис. 1.12).

Мощность образующихся отложений, за некоторым исключением, достигает нескольких метров. Петрографический состав делювия, как правило, полиминеральный, он определяется составом выше лежащих по склону пород и часто отличается от состава пород непосредственно его подстилающих.

Делювиальные глины характеризуются нечеткой параллельной склону слоистостью, слабой сортировкой, содержат значительное количество неразложившейся органики, придающей им серую или темно-серую окраску. Из-за низкой прочности на сдвиг они склонны к оползневым процессам. Поверх-



**Рис. 1.12.** Делювиальные глинистые образования. Правый борт Паркентсая, Узбекистан (фото Х.Л.Рахматуллаева).

ность скольжения может проходить как внутри делювиальной толщи, так и по контакту с подстилающими породами. В последнем случае устойчивость делювия во многом определяется углом падения склона и составом коренных пород. При нахождении в зоне аэрации и при условии ограниченного увлажнения делювиальные накопления могут принимать лессовидный облик, обладать повышенной пористостью (40–50%) и проявлять склонность к просадкам.

*Проллювиальные глинистые отложения* формируются на предгорных территориях в местах выхода временных водных потоков в виде конусов выноса обломочного материала нередко значительной мощности (рис. 1.13). Этот генетический тип образований наиболее широко распространен в областях с аридным и семиаридным климатом. При выходе горного потока на равнину и его затухании происходит дифференциация переносимого им материала, поэтому по периферии конуса, как правило, образуется шлейф из пылевато-глинистых осадков.

Глинистые породы проллювиального происхождения слагают прослои и линзы мощностью до нескольких метров, имеют плохую сортировку и содержат включения обломков коренных пород. Пылеватые разности образуют иногда отложения мощностью до нескольких десятков метров, содержат карбонатные и более легко растворимые соли, имеют беспорядочную текстуру, высокую пористость, в аридных условиях проявляют просадочность.

*Ледниковые отложения* аккумулируются в областях таяния ледника. По условиям формирования среди них выделяется два генетических типа глинистых



**Рис. 1.13.** Проллювиальный конус из песчано-глинистых отложений в предгорной впадине. Сурхандарья, Узбекистан (фото Х.Л.Рахматуллаева).

образований: собственно ледниковые (морены) и озерно-ледниковые (интрагляциальные и перигляциальные).

Среди собственно ледниковых отложений по условиям накопления материала, его транспортировки и вытаявания выделяются донные, абляционные, боковые и конечные морены. Важная особенность морен – большая неоднородность материала и высокое содержание в глинистой массе обломков минералов и пород различного размера: от долей миллиметра до огромных валунов. Состав и количественное соотношение между различными по размеру обломками зависит от пород ледникового ложа, длины пройденного ледником пути, мощности ледника и других факторов. Содержание крупнообломочных включений снижается по мере удаления от центра оледенения к его периферии. Наблюдается также заметное различие составов донных, боковых и конечных морен. Донные морены содержат большее количество тонкодисперсного материала и более уплотнены, чем боковые и конечные, что связано с максимальными гравитационными нагрузками в придонной части ледника и наиболее интенсивным истиранием там материала. На рис. 1.14 показано обнажение моренного суглинка Московского оледенения  $g\Pi ms_2$  вблизи г. Фряново Московской области.

Толщи морен достигают нескольких десятков метров по мощности, крайне неоднородны по разрезу, включают линзы и прослои песков и песчано-пылеватого материала, а также скопления, обогащенные глинистыми минералами или, наоборот, крупнообломочными включениями. Для них характерно низкое содержание воднорастворимых солей, высокая уплотненность и низкая водо-



**Рис. 1.14.** Моренный суглинок Московского оледенения  $g\Pi ms_2$ . Район г.Фряново, Московская обл. (фото В.М.Макеева).



проницаемость. Поэтому морены считаются хорошим основанием для инженерных сооружений и часто служат водоупорами.

Глинистые минералы морен слабо изменены и соответствуют по составу глинистым минералам разрушенных кор выветривания или коренных осадочных пород. По этой причине, например, морены европейской части России имеют в основном гидрослюдистый состав, поскольку содержат материал эродированных протерозойских и мезо-кайнозойских осадочных пород, в состав которых входит гидрослюда. По этой же причине изменяется цвет морен.

*Озерно-ледниковый* генетический тип глинистых отложений образуется в приледниковых и внутриледниковых озерах, возникающих в результате подпруживания выходящих подледниковых потоков, а также за пределами ледника (зандровые поля, приледниковые равнины, конусы выноса). Типичным представителем озерно-ледниковых отложений являются позднеледниковые и межморенные *ленточные глины*, состоящие из чередующихся слоев тонкозернистых иногда пылеватых песков и глин (рис. 1.15). Образование тонкой слоистости связано с сезонными (летним и зимним) циклами осадконакопления. В зимнее время идет отложение частиц более мелких по размеру, чем летом. Глинистые прослои ленточных глин имеют высокую дисперсность, пористость (55–60%) и влажность, часто превышающую влажность верхне-



**Рис. 1.15.** Обнажение ленточных глин. Район г. Новгорода (фото В.И.Осипова).

го предела пластичности, скрыто текучее состояние и низкую прочность на сдвиг.

Наличие тонкой слоистости – хороший диагностический признак этого генетического типа образований, она обуславливает ярко выраженную механическую и фильтрационную анизотропию ленточных глин.

*Озерные глинистые отложения* – генетический тип пород, формирующийся в водной акватории при отсутствии течений и существовании относительно спокойного гидродинамического режима. В крупных озерах отмечается некоторая дифференциация материала и увеличение его глинистости к центру озера. Состав озерных отложений определяется климатом, гидрохимическим составом накапливающихся в них вод и биологической активностью самих водоемов. Мощность глинистых отложений большинства озер не превышает первых десятков метров (рис. 1.16). Для озерных осадков характерна тонкая слоистость, обусловленная сезонностью осадконакопления и изменением содержания органики. Важная особенность озерных осадков (прежде всего гумидной зоны) – присутствие большого количества органического вещества, часто слабо разложившегося.



**Рис. 1.16.** Озерные отложения глин. Телецкое озеро, Алтайский край (фото В.И.Осипова).



Состав глинистых минералов озерных осадков определяется направленностью выветривания и составом пород суши, окаймляющей озеро. В гумидной зоне водная среда озер слабокислая или нейтральная, что способствует накоплению осадков гидрослюдисто-каолинитового состава. В аридной зоне в солонатоводных и соленых бессточных озерах образуются аутигенные минералы как глинистого, так и биогеохимического ряда.

Осадки слабо уплотнены и имеют высокую пористость и влажность. С ростом содержания органического вещества степень уплотнения снижается. По этой причине озерные глинистые осадки обладают высокой сжимаемостью и низкой прочностью.

**Морские отложения.** Морские осадки формируют один из наиболее распространенных генетических типов глинистых образований – *морские глинистые породы* (рис. 1.17). Различия в солености воды, глубине моря, гидродинамическом режиме, отдаленности от континента проявляются в том, что среди морских глин выделяют несколько фаций: прибрежную, шельфовую, глубоководную.

Формирование глинистых осадков в прибрежной зоне нетипично. В области шельфа (20–200 м) возможно образование плохо отсортированных шельфовых глин, для которых характерны песчаные линзы, грубая слоистость, значительное содержание органики. Среди глинистых минералов преобладают каолинит, гидрослюды, хлорит, смешанослойные типа гидрослюда-монтмориллонит.



**Рис. 1.17.** Морские глинистые отложения верхнепермского возраста  $mP_2$ , р. Клязьма, Владимирская обл. (фото В.М.Макеева).

Большая часть глинистого материала отлагается в глубоководных условиях. Образующиеся здесь осадки характеризуются тонко-, микро- и скрытой слоистостью, имеют большое площадное простираие и значительные мощности. Преобладающие глинистые минералы среди глубоководных осадков – монтмориллонит и смешанослойные. В наиболее удаленных от берегов частях Мирового океана идет образование тонких, хорошо отсортированных осадков, среди которых наиболее распространена красная океаническая глина.

Непрерывное накопление глинистых осадков в морском седиментационном бассейне в течение длительных геологических эпох может приводить к образованию мощной толщи глинистых пород. Так, например, в Прикаспийской впадине песчано-глинистый разрез, сформированный за ~ 20 млн лет в кайнозой, достигает 25 км.

#### *1.3.4. Литогенетический подход при изучении глин*

Генезис определяет основные особенности состава, строения и свойств образующихся генетических типов глинистых образований, которые в большинстве своем сохраняются в течение всей геологической истории существования породы. К числу таких специфических атрибутов следует отнести гранулометрический и в меньшей степени – минеральный состав, строение толщи (мощность, слоистость, однородность), условия залегания и т.д. Эти качества являются основными характеристиками образующегося геологического тела особенно на начальных стадиях литогенеза, определяющими его свойства и выделение в геологическом разрезе. Поэтому генезис относится к важнейшим признакам породы, используемым при анализе геологической истории развития территории, геологическом картировании, классификации пород и прогнозировании их свойств. Таким образом, реализуется один из основных методологических принципов геологического изучения осадочных толщ Земли – *генетический подход*.

Генетический подход был взят за основу в почвоведении, грунтоведении и других естественных науках, изучающих почвы и горные породы (В.В.Докучаев, П.А.Костычев, Н.А.Симбирцев, М.М.Филатов, В.В.Охотин, В.А.Приклонский, И.В.Попов, Е.М.Сергеев, В.Д.Ломтадзе и др.). На его основе были разработаны классификации почв и грунтов, методики и методы региональных исследований.

Вместе с тем изучение только генезиса недостаточно для понимания и прогнозирования свойств пород, претерпевших значительные постседиментационные изменения под влиянием процессов диагенеза, катагенеза и метагенеза. В ходе этих преобразований осадки приобретают новые качества: меняется состав их минералов, поровых вод и обменных катионов. Наиболее существенные изменения глин связаны с их уплотнением, модификацией структурных связей и микростроения. Важно то, что по мере углубления постседиментационных изменений идет затухание генетической унаследованности. Так, плотные сцементированные глины и тем более аргиллиты практически не сохраняют генетические особенности исходных осадков. Даже в том случае, когда эти особенности еще проявляются, они не играют существенной роли в оценке поведения пород.

Таким образом, состояние и свойства глин, помимо условий их формирования, зависят от степени литификации, т.е. той постседиментационной истории,

которую они «пережили». Поэтому специалисты, изучающие свойства глин, стали придавать более широкое толкование термину «генезис». Е.М.Сергеев в 1968 г. писал: «Так как качество грунта (его состав, структура и текстура) создаются в процессе генезиса породы и дальнейшей ее геологической «жизни», то можно основной тезис советского грунтоведения сформулировать так: свойства грунтов зависят от их генезиса – понимая под генезисом не только процесс осадконакопления и превращения осадка в породу, но и совокупность всех дальнейших воздействий (эпигенетических, метаморфических, гипергенетических и др.) на эту породу».

В.Д.Ломтадзе, внесший большой вклад в изучение формирования свойств глинистых пород, считал, что этот процесс следует разделить на два самостоятельных этапа: первый – генезис отложений, сохранив за ним традиционное понимание, и второй – постгенетические изменения. Первый относится к илам, а на втором этапе идет последовательное формирование: мягкой глинистой породы, уплотненной глинистой породы и аргиллитов (см. рис. 1.7).

Исходя из изложенного следует, что при разработке теории формирования свойств глин необходимо говорить не о генетическом, а *литогенетическом подходе*, подразумевая под ним весь комплекс процессов, происходящих на стадии седиментогенеза и постседиментационных преобразований. На основе этого среди отложений определенного генезиса можно выделить последовательный ряд литогенетических разновидностей пород. Так, среди морских глинистых образований можно выделить морские илы, морские пластичные глины, морские уплотненные глины, морские цементированные глины, аргиллиты и алевролиты, глинистые сланцы.

Наряду с изучением процессов литогенеза, которые испытала порода, важен историко-геологический анализ ее природного нагружения и отношение современного напряженного состояния к тому, которое она претерпела при литогенезе. Необходимость такого анализа объясняется тем, что в результате тектонических процессов, эрозии и разгрузки, современное положение глины в разрезе и ее состояние могут не соответствовать ранее испытанной ею степени литификации. На этой основе в механике грунтов принято подразделять глины на недоуплотненные, нормально уплотненные и переуплотненные. Историко-геологический анализ позволяет определить на каком участке историко-геологической кривой уплотнения находится сейчас исследуемая глинистая порода и тем самым методически правильно выбрать режим ее испытаний и интерпретации результатов.

#### 1.4. Минеральный состав

Глинистые породы – полиминеральные системы, в состав которых могут входить более 30 различных минералов. Кроме того, в составе некоторых генетических типов глинистых пород (элювиальных, ледниковых, делювиальных) содержатся включения обломков пород. Примерно 12–15 минералов относятся к числу основных породообразующих, содержание каждого из которых составляет не менее 3%. Остальные минералы считаются аксессуарными, т.е. рассматриваются как примеси, не оказывающие кардинального влияния на физико-механические свойства глин. В то же время в керамической промышленности и других химико-технологических производствах, где используются различные

добавки глинистого материала, содержанию акцессорных минералов придают большое значение. Поэтому в ряде случаев требуется тщательное изучение и этих минералов.

По составу все минеральные образования, входящие в состав глин, подразделяются на три группы: *неглинистые минералы*, *глинистые минералы* и *органическое вещество*.

#### 1.4.1. Неглинистые минералы

Неглинистые минералы нередко составляют основную массу глин. Только у части глинистых пород, называемых тяжелыми глинами, а также в чистых мономинеральных глинах, являющихся месторождениями глинистых минералов, они уступают по содержанию глинистым минералам. Большинство неглинистых минералов проявляют значительно меньшую физико-химическую активность по сравнению с глинистыми компонентами и поэтому, несмотря на их значительное количественное содержание, считаются инертной частью глинистых пород.

Среди неглинистых минералов, входящих в состав глин, выделяются минералы *аллотигенного* и *аутигенного* происхождения.

**Аллотигенные минералы.** Аллотигенные минералы в глинах представлены минералами различных классов, образующимися при разрушении магматических, метаморфических и осадочных пород в процессе выветривания и переотложенными в процессе осадкообразования. Среди них преобладают первичные силикаты. Количественное соотношение различных минералов первичных силикатов определяется их устойчивостью к выветриванию, длительностью переноса и средой переноса.

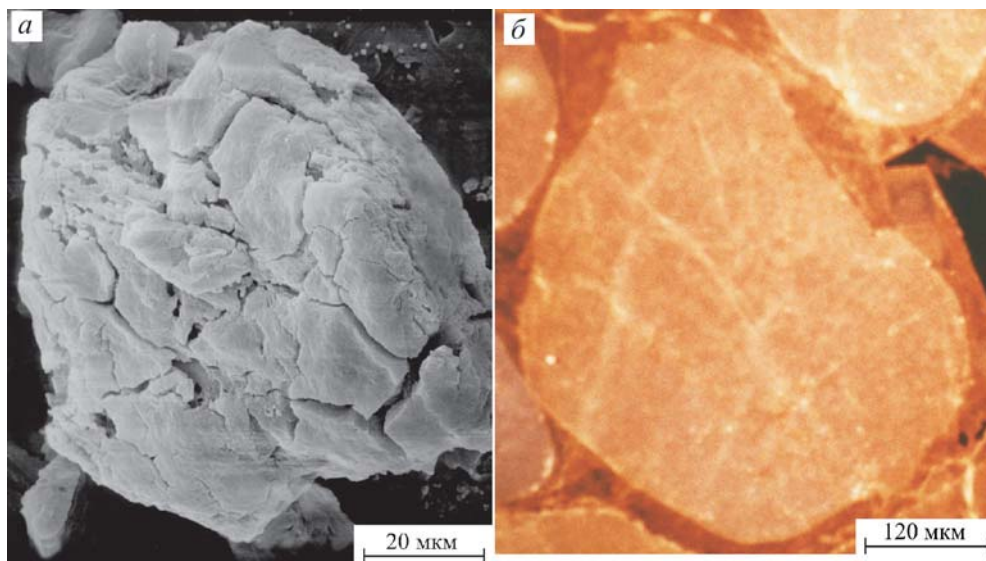
Наиболее устойчив к выветриванию *кварц*. Это объясняется каркасным строением его кристаллической решетки и полной сбалансированностью валентных связей. Кристаллы кварца имеют высокую прочность (до 890 МПа) и химическую устойчивость. Однако наличие несовершенств и блочности в их структуре обуславливают дробление кварца на более мелкие составляющие под влиянием механических воздействий (рис. 1.18).

Менее устойчивы к выветриванию *слюды* (мусковит) и *полевые шпаты*. Снижение их устойчивости связано с изоморфными замещениями и наличием в их структурах «вторгнувшихся» катионов, компенсирующих недостаток отрицательного заряда. Повышенная подвижность этих катионов и их участие в реакциях гидролиза способствуют более быстрому выщелачиванию и химическому разрушению минералов. По этой же причине еще менее устойчивыми оказываются такие минералы, как *кислые плагиоклазы*, *амфиболы*, *пироксены*, *биотит*. В процессе выветривания они практически полностью разрушаются, и поэтому их присутствие в глинах весьма ограничено. Наименьшую устойчивость имеют *оливины*, исключительно редко встречающиеся среди обломочной фракции глин.

Неглинистые минералы и их обломки с размерами тонкодисперсных частиц концентрируются в глинистой фракции. В этой фракции могут находиться частицы кварца, полевого шпата и карбонатов.

**Аутигенные минералы.** Условия образования глинистых пород часто оказываются благоприятными для формирования различных *аутигенных минералов*.





**Рис. 1.18.** Блочное строение кварцевых зерен: изображения: *а* – в растровом электронном микроскопе, *б* – в оптическом флуоресцентном микроскопе.

лов. Среди них наиболее распространены *простые соли*: карбонаты, сульфаты, сульфиды, фосфаты и галоиды. Аутигенное минералообразование идет вследствие перенасыщения порового раствора глинистого осадка по отношению к той или иной соли и выпадение ее в осадок. Образующиеся соли равномерно распределяются в толще глины, как это часто бывает с карбонатами, выделяются по трещинам и пустотам, встречаются в виде скоплений или конкреций.

По времени образования аутигенные минералы могут быть сингенетическими и эпигенетическими, формирующимися соответственно на стадии осадконакопления или диагенеза. По составу образующихся аутигенных минералов можно судить о фациальных и физико-химических условиях среды осадкообразования. На этом основан палеогеографический анализ условий существования седиментационного бассейна. Среди аутигенных минералов, формирующихся на стадии седиментогенеза и раннего диагенеза, следует отметить оксиды и гидроксиды кремния (*кварц, опал, халцедон*), алюминия (*диаспор, бёмит, гидраргиллит*), железа (*гематит, лимонит*); карбонаты (*кальцит, доломит*), сульфаты (*гипс, ангидрит*), сульфиды (*пирит, марказит, сидерит*).

Образование аутигенных минералов, как правило, зависит от климатических условий. Так, например, кальцит и доломит встречаются в морских и континентальных фациях глинистых осадков аридной и полуаридной зон. В отложениях гумидной зоны эти минералы обычно редки.

Сульфаты кальция присутствуют в глинистых породах засушливых областей и отложениях засоленных бассейнов. Чаще всего они встречаются в рассеянном виде или в виде конкреций.

Сульфиды присутствуют в осадках озерно-болотной фации гумидной зоны. Формирование сульфидов идет в восстановительных условиях. При попадании в зону окисления они трансформируются в гидроксиды железа, придаю-

щие глинам окраску от желтоватой до красно-бурой. Скопления лимонита формируют месторождения железной руды, обычно приуроченные к озерам или прибрежной зоне морей.

В болотных, озерных и мелководных морских глинистых отложениях в условиях окислительной среды образуются оксиды и гидроксиды марганца, встречающиеся в виде темноцветных конкреций и мелких рассеянных включений в глинистой толще. В этих же условиях могут встречаться фосфориты, главным образом в форме вивианита.

#### 1.4.2. Глинистые минералы

*Глинистыми минералами* считаются слоистые и слоисто-ленточные силикаты, образующиеся в результате выветривания, синтеза или гидротермальных процессов. Они отличаются от других силикатов структурными особенностями и специфическими свойствами – такими, как высокая дисперсность, гидрофильность, обменная и адсорбционная способность и др.

Наиболее дисперсные глинистые минералы являются природными нанобразованиями, обладающими огромной удельной поверхностью и поверхностной энергией. Площадь одного грамма сухого глинистого минерала может достигать 850 м<sup>2</sup>, а поверхностная энергия 100 мДж/м<sup>2</sup>. Это придает глинистым минералам способность вступать в различные взаимодействия с компонентами окружающей среды.

В настоящее время появилась гипотеза о роли глинистых минералов, в частности монтмориллонита, в зарождении жизни на Земле. Биологи считают, что более 3.5 млрд. лет назад, когда Земля еще не имела биосферы и была покрыта слоем выветрелых пород, содержащий в них монтмориллонит мог быть субстратом, в котором зародились полимерные макромолекулы (олигонуклеотиды) рибонуклеиновых кислот (РНК) (Gilbert, 1986; Joyce, 2002; Spring, 2002). В дальнейшем олигонуклеотиды могли удлиняться и служить основой синтеза простейших белков. В Институте белка Российской академии наук экспериментально подтвердили возможность РНК формировать молекулярные колонии на гелях (Chetverin, Chetverina, 1992). Не исключено, что триада «ДНК-РНК-белок» послужила первоосновой для формирования живой клетки и образования бактерий: вначале прокариот, а затем эукариот.

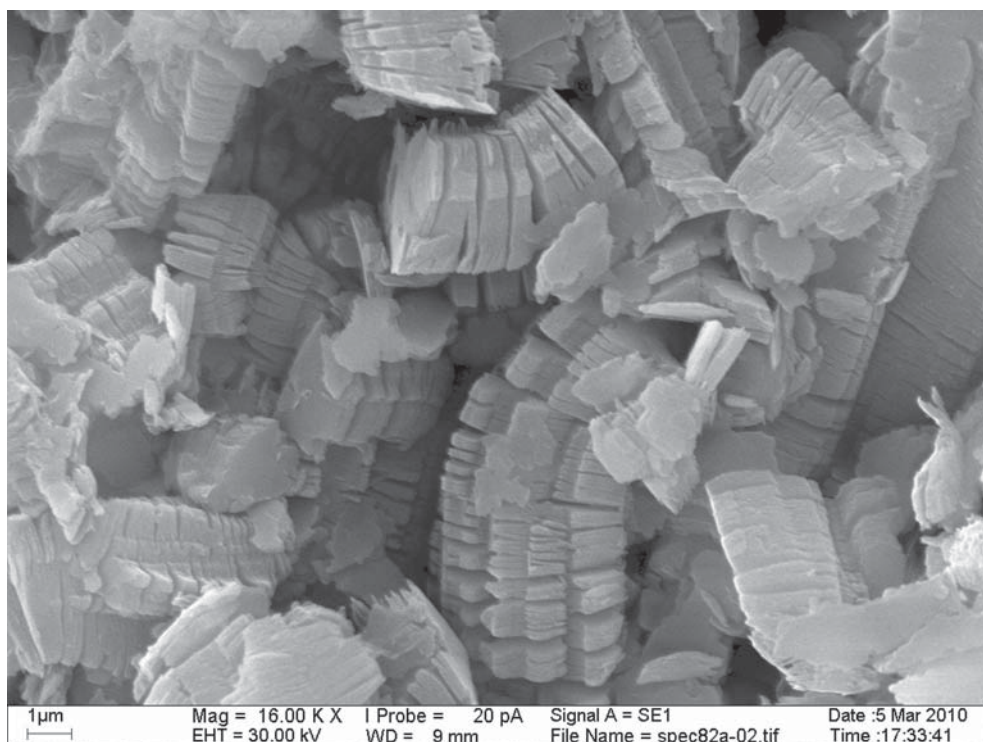
По химическому составу глинистые минералы подразделяются на глиноземистые, железистые и магнезиальные. Наиболее распространены алюминий-кремне-содержащие (глиноземистые) минералы каолиновой, смектитовой, гидрослюдистой и смешанослойной групп. Состав, кристаллическое строение, подразделение и свойства основных групп глинистых минералов рассматривается в следующей главе. В настоящем разделе дается краткий обзор условий их образования.

Глинистые минералы в осадках могут образовываться тремя путями: 1) в коре выветривания или при разрушении глинистых осадочных пород (*аллотигенные минералы*); 2) непосредственно в молодой осадке в результате синтеза химических элементов, находящихся в поровом растворе (*аутигенные минералы*); 3) в результате гидротермальных процессов, происходящих при «подводном выветривании» материалов вулканогенного происхождения (вулканических пеплов, туфов и др.) при их взаимодействии с морскими водами или при воздействии термальных вод на материнские породы.

**Аллотигенные минералы.** Глинистые минералы, поступающие в осадки из кор выветривания или из размывающихся осадочных глинистых пород, имеют *аллотигенное происхождение*.

Образование глинистых минералов при выветривании тесно связано с составом исходных пород и их устойчивостью к выветриванию. По подверженности выветриванию минералы располагаются в ряд аналогичный ряду выпадения их из расплавов. Наиболее легко выветривается оливин, затем идут пироксены, биотит, основные плагиоклазы. Кремнезем и полуторные оксиды растворяются в последнюю очередь и таким образом проявляют высокую устойчивость выветриванию. Поэтому породы кислого состава (граниты, гранодиориты) при прочих равных условиях меньше выветриваются, чем породы основного и ультраосновного состава (габбро, базальт, диабаз, дунит, оливин). В результате выветривания пород кислого и основного состава образуются главным образом каолиниты и гидрослюда, а пород основного и ультраосновного состава – смектиты. Текстуриный рисунок образующихся агрегатов глинистых минералов часто унаследует конфигурацию минералов материнских пород. Так, например, элювиальные каолиниты часто имеют стопчатую микроструктуру, повторяющую расположение кристаллов полевых шпатов, претерпевших выветривание (рис. 1.19).

Существенное влияние на сохранность и трансформацию образующихся при выветривании минералов имеет климат. Каолинитовые минералы наибо-



**Рис. 1.19.** Стопчатая микроструктура каолинита, образовавшаяся при выветривании зерен полевого шпата.

лее устойчивы в условиях жаркого гумидного климата, при котором поддерживаются кислые условия среды, способствующие развитию гидролиза и гидратации. В тропической зоне с жарким и влажным климатом, интенсивность химического выветривания особенно высока. В этих условиях каолинит может расщепляться, из него удаляется  $\text{SiO}_2$  и образуются латериты – тонкодисперсные образования, обогащенные алюминием.

Смектиты формируются исключительно в щелочной среде. Такая среда создается при аридном климате в зонах гипергенеза, соленых озерах и лагунах, а также на дне морей и океанов, где идет подводная гидротермальная переработка (гальмиролиз) вулканических туфов и излившихся базальтовых лав с образованием толщ бентонитов, нонтронитов и других смектитов.

Гидрослюды – типичные продукты выветривания полевых шпатов и слюд в условиях влажного и холодного климата. Поэтому они хорошо сохраняются в глинистых породах ледникового и озерно-ледникового комплексов. Физико-химические условия, в которых образуются и сохраняются гидрослюды, могут изменяться от слабокислых до щелочных, но при этом обязательное условие их нахождения – высокая концентрация в поровом растворе иона  $\text{K}^+$ .

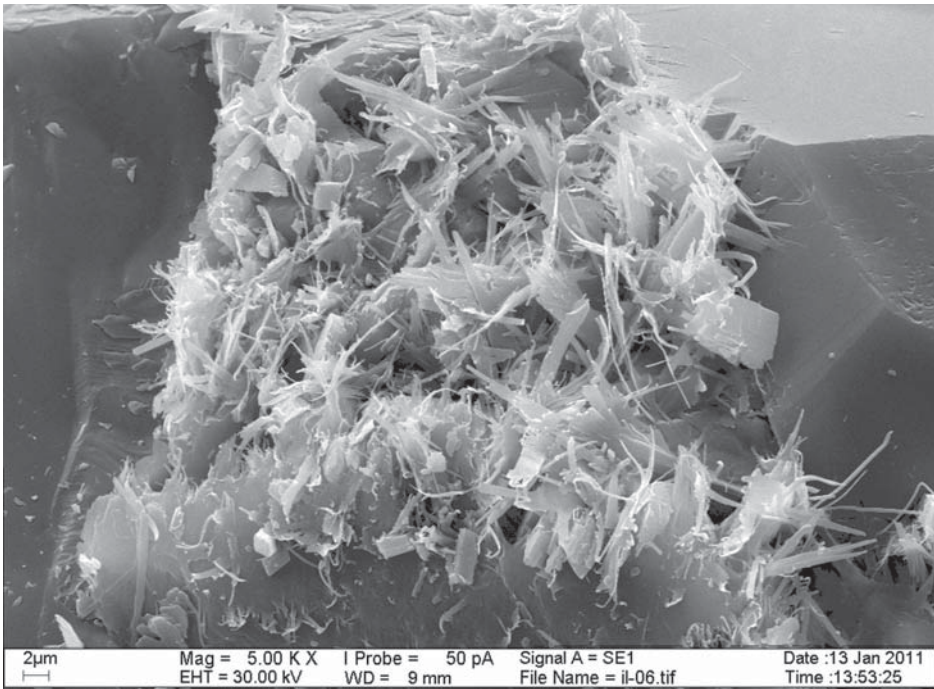
**Аутигенные минералы.** Аутигенные глинистые минералы образуются во время осадконакопления или начальной стадии диагенеза непосредственно в осадке. В основе аутигенного минералообразования лежит синтез глинистых минералов из поровых растворов, пересыщенных растворенными элементами – продуктами выветривания, а также вод морей, лагун и озер аридной зоны, имеющих повышенное содержание растворенных солей. При этом наибольшее значение имеют не климатические, а физико-химические условия, определяющиеся составом вмещающих вод и поровых растворов. Образование минералов происходит при определенных значениях pH и Eh, наличии иловых растворов, обогащенных легкоподвижными щелочами и щелочноземельными элементами, а также соединениями  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ . Среди аутигенных минералов встречаются гидрослюды, глауконит, смектиты, каолинит, палыгорскит и сепиолит (рис. 1.20–1.23).

Типичные аутигенные минералы – палыгорскит и сепиолит (см. рис. 1.23). Палыгорскит, в частности, кристаллизуется в хемогенных отложениях богатых  $\text{SiO}_2$ , Ca, Mg, фосфатами кальция, но бедными окислами и гидроокислами Fe и Al.

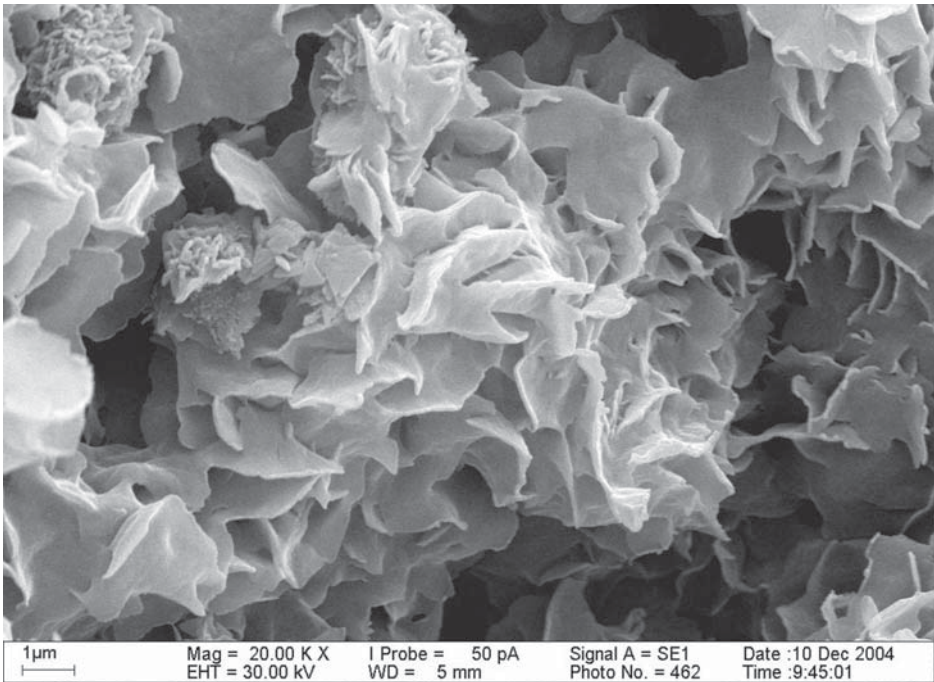
**Гидротермальные минералы.** Образование гидротермальных глинистых минералов идет, как правило, при процессах подводного выветривания, получивших общее название *гальмиролиз*. В основе гальмиролиза лежат гидротермальные процессы взаимодействия морских вод с вулканогенными отложениями основного состава, образующимися при подводном извержении вулканов. Преобразование вулканического пепла и других вулканических продуктов в морской воде протекает в результате гидролиза, гидратации и обменных реакций. Большое содержание катионов в морской воде и ее щелочная реакция создают благоприятные условия для синтеза монтмориллонита. В итоге возникают залежи монтмориллонитовых (бентонитовых) глин. Они залегают в виде пластов небольшой мощности среди других морских пород и являются ценными месторождениями бентонита (см. рис. 1.10).

Гидротермальные глинистые минералы могут формироваться при переработке материнских пород высокотемпературными газово-водными флюидами, выходящими на поверхность в районах термальных полей в областях совре-

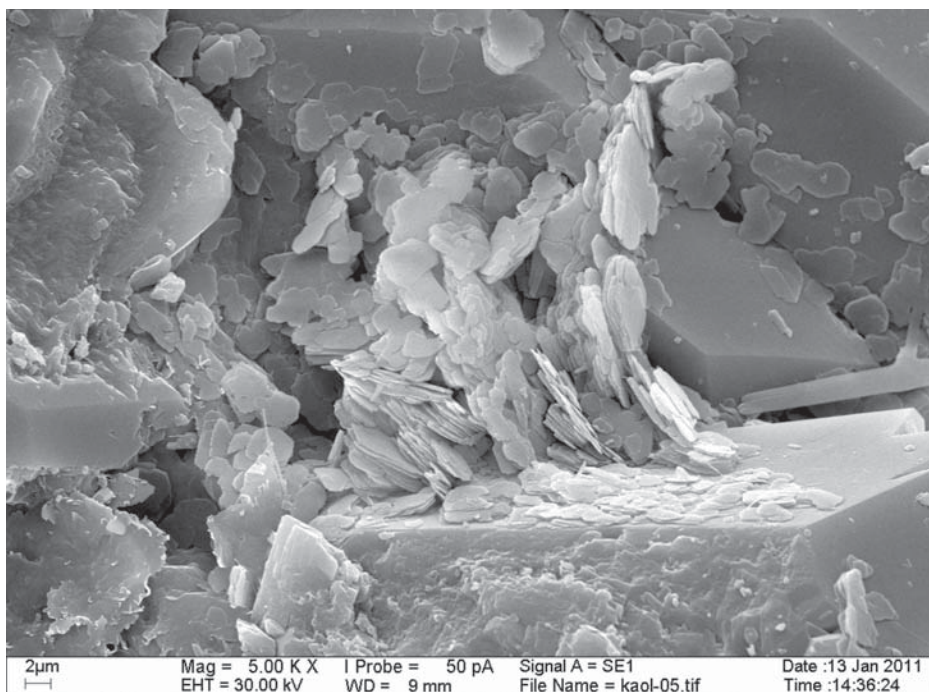




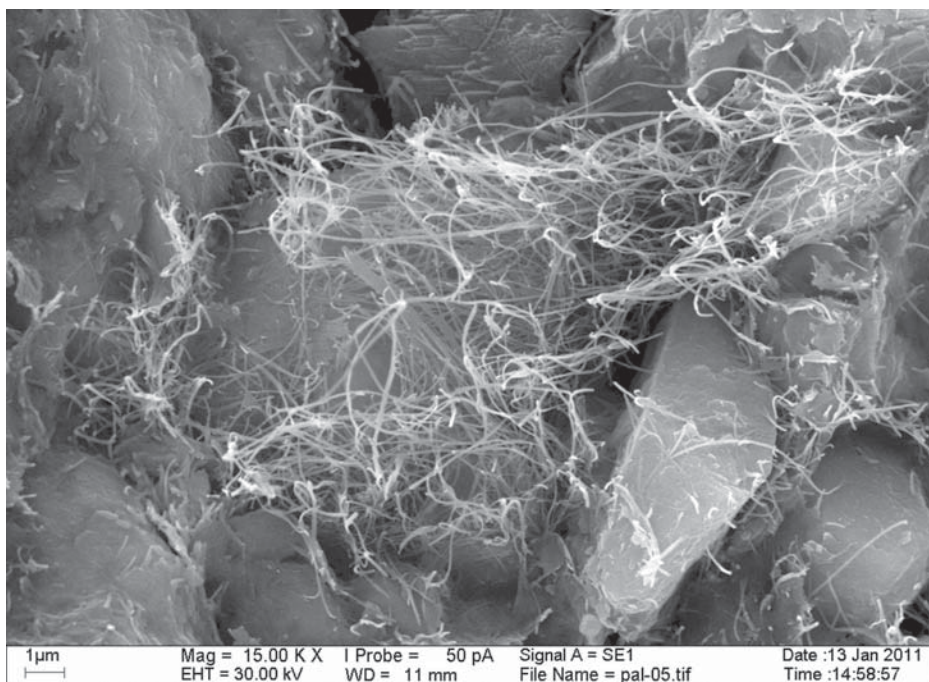
**Рис. 1.20.** Аутигенная гидрослюда.



**Рис. 1.21.** Аутигенный глауконит.



**Рис. 1.22.** Аутигенный каолинит.



**Рис. 1.23.** Аутигенный палыгорскит.

менного вулканизма. В качестве примера на рис. 1.24, *а* приведено РЭМ-изображение псевдоморфозы из частиц глинистого материала – нонтронита, образовавшейся по зернам вулканического стекла глобулярной формы. При большом увеличении (рис. 1.24, *б*) видно, что в ходе гидротермального процесса вулканическое стекло полностью заместились частицами нонтронита пластинчатой формы, образующими микроструктуру ячеистого типа.

### 1.4.3. Органическое вещество

*Органическим веществом* считаются остатки растительных и животных организмов, находящиеся в породах и претерпевшие те или иные преобразования в результате процессов разложения и синтеза. В осадочных породах оно может встречаться в виде концентрированных скоплений, образующих залежи торфа, угля, углистых сланцев, или отдельных рассредоточенных включений и органо-минеральных соединений. Около 90% находящегося в оболочке Земли органического вещества содержится в глинистых породах. Наибольшая концентрация органического вещества характерна для отложений мелководных морских заливов, лагун, лиманов, стариц, болот и озер. Содержание органического вещества, например, в оксфордских глинах Подмосковья и нижнемеловых глинах Поволжья достигает 15%, в майкопских глинах Предкавказья – до 3%, в современных озерных илах и почвах – 15–20%.

Существует несколько методов определения содержания органики в породах ( $C_{\text{орг}}$ ). Все они основаны на нахождении относительного содержания массы органического вещества к массе сухого образца в долях единицы или в процентах. По величине  $C_{\text{орг}}$  в глинистых образованиях выделяются органо-минеральные и заторфованные ( $C_{\text{орг}} = 3\text{--}50\%$ ) глины. При содержании  $C_{\text{орг}} > 50\%$  образования относятся к торфам.

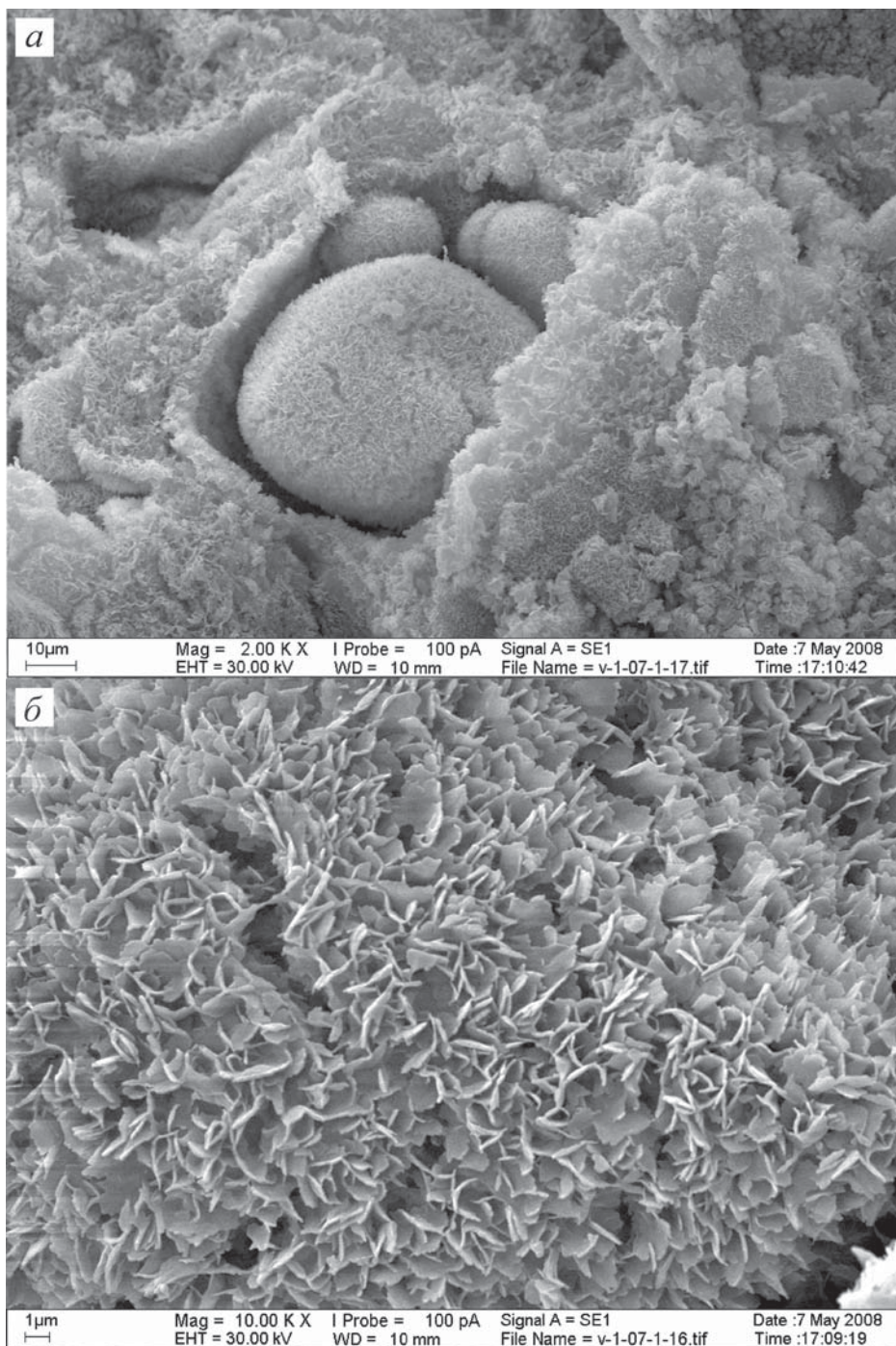
**Образование органического вещества и его свойства.** Основной источник органических соединений в глинистых образованиях – отмершие живые и растительные организмы, попадающие в осадки вместе с осаждающимся обломочным материалом. В глинах элювиального происхождения органическое вещество отсутствует.

Со временем растительные остатки претерпевают различные процессы физико-химических преобразований, разложения и минерализации, получившие название *гумификации*. Большую роль в переработке органики играют микроорганизмы. В первую очередь разлагаются легко усваиваемые микроорганизмами компоненты живых и растительных тканей, таких, как углеводы, белки, часть жиров. Воски и лигнины более устойчивы к микробиологическому и химическому распаду. Образующиеся простые соединения вступают в реакции синтеза новых веществ, которые в дальнейшем подвергаются вновь процессам разложения и т.д. Конечным продуктом гумификации являются легкогидролизуемые низкомолекулярные соединения, битумы и гуминовое вещество.

*Низкомолекулярные соединения и битумы* – наименее активная часть образующихся органических соединений: первые из-за высокой подвижности, вторые из-за низкой реакционной способности по отношению к твердой и жидкой компонентам глин.

*Гуминовое вещество*, наоборот, активно вступает во взаимодействие с минеральной компонентой и заслуживает наибольшего внимания при изучении





**Рис. 1.24.** Псевдоморфоза глинистого минерала – нонtronита по зернам вулканического стекла глобулярной формы: *а* – общий вид, *б* – ячеистая микроструктура при большом увеличении. Образец гидротермальной глины из района Верхне-Паужетского термального поля Южно-Камчатской геотермальной провинции.

свойств глин. Состав гуминового вещества, определяется четырьмя группами органических соединений: 1) гуминовые кислоты, 2) фульвокислоты, 3) гематомелановые кислоты, 4) гуминовые угли. Основной компонент гумусового вещества – гуминовые кислоты.

Все гуминовые вещества являются высокомолекулярными соединениями с молекулярной массой, достигающей 100–150 тыс. атомных единиц массы. Строение гуминовых веществ исключительно сложное. В их состав могут входить гидрофильные (углеводороды, простые сахара), гидрофобные (жиры, воски) и амфифильные (белки, нуклеиновые кислоты, липиды) вещества. По строению гуминовые кислоты близки к мономерным высокомолекулярным образованиям с конденсированным ароматическим ядром и сложными кислород- и углеродсодержащими боковыми радикалами, представленными карбоксильными (COOH), фенольными (OH), хинонными (=C=O) и другими функциональными группами (рис. 1.25). Наличие первых двух групп, водород которых способен к замещениям, определяет кислотные свойства и емкость обмена гуминовых кислот. Поэтому в зависимости от соотношения между ароматическими ядрами, обладающими гидрофобными свойствами, и боковыми алифатическими цепями, несущими гидрофильные группы, изменяются гидрофильные и гидрофобные свойства гуминовых кислот.

В настоящее время химическими и спектральными методами идентифицированы структурные элементы в составе гуминовых кислот, ответственные за формирование как гидрофильных, так и гидрофобных свойств (Орлов, 1974; Милановский, Шеин, Степанов, 1993; Перминова, 2000). Продукты гумификации в аэробных условиях имеют преимущественно гидрофильную природу, обладают высокой подвижностью, легко переносятся водой, являются единственным компонентом гумуса, активно взаимодействующим с минеральной поверхностью с образованием поверхностных органо-минеральных комплексов.

В анаэробных условиях идет гидрофобизация продуктов гумусового вещества за счет выноса и микробиологической утилизации гидрофильных ком-

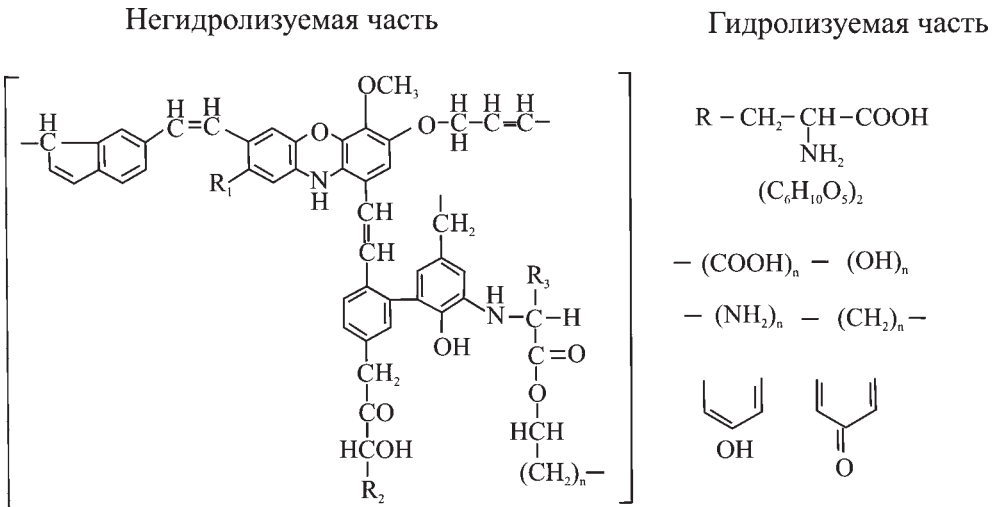


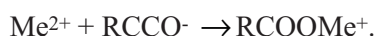
Рис. 1.25. Строение гуминовой кислоты (Орлов, 1997).

понентов. В результате происходит остаточное накопление устойчивых продуктов гумификации, не связанных с минеральной матрицей, обладающих пониженным содержанием алифатических структур и функциональных групп – гидрофобных гумусовых веществ (Милановский, 2006).

Под электронным микроскопом гуминовые кислоты имеют вид мельчайших сферических образований диаметром 8–10 нм, обладающих огромной пористостью и удельной поверхностью. В кислой и нейтральной средах молекулы гуминовой кислоты могут коагулировать и образовывать высокопористый осадок. Часто подобные образования гуминовых кислот адсорбируются на поверхности глинистых минералов, придавая ей вид мелкой бугорчатости (см. гл.7, рис. 7.37).

Состав органического вещества и органо-минеральных комплексов глинистых пород различного возраста и степени литификации закономерно изменяется в ходе литогенеза. Показателем этого служит заметное увеличение нерастворимых фракций гуминовых кислот, что связано с химическим преобразованием органического вещества, приводящим к увеличению содержания в структуре гуминовых кислот ароматических атомных групп и уменьшению количества боковых радикалов и связанных с ними функциональных групп. Постепенная карбонатизация гуминовых кислот ведет к упрощению строения их молекул, что лежит в основе процесса углеобразования (Бочарова, 1970). Это способствует постепенному уменьшению физико-химической активности глины (снижению гидрофильности, обменной способности, пластичности) и упрочнению структурных связей.

**Органо-минеральные комплексы.** В процессе разложения часть органического вещества приобретает молекулярно-дисперсное состояние и переходит в водный раствор. В минерализованных растворах оно взаимодействует с катионами сильных оснований ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) с образованием металло-органических ионов (гуматов). В этих реакциях могут участвовать как карбоксильные, так и фенольные группы по схеме



Минеральные частицы, особенно глинистых минералов, обладающие высокой адсорбционной способностью, могут сорбировать гуматы на своей поверхности с образованием *органо-минеральных комплексов*. Положительно заряженные металло-органические ионы сорбируются на отрицательно заряженных поверхностях глинистых минералов. Поэтому в щелочной среде их сорбция идет по всей поверхности глинистых частиц.

В слабоминерализованных средах в присутствии органических соединений кислого типа характер сорбции органических соединений изменяется. Образование органо-минеральных комплексов в этих условиях возможно только на базальных поверхностях глинистых минералов, поскольку боковые сколы в кислой среде несут положительный заряд, обусловленный разрывом связей  $\text{O} - \text{Al} - \text{OH}$ .

При образовании комплексов как поверхность частиц, так и адсорбированные органические молекулы испытывают заметную модификацию, что приводит к появлению специфических поверхностных и других свойств возникающих соединений. Для них характерны повышенные водоудерживающие свойства

тва, ослабление контактных взаимодействий за счет повышения стабилизации частиц и увеличения расстояния между ними и др. В соответствии с этими изменяются прочностные и многие другие свойства глин.

## 1.5. Дисперсный (механический) состав

### 1.5.1. Размерные фракции

В основе анализа дисперсного состава лежит выделение различных фракций частиц по их размеру. В разных областях знаний – литологии, почвоведении, грунтоведении, существуют классификации, различающиеся принципами построения и размерами выделяемых фракций. Так в коллоидной химии на основе физико-химических свойств все дисперсные системы подразделены на грубодисперсные и коллоидные. К первым относят суспензии и порошки с размером частиц 1–0.01 мм, ко вторым – системы с размером частиц 0.01–0.0001 мм.

В литологии принято выделять следующие группы фракций: >1 м – глыбы, 1–0.2 м – валуны, 20–2 см – галька и щебень, 2 см – 2 мм – гравий и щебень, 2–0.05 мм – пески, 0.05–0.005 мм – алеврит, < 0.005 мм – пелит (Рухин, 1969; Япаскурт, 2008).

В грунтоведении сформировался специфический подход к разделению частиц пород по размерам на основе изучения свойств отдельных фракций. На этом принципе В.В.Охотиным в 1933–1940 годах была разработана классификация структурных элементов, которая с теми или иными изменениями до настоящего времени широко применяется на практике, включая нормативные документы по инженерно-геологическим изысканиям (табл. 1.2).

Спорным остается выделение глинистой фракции. Большинство зарубежных и ряд отечественных ученых относят к глинистой фракции частицы размером <0.002 мкм, как это дано в классификации В.В.Охотина. Наряду с этим существует мнение, согласно которому к глинистым следует относить частицы размером <0.001 мкм. Обоснование выделения границы глинистых частиц (<0.001 мм) было дано В.Р.Вильямсом и С.С.Морозовым. Оно основано на том, что частицы такого размера проявляют в растворах броуновское движение, а их наличие в высокодисперсных породах приводит к заметному изменению физических и физико-химических свойств системы. Аналогичного мнения придерживался Е.М.Сергеев (1971, 1983) и ряд других ученых, которые предлагали считать верхней границей глинистой фракции не 0.002, а 0.001 мм. Учитывая отсутствие единого мнения относительно выделения глинистой фракции, в почвоведении принято относить все частицы размером менее 0.01 мм к так называемой «физической глине».

Изучение минерального состава фракции <0.002 мм подтвердило наличие в ней глинистых минералов. Однако наряду с глинистыми в ее составе могут содержаться и тонкодисперсные минералы, представленные оксидами и гидроксидами кремния, алюминия, железа, карбонатами, сульфатами и др.

Пылеватые (алевритовые) частицы, имеющие размер 0.05–0.002 мм, существенно отличаются по минеральному составу от глинистых. В их составе преобладают зерна кварца и других основных силикатов, наиболее устойчивых к выветриванию (слюды, калиевый полевой шпат и др.). Несмотря на то, что мелкопылеватые частицы начинают проявлять связность, специфические фи-



## Классификация фракций (Охотин, 1940)

Структурные элементы		Размер структурных элементов, мм
Группа фракций	Фракции	
Валуны и камни	Крупные	>800
	Средние	800–400
	Мелкие	400–200
Галька и щебень	Крупные	200–100
	Средние	100–60
	Мелкие	60–40
Гравий и дресва	Крупные	40–20
	Средние	20–10
	Мелкие	10–4
	Очень мелкие	4–2
Песок	Грубый	2–1
	Крупный	1–0.5
	Средний	0.5–0.25
	Мелкий	0.25–0.10
	Очень мелкий	0.10–0.05
Пыль	Крупная	0.05–0.01
	Мелкая	0.01–0.002
Глинистые частицы	Грубые	0.002–0.001
	Тонкие	0.001–0.0002
	Коллоидные	<0.0002

зико-химические свойства (пластичность, набухаемость, высокая адсорбционная способность), характерные для глинистых частиц, у них отсутствуют или выражены слабо.

Выделение группы песчаных фракций (2–0.05 мм) основывается на том, что породы, состоящие из таких частиц, являются сыпучими телами, хорошо проницаемыми, капиллярно поднимающими воду и т.д.

### 1.5.2. Гранулометрический и микроагрегатный состав

Количественное соотношение частиц различного размера в глинистых породах характеризуется двумя показателями: гранулометрическим и микроагрегатным составом.

**Гранулометрический состав.** Гранулометрическим составом принято считать результаты количественного определения содержания фракций первичных (не агрегированных и не цементированных) частиц в породе, выраженные в процентах по отношению ко всей массе породы. Гранулометрический состав характеризует максимальную природную дисперсность породы.

Важнейшим этапом процедуры проведения гранулометрического анализа является получение системы, состоящей из первичных по размеру природных образований. При проведении гранулометрического анализа применяются специальные методы подготовки грунта к анализу, описанные в учебных и методических пособиях (Ломтадзе, 1972; Практикум по грунтоведению, 1993). По способам диспергирования все применяющиеся методы можно подразделить на три категории: механические, физико-химические и комбинированные. Первые основаны на механическом растирании образца, находящегося в виде пасты, а также его взбалтывании или кипячении в суспензии. Вторые – на введении в обменный комплекс исследуемой пробы частиц одновалентных катионов, вследствие чего диффузный слой частиц увеличивается, ослабляются их взаимодействия и микроагрегаты разрушаются. Наиболее же часто применяют комбинированные методы, включающие механическое воздействие (растирание, взбалтывание, кипячение) в присутствии поверхностно-активного вещества – диспергатора.

При подготовке к гранулометрическому анализу глинистых грунтов широко используются методы П.А.Земятчинского (кипячение суспензии образца с аммиаком), Н.А.Качинского (обработка образца HCl с последующим насыщением пробы обменным  $\text{Na}^+$ ), П.Ф.Мельникова (растирание грунта в состоянии густого теста с добавлением 4% раствора пиродифосфорнокислого натрия  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), кипячение с добавкой пиродифосфорнокислого натрия и др. Следует отметить, что способы предварительной подготовки образцов существенно влияют на конечные результаты анализов, зачастую они существенно различаются или плохо сопоставимы. Это связано не только с различным механизмом диспергирования образцов, но и с тем, что сама процедура диспергирования (время растирания или кипячения, силовое воздействие при растирании, состав и количество добавляемого диспергатора и т.д.) строго не регламентирована, а самое главное – разработана без учета степени литификации породы. С ростом последней полное диспергирование глинистой породы становится затруднительным, а поэтому и точность гранулометрического анализа снижается.

Большую проблему создает наличие в породе растворимых солей и органики. В первом случае чрезмерная обработка засоленного грунта в жидкой среде может привести к частичному растворению солей. Кроме того, высокая концентрация солей в поровом растворе снижает эффективность физико-химической диспергации. Присутствие большого количества органических веществ также затрудняет получение ожидаемых результатов из-за их сложного поведения в различных физико-химических условиях.

Пробы глинистых грунтов, подготовленные к анализу, в дальнейшем анализируются различными методами с целью определения содержания размерных фракций. Все применяющиеся для этого методы можно разделить на прямые и косвенные. Среди первых наиболее часто используют мокрое рассеивание на ситах, а среди вторых – комплекс методов, основанных на разделении частиц по скорости осаждения в воде: метод отмучивания, метод пипетки, ареометрический метод и др. Последний метод базируется на измерении плотности суспензии, функционально связанной со скоростью осаждения частиц. Для неоднородных глинистых систем, прежде всего элювиального, делювиального и ледникового генезиса, применяется комбинированный метод: песчаные и более крупные фракции отделяются рассеиванием, а оставшиеся более мелкие фракции анализируются с применением косвенных методов.

В основу всех косвенных методов определения скорости осаждения частиц в водной среде берется известная формула Стокса

$$v = \frac{2}{9} \cdot g \cdot r^2 \frac{\gamma_s - \gamma_w}{\eta}, \quad (1.1)$$

где  $v$  – скорость падения частиц воде, м/с;  $g$  – ускорение свободного падения, м/с<sup>2</sup>;  $r$  – радиус частицы, м;  $\gamma_s$  – плотность частиц, г/см<sup>3</sup>;  $\gamma_w$  – плотность воды, г/см<sup>3</sup>;  $\eta$  – динамическая вязкость воды, Па·с.

Применение формулы Стокса для оценки скорости падения глинистых частиц имеет ряд существенных ограничений.

1. Формула применима для оценки скорости падения частиц с размерами в пределах от 0.05 до 0.001 мм. Ограничение по верхней границе связано с появлением турбулентности при опускании крупных частиц в жидкой среде. Нижняя граница обусловлена возникновением у тонкодисперсных частиц броуновского движения.

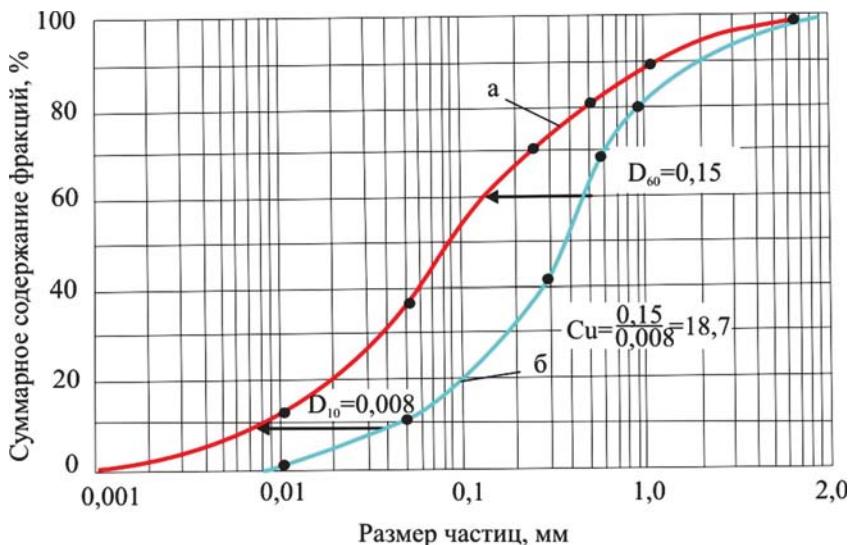
2. Расчет скорости падения частиц по формуле Стокса справедлив для частиц сферической формы. Глинистые же частицы, как известно, имеют пластинчатую, листоватую или трубчатую форму. В связи с этим возникает вопрос, во-первых, как найти эффективный размер глинистой частицы, соответствующий определенному радиусу сферической частицы, а во-вторых – как сопоставить скорости падения частиц анизометричной формы и сферической.

3. Глинистые породы – гетерогенные системы, даже в составе одной фракции содержатся различные минералы, различающиеся по своей плотности. Например, глинистые минералы с разбухающей кристаллической решеткой в водной среде могут иметь плотность, не превышающую 2.0 г/см<sup>3</sup> (см. главу 3), тогда как средняя плотность неглинистых минералов составляет 2.65–2.75 г/см<sup>3</sup>. Поскольку скорость падения частиц зависит от их плотности, очевидно, что частицы разных минералов одного размера будут падать с различной скоростью.

4. Наконец, скорость падения зависит от вязкости воды, которая определяется температурой: с ростом температуры, например, с 10 до 30 °С вязкость воды снижается почти на 40% (с 0.001308 до 0.0008007 Па·с). Следовательно, температура проведения гранулометрического анализа должна быть строго стандартизована.

Перечисленные ограничения с учетом сделанных ранее замечаний относительно методов подготовки грунта к анализу имеют принципиальное значение и ставят под сомнение точность и целесообразность проведения гранулометрического анализа глинистых образований, основанного на предложенной Стоксом формуле. Попытки ряда исследователей внести уточняющие поправки в формулу не решили эту проблему. Однако несмотря на сказанное, до сих пор на практике продолжают применять методы гранулометрического анализа, основанные на формуле Стокса.

Результаты гранулометрического анализа выражают в виде интегрального полулогарифмического графика (рис. 1.26), по которому можно судить о содержании отдельных фракций, а также *степени однородности породы*. Последняя характеризуется крутизной наклона графика: пологий наклон свидетельствует о плохой сортировке слагающих элементов грунта, а крутой – наоборот, о высокой однородности отложений. Количественно степень однородности породы оценивается коэффициентом неоднородности  $C_u = D_{60}/D_{10}$ , где  $D_{60}$  и  $D_{10}$  – диа-



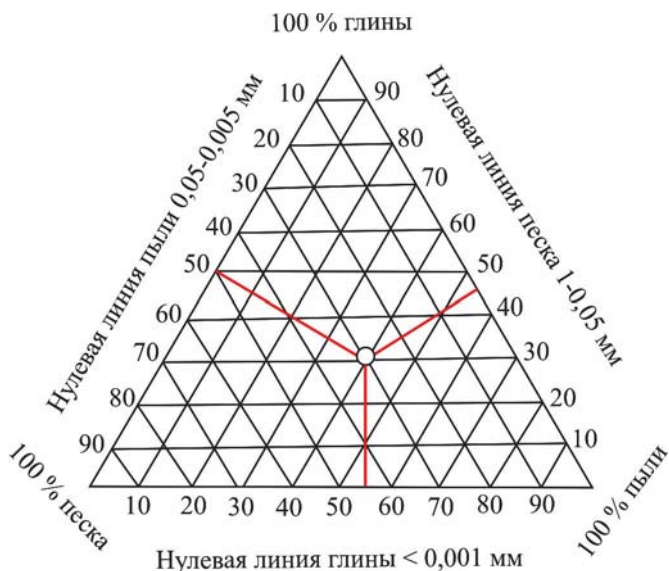
**Рис. 1.26.** Интегральные полулогарифмические графики гранулометрического (а) и микроагрегатного (б) анализов состава глины.

метры частиц, меньше которых в породе содержится соответственно 60 и 10% частиц по массе. Диаметр  $D_{10}$  получил название действующего, а  $D_{60}$  – контролирующего. С увеличением неоднородности величина  $C_u$  возрастает, при  $C_u > 5$  глина считается неоднородной.

Другой способ представления результатов гранулометрического анализа – отображение его на треугольной диаграмме Ферре (рис. 1.27). Способ основан на том, что в равностороннем треугольнике сумма перпендикуляров, опущенных из любой точки, расположенной внутри треугольника, – величина постоянная и равная высоте треугольника. Поэтому если разделить стороны треугольника на 100 равных частей, то с помощью одной точки можно отобразить состав пробы, состоящей из трех фракций. Применительно к гранулометрическому анализу можно показать содержание песчаной, пылеватой и глинистой фракций. Этот метод особенно удобен при массовых анализах, поскольку вместо обширных таблиц, он позволяет на одном треугольнике отобразить состав большого количества проб, что одновременно повышает наглядность оценки степени однородности изучаемых грунтов. При содержании в породе более трех фракций метод становится неприменимым.

**Микроагрегатный состав.** Микроагрегатный состав оценивается по количественному содержанию фракций всех видов структурных элементов, существующих в анализируемой породе (первичных частиц, образованных ими агрегатов и цементированных частиц), выраженному в процентах по отношению к массе всего образца породы. Основное методическое требование при проведении микроагрегатного анализа – сохранение природной дисперсности породы.

Для определения микроагрегатного состава глинистых пород применяется щадящий режим подготовки пробы к анализу, не разрушающий агрегаты и сrostки, образовавшиеся в ходе литогенеза за счет молекулярных, ионно-элек-



**Рис. 1.27.** Отображение гранулометрического состава глин на треугольнике Ферре. Точка в треугольнике соответствует содержанию 30% глинистых частиц, 30% – песчаных и 40% пылеватых.

тростатических и химических связей. Чаще всего используют замачивание образца и его встряхивание для образования суспензии (метод Н.А.Качинского) (Лабораторные работы ..., 2008). После этого проводится анализ полученных данных с использованием тех же методов, которые применяются при изучении гранулометрического состава. Микроагрегатный состав отличается от гранулометрического бóльшим содержанием более грубых фракций. Поэтому его интегральная полулогарифмическая кривая всегда располагается ниже кривой, отображающей гранулометрический состав (см. рис. 1.26, кривая б).

Микроагрегатный состав глин зависит от степени их литификации и физико-химических условий, вызывающих агрегацию элементарных частиц. Поэтому результаты микроагрегатного анализа не отражают дисперсность первичного осадка и не могут служить в качестве классификационного показателя при характеристике различных генетических типов глинистых осадков. Исходя из этого И.М.Горькова (1966) предложила использовать их для оценки *коэффициента агрегированности глины*. Величина коэффициента находится по отношению содержания в породе частиц размером  $<0.005$  и  $<0.001$  мм по данным гранулометрического ( $C_T$ ) и микроагрегатного ( $C_M$ ) анализов:  $C_T/C_M$ . Получаемые значения отражают степень агрегированности глинистых частиц. При отсутствии агрегированности получаемые значения близки к единице. По мере увеличения агрегированности их величина растёт.

### 1.5.3. Удельная поверхность

С дисперсностью тесно связана еще одна важная характеристика глинистых систем – удельная поверхность – площадь поверхности раздела минерал–вода

и минерал–воздух, где развиваются различные процессы, определяющие поведение глинистых пород.

*Удельная поверхность* характеризует общую величину поверхности системы (S), отнесенную к ее массе (m) или объему (v). В первом случае получается значение удельной поверхности единицы массы грунта ( $S_m$ , м<sup>2</sup>/г), а во втором – *объемной удельной поверхности* ( $S_v$ , м<sup>-1</sup>) – значение суммарной площади поверхности единицы объема породы.

Величина удельной поверхности быстро возрастает с ростом дисперсности. Так, например, кубик кристалла с ребром в 1 см имеет объемную удельную поверхность  $S_v = 6 \text{ см}^{-1}$ , а объемная удельная поверхность этого же кристалла, разделенного на микрокубики эквивалентными по размеру коллоидной частице ( $10^{-7}$  см), достигает  $S_v = 6 \cdot 10^7 \text{ см}^{-1}$ . Помимо размера частиц на величины  $S_m$  и  $S_v$  влияют их форма, степень окатанности, наличие на поверхности структурных уступов и других неровностей. В зависимости от этих факторов величина удельной поверхности дисперсных пород может колебаться у песков от 0.001 до 0.1 м<sup>2</sup>/г, супесей и суглинков – 0.1–10 м<sup>2</sup>/г, глин 10–100 м<sup>2</sup>/г. Удельная поверхность чистых бентонитовых глин достигает 850 м<sup>2</sup>/г.

## 1.6. Классификация

Из-за большого разнообразия состава и свойств глин возникает потребность их классифицирования, т.е. разделения на отдельные виды, в пределах которых объединяются разновидности глинистых пород близкие по своему составу и свойствам. Классификация нужна для присвоения породе литологического названия, необходимого при построении геологических разрезов, колонок и карт, а также прогнозной оценки свойств. С этой целью, как у нас в стране, так и за рубежом специалистами различных направлений – литологами, почвоведомы, грунтоведами, химиками–технологами, разработано большое количество классификаций. По принципу построения имеющиеся классификации глин можно подразделить на три группы, основанные: а) на данных гранулометрического анализа, б) на изучении физико-химической активности глин при взаимодействии с водой, в) на комплексном применении данных гранулометрического анализа и изучении физико-химической активности глин. Ниже будут рассмотрены классификации, относящиеся к этим группам и применяющиеся в грунтоведении и механике грунтов.

### 1.6.1. Классификации по гранулометрическому составу

Во многих известных в настоящее время классификациях глин используются результаты изучения их гранулометрического состава. В грунтоведении и инженерной практике большое распространение получила классификация, разработанная В.В.Охотиным еще в 30-е годы прошлого столетия (табл. 1.3).

Данная классификация была разработана применительно к анализу с подготовкой грунта по методу П.А.Землячинского – кипячение пробы грунта с аммиаком. В классификации используются термины «супесь» и «суглинок», применяющиеся для четвертичных пород. Поэтому считается, что классификация В.В.Охотина предназначена для глинистых отложений четвертичного возраста. Для коренных глинистых пород В.Д.Ломтадзе (1984) предложил другую классификацию. Она отличается от классификации В.В.Охотина тем, что



Таблица 1.3

## Классификация глинистых пород по гранулометрическому составу (Охотин, 1940)

Грунт	Содержание частиц (размер в мм), %			
	глинистых, <0.002	пылеватых, 0.002–0.05	песчаных, 0.05–2	гравийных, >2
Глина тяжелая	>60	не регламентируется		Менее 10
Глина	30–60	–	больше, чем пылеватых	
Глина пылеватая	30–60	больше, чем песчаных	–	
Суглинок тяжелый	20–30	–	больше, чем пылеватых	
Суглинок тяжелый пылеватый	20–30	больше, чем песчаных	–	
Суглинок средний	15–20	–	больше, чем пылеватых	
Суглинок средний пылеватый	15–20	больше, чем песчаных	–	
Суглинок легкий	10–15	–	больше, чем пылеватых	
Суглинок легкий пылеватый	10–15	больше, чем песчаных	–	
Супесь тяжелая	6–10	–	больше, чем пылеватых	
Супесь тяжелая пылеватая	6–10	больше, чем песчаных	–	
Супесь легкая	3–6	–	больше, чем пылеватых	
Супесь легкая пылеватая	3–6	больше, чем песчаных	–	
Песок	<3	–	больше, чем пылеватых	

название «супесь» в ней не употребляется, а вместо терминов суглинков легкий (пылеватый), средний (пылеватый) и тяжелый (пылеватый) соответственно используются понятия: глина сильно песчаная (пылеватая), глина песчаная (пылеватая) и глина песчанистая (пылеватая) (табл. 1.4). При этом вместо обозначения «пылеватая(ый)» допускается использовать «алевроитовая(ый)».

Общий недостаток рассмотренных классификаций – они не учитывают содержание крупнообломочных фракций. В классификации В.В.Охотина указывается только, что их должно быть менее 10%. В то же время грунты ледникового, делювиального, пролювиального и других генетических типов, оставаясь глинистыми, могут содержать крупнообломочные компоненты в количестве более 10%.

Классификация глинистых пород на основе результатов гранулометрического анализа вызывает много нареканий, обусловленных отношением к досто-



Таблица 1.4

**Классификация коренных (литифицированных) глинистых пород по гранулометрическому составу (Ломтадзе, 1984)**

Породы	Содержание фракций (размер в мм), %		
	глинистых <0.002	пылеватых 0.002–0.05	песчаных 0.05–2.0
Глина тяжелая	>60	–	больше, чем пылеватых
Глина тяжелая пылеватая (алевроитовая)	>60	больше, чем песчаных	–
Глина	30–60	–	больше, чем пылеватых
Глина пылеватая (алевроитовая)	30–60	больше, чем песчаных	–
Глина песчанистая	20–30	–	больше, чем пылеватых
Глина песчанистая пылеватая (алевроитовая)	20–30	больше, чем песчаных	–
Глина песчаная	15–20	–	больше, чем пылеватых
Глина песчаная пылеватая (алевроитовая)	15–20	больше, чем песчаных	–
Глина сильно песчаная	10–15	–	больше, чем пылеватых
Глина сильно песчаная пылеватая (алевроитовая)	10–15	больше, чем песчаных	–

верности получаемых данных, особенно глинистой фракции. Основные сомнения связаны со следующими фактами.

1. Фракцию с размером частиц < 0.002 (0.001) мм нельзя считать чисто глинистой, так как в ее состав помимо глинистых минералов могут входить тонкодисперсные разности неглинистых минералов (кварца, гидроксидов металлов, карбонатов и др.). Сопоставление данных рентгеновского и гранулометрического анализов, выполненных более чем на 250 образцах глин, показало отсутствие корреляционной связи между количеством частиц < 0.002 мм и содержанием глинистых минералов (Шлыков, 2006). Поэтому присутствие в породе частиц <0.002 или <0.001 мм не является достоверным доказательством ее «глинистости».

2. Как уже говорилось, различная подготовка глинистых грунтов к анализу, к тому же без учета степени их литификации, приводит к получению неадекватных результатов, не позволяющих судить о реальном гранулометрическом составе породы. По мере старения, уплотнения и возможной частичной цементации увеличивается прочность микроагрегатов, что затрудняет их разрушение в процессе подготовки к анализу. В зависимости от этого, у пород даже близкого состава, но разной степени литификации, результаты гранулометрического анализа будут отличаться.

3. Принципиальное значение имеет неприменимость формулы Стокса для расчета скорости осаждения глинистых частиц в воде. Учет плотности и фор-

мы глинистых частиц, температуры воды и других факторов весьма сложен, поэтому возможность определения реального размера глинистых частиц по скорости их осаждения весьма сомнительна.

Изложенное выше свидетельствует о том, что получаемая информация о гранулометрическом составе глин недостоверна. Особенно это очевидно по отношению к литифицированным глинам. Если учесть большую трудоемкость гранулометрического анализа, то классифицирование глин на его основе следует отнести к неэффективным процедурам.

### ***1.6.2. Классификации по показателям пластичности***

В инженерной практике широко распространена классификация, основанная на изучении активности взаимодействия глин с водой. Используется один из важнейших признаков глинистых пород – изменение активности и деформируемости (пластичности) при увлажнении в зависимости от содержания глинистых минералов.

Исходными показателями пластичности служат влажности нижнего и верхнего пределов пластичности (пределы Аттерберга), обычно называемые соответственно *влажностью предела пластичности* ( $W_p$ ) и *влажностью предела текучести* ( $W_L$ ). Разность величин этих показателей характеризует *число пластичности* ( $I_p = W_L - W_p$ ) – интегральный индикатор удельной поверхности системы и активности ее элементов. Большинство дисперсных систем, состоящих из неглинистых частиц, пластичностью не обладают. Например, у образцов, образованных частицами кварца и полевого шпата с размерами  $<0.002$  мм, при их увлажнении, пластичность полностью отсутствует. В то же время все породы, содержащие глинистые минералы, обладают пластичностью, величина которой зависит от кристаллохимического строения, совершенства кристаллических решеток и состава обменных катионов глинистых минералов. Так число пластичности каолиновых глин изменяется в пределах 8–30%, гидрослюдистых 33–50%, смектитовых 60–180%.

Среди показателей пластичности наиболее чувствителен к минеральному составу глин предел текучести. Величина  $W_L$  для каолиновых глин составляет 45–56%, гидрослюдистых 65–90%, смектитовых 120–260%.

Для сравнительной оценки активности глинистых минералов используется показатель, предложенный А.В.Скемптоном:  $A = I_p/M_c$ , где  $M_c$  – процентное содержание глинистой фракции ( $<0.002$  мкм). По величине активности различные глинистые минералы располагаются в следующей последовательности (табл. 1.5).

Величина числа пластичности используется для классификации глинистых грунтов, разработанной эмпирическим путем (табл. 1.6). С ее помощью ведется оценка глинистости по суммарной физико-химической активности минералов, содержащихся в породе. Несмотря на косвенный характер, классификация глин по числу пластичности позволяет во многих случаях значительно эффективнее прогнозировать свойства глинистых пород по сравнению с их классификацией по гранулометрическому составу. Об этом свидетельствует тот факт, что корреляция свойств глин с числом пластичности более тесная, чем с содержанием частиц глинистой фракции.

Помимо классификационных целей, показатели пластичности применяются для оценки *показателя текучести глин* на основе следующего расчета:

Таблица 1.5

**Активность различных глинистых минералов**

Минерал	Активность
Смектиты	1–7
Иллит	0.5–1
Каолинит	0.5
Галлуазит (2H <sub>2</sub> O)	0.5
Галлуазит (4H <sub>2</sub> O)	0.1
Аттапульгит	0.5–1.2

Таблица 1.6

**Классификация глинистых грунтов по числу пластичности**

Наименование видов глинистых грунтов	Число пластичности
Супесь	1–7
Суглинок	7–17
Глина	>17

$$I_L = (W_e - W_p)/(W_L - W_p) = (W_e - W_p)/I_p, \quad (1.3)$$

где  $W_e$  – естественная влажность.

По величине показателя текучести ( $I_L$ ) выделяют несколько состояний глинистых пород (табл. 1.7).

По состоянию глин можно ориентировочно установить степень их литификации, поскольку с уплотнением и упрочнением глин снижается их естественная влажность в водонасыщенном состоянии ( $W_e$ ): в нелитифицированных глинистых образованиях (илах)  $W_e \gg W_L$ , а в плотных частично сцементированных породах  $W_e < W_p$ . Поэтому как илы, так и уплотненные глинистые породы не проявляют пластичности. Первые из-за высокой влажности и склонности к текучести, а вторые из-за высокой прочности структурных связей, ограничивающих подвижность структуры.

**1.6.3. Комбинированные классификации**

При изучении глинистых пород с целью их классификации часто приходится определять содержание структурных элементов в широком размерном диапазоне: от грубообломочных до тонких (пылеватой и глинистой) групп фракций. Прямой ситовой метод определения содержания грубых (песчаных и более крупных) фракций дает достаточно достоверные результаты. Значительно сложнее проводить идентификацию тонкодисперсных фракций из-за трудоемкости анализа и низкой достоверности данных, получаемых на основе определения скорости осаждения пылеватых и глинистых частиц в воде.

С учетом последнего для подразделения грунтов в строительных и других целях стали применять комбинированные классификации, когда активность

Таблица 1.7

**Определение состояния (консистенции) глинистых пород по показателю текучести**

Порода	Состояние	Показатель текучести
Супеси	Твердые	$I_L < 0$
	Пластичные	$0 \leq I_L \leq 1$
	Текучие	$I_L > 1$
Суглинки и глины	Твердые	$I_L < 0$
	Полутвердые	$0 \leq I_L \leq 0.25$
	Тугопластичные	$0.25 < I_L \leq 0.50$
	Мягкопластичные	$0.50 < I_L \leq 0.75$
	Текучепластичные	$0.75 < I_L \leq 1$
	Текучие	$I_L > 1$

грунтов, зависящую от содержания тонкодисперсных фракций, находят по показателям пластичности, а классифицирование грубодисперсных фракций осуществляется на основании ситового анализа. Таким образом, из процедуры классифицирования глинистых пород исключается недостоверный анализ пылеватых и глинистых фракций на основе седиментации частиц в водной среде. Важно, что такой подход дает возможность учитывать содержание в тонкодисперсных грунтах грубых (гравийных и грубообломочных) фракций. Особенно это актуально при классификации моренных, делювиальных, пролювиальных и других генетических типов глинистых пород. Кроме того, анализ показателей пластичности позволяет судить о состоянии (пластичности/текучести) тонкодисперсной части грунта и получить дополнительные характеристики для выделения разновидностей пылевато-глинистых грунтов.

Сказанное хорошо иллюстрируется на примере сводной классификации глинистых грунтов, составленной на основе частных классификаций, принятых в отечественных нормативных документах и основанных на данных гранулометрического анализа крупнообломочных и песчаных фракций, и показателей пластичности глинистых грунтов. С использованием данных по числу пластичности, содержанию песчаной фракции и частиц  $> 2$  мм среди тонкодисперсных грунтов можно выделить 82 разновидности, а с учетом их состояния (показателя текучести) – 383 разновидности (табл. 1.8).

Аналогичным образом строятся многие зарубежные классификации глинисто-пылеватых грунтов. Так в американском стандарте ASTM D 2487 используется ситовый анализ и грохочение для определения содержания крупнообломочных ( $>63$  мм) и крупнозернистых (0.075–4.75 мм) фракций, а показатели пластичности – для классификации тонкодисперсной (пылеватой и глинистой) компоненты грунта. При этом минеральные глинистые грунты по величине предела текучести подразделяются на две группы: грунты, имеющие предел текучести (LL) меньше 50 и больше 50. К первым относятся тощие глины (CL) и пылеватые грунты (ML), а ко вторым – жирные глины (CH) и глинистая пыль (MH). С учетом данных гранулометрического анализа и определения показателей пластичности производится классификация тонкодисперсных грунтов

Таблица 1.8

**Классификация глинистых грунтов по показателям пластичности и гранулометрического состава**

Разновидности, выделяемые по различным показателям			
Число пластичности $I_p$	Содержание частиц 2–0.05 мм, в % по массе	Содержание частиц >2 мм, в % по массе	Показатель текучести, $I_L$
<b>Супесь</b> от 1 до $\leq 7$	Песчанистая $\geq 50$  Пылеватая $< 50$	С галькой (щебнем), гравием (дресвой) или ракушкой от $\geq 15$ до 25 вкл.  Галечниковая (щебнистая), гравелистая (дресвяная) или ракушечниковая от $> 25$ до 50	Твердая $< 0$  Пластичная от 0 до $\leq 1$  Текучая $> 1$
<b>Суглинок</b>  Легкий от $> 7$ до $\leq 12$  тяжёлый от $> 12$ до $\leq 17$	Песчанистый $\geq 40$  Пылеватый $< 40$	С галькой (щебнем), гравием (дресвой) или ракушкой от $\geq 15$ до 25 вкл.  Галечниковый (щебнистый) гравелистый (дресвяный) или ракушечниковый от $> 25$ до 50	Твердый $< 0$  Полутвердый от 0 до $\leq 0.25$  Тугопластичный от $> 0.25$ до $\leq 0.5$
<b>Глина</b>  Легкая от $> 17$ до $\leq 27$  Тяжелая $> 27$	Песчанистая $\geq 40$  Пылеватая $< 40$  Не регламентируется	С галькой (щебнем), гравием (дресвой) или ракушкой от $\geq 15$ до 25 вкл.  Галечниковая (щебнистая), гравелистая (дресвяная) или ракушечниковая от $> 25$ до 50  Не регламентируется	Мягкопластичная от $> 0.5$ до $\leq 0.75$  Текучепластичная от $> 0.75$ до $\leq 1.00$  Текучая $> 1$

вплоть до выделения разновидностей. Всего для первой группы грунтов ( $LL < 50$ ) выделяется 15 разновидностей, а для второй ( $LL > 50$ ) – 14.

### 1.7. Практическое использование глин

Глинистые породы давно используются людьми в практических целях, и имеется много примеров того, что уже с доисторических времен из глины де-



лали кирпичи, различную посуду, мелкие украшения, печати и другие изделия. В Британском музее в Лондоне хранятся кирпичи из развалин Вавилона, на которых находят множество печатей с египетскими, ассирийскими и финикийскими надписями.

В настоящее время глина – важнейшее сырье для разных отраслей промышленности. Многие сорта глины издавна служат предметом международной торговли. Общая стоимость добываемых промышленных глин выше общей стоимости таких металлов как золото, серебро, ртуть, свинец.

Промышленное использование глин и глинистых минералов зависит от их физических и химических свойств, включая цвет и яркость окраски, размер и форму частиц, поверхностный заряд, удельную поверхность, вязкость, пластичность и другие свойства, являющиеся специфическими для различных технологий.

Подробное описание применения глин в различных отраслях промышленности дается в фундаментальной монографии Р.Грима (Грим, 1967). Он отмечает, что уже к середине XX века глины и глинистые минералы использовались при производстве керамики, строительных материалов (кирпича, цемента, керамзита и др.), в бумажной и резиновой промышленности в качестве наполнителей. Глины широко применяются в литейном производстве при изготовлении формовочных смесей, при производстве красок и полимерных материалов. Сметитовые глины, обладающие высокой сорбционной способностью, широко используются в технологических процессах по очистке, отбеливанию и переработке различных органических веществ, включая нефть, масло, вино и др. Бентонитовые глины давно употреблялись как моющее средство. Кроме того они находят широкое применение в медицине, фармацевтике и производстве косметики. Особое значение отводится глинам, содержащим смектит, как непроницаемым сорбирующим средам, при создании в горных породах хранилищ высокотоксичных химических и радиоактивных веществ и радиоактивных отходов (Pusch, 1994).

Чрезвычайно высока роль глинистых пород при поиске и добыче углеводородного сырья. Наличие в глинистых покрышках определенных ассоциаций глинистых минералов является важным диагностическим признаком класса покрышки, во многом определяющим запасы нефтяных и газовых месторождений. Например, присутствие минералов преимущественно смектитовой группы или смектит-смешанослойной ассоциации указывает на высокий (I-II) класс глинистых покрышек. А наличие в минеральном составе преимущественно каолинит-иллит-хлоритовой или каолинит-хлорит-иллитовой ассоциации указывает на весьма низкие классы глинистых покрышек – VI и VII классов соответственно (Осипов, Соколов, Еремеев, 2001).

Другой пример применения глинистых минералов в нефтяной промышленности – приготовление буровых растворов, необходимых для удаления из скважин выбуриваемого шлама. Основные требования, предъявляемые к буровым растворам, – их тиксотропность, повышенная плотность, вязкость, устойчивость к коагуляции при высоких концентрациях солей. Для обеспечения этих свойств наиболее подходят бентонитовые глины, содержащие большое количество монтмориллонита. Присутствие бентонита в суспензии придает ей большую вязкость и тиксотропию, а осаждение на стенках буровой скважины листообразных ультрамикрoагрегатов монтмориллонита способствует образованию тонкой водонепроницаемой глинистой корочки, упрочняющей ствол скважины. В случае

повышенной концентрации солей в жидкости, применяемой для приготовления буровых растворов, целесообразно использовать палыгорскит и сепиолит, частицы которых имеют игольчатую и лентообразную форму.

В настоящее время, по мере развития нанотехнологий, глины находят все более широкое применение, как природные наноматериалы, содержащие большое количество наночастиц глинистых минералов, т. е. частиц, один из линейных размеров которых не превышает 100 нм (Соколов и др., 2008).

Типичный пример использования наночастиц глинистых минералов – создание новых полимерных нанокомпозитных материалов (Fisher, 2003). Наиболее часто с этой целью используют высокодисперсные глинистые минералы группы смектита – такие, как монтмориллонит и гекторит, обладающие высокой адсорбционной способностью, емкостью катионного обмена и удельной поверхностью. Добавка наночастиц этих минералов повышает механическую и термомеханическую прочность, износостойкость и долговечность полимерных нанокомпозитов (Ray, Okamoto, 2003; Murray, 2000; Chowdhury, Hosour, Jeelani, 2006).

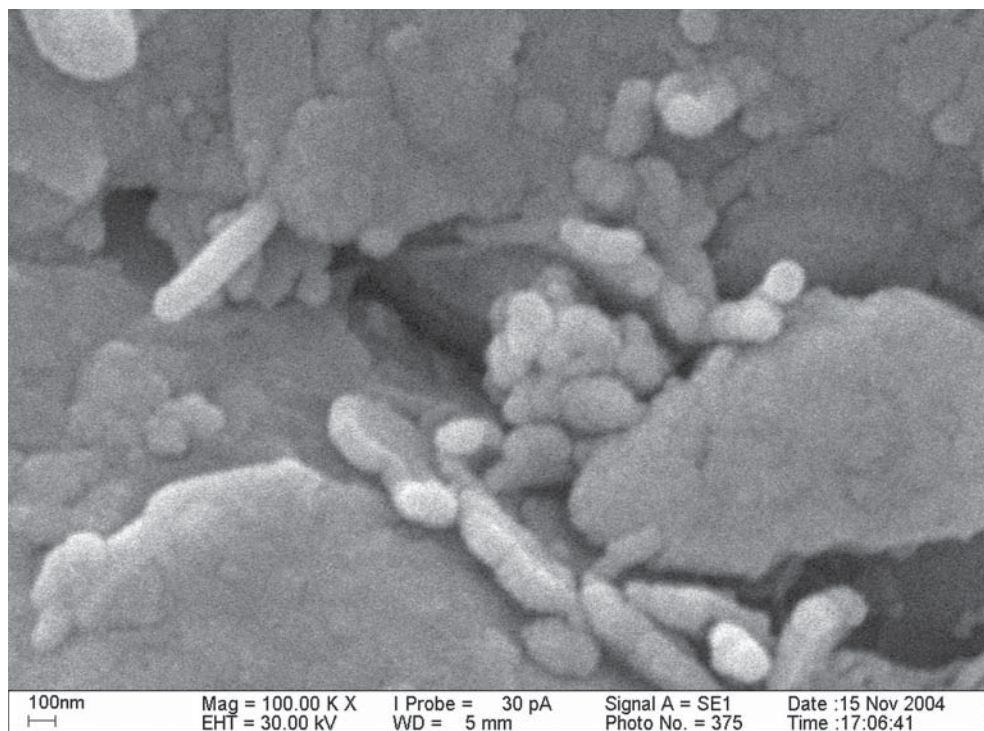
Добавка 2.3 % по весу галлуазитовых трубчатых частиц (нанотрубок) в эпоксидную смолу увеличивает ударную прочность такого нанокомпозита в 4 раза и существенно повышает прочность на изгиб и термостойкость (Ye, Chen, Wu et al. 2007). Прочность на разрыв полимерных нанокомпозитов существенно повышается при добавке листовидных наночастиц палыгорскита (Xue et al., 2006).

Наноматериалы, содержащие наночастицы глинистых минералов, модифицированные различными катионами или активированные кислотами, начинают использоваться в качестве носителей катализаторов и как своеобразные нанореакторы при синтезе активных компонентов внутри пор (Murray, 2000; Финевич и др., 2007).

Присутствие наночастиц глинистых минералов в глинистых грунтах влияет на их прочностные свойства. В.Н.Соколовым и М.С.Черновым было установлено, что прочность на одноосное сжатие, угол внутреннего трения, сцепление и модуль общей компрессионной деформации в моренных глинистых грунтах возрастают с увеличением содержания минеральных наночастиц, представленных в основном смешанослойными минералами типа иллит-смектит или иллит-каолинит (Чернов, 2007; Соколов и др., 2008; Соколов, Чернов, 2009). Как показали наноморфологические исследования, подобное изменение прочностных и деформационных показателей в моренных отложениях объясняется возникновением большого количества дополнительных цементационных контактов из минеральных наночастиц и их ультрамикрoагрегатов, а также ростом общего количества контактов между твердыми структурными элементами (рис. 1.28).

Было также установлено, что осадок наночастиц глинистых минералов ультрадисперсной фракции (<0.1 мкм), выделенной из моренных суглинков, обладает повышенной физико-химической активностью, имеет высокие значения емкости катионного обмена и удельной поверхности.

Полученные данные позволяют говорить о том, что минеральные наночастицы, содержащиеся в больших количествах в глинах, могут использоваться в качестве высокоэффективных сорбентов, а также как дешевый природный материал для создания искусственных защитных экранов против распространения в природных грунтах различных загрязнений.



**Рис. 1.28.** Минеральные наночастицы, формирующие дополнительные цементационные контакты между пылеватыми зёрнами в моренном суглинке.

Особые свойства природных наноматериалов, содержащихся в глинах, также подтверждаются исследованиями В.Н.Соколова и М.С.Чернова (Рычагов, Соколов, Чернов, 2010; Соколов и др., 2011). Ими были получены данные, показывающие, что присутствие в гидротермальных глинах южной Камчатки минеральных наноструктур (рис. 1.24, б), сложенных высокодисперсными наночастицами глинистых минералов преимущественно смектитового состава, может объяснять наличие в этих отложениях специфических геохимических барьеров, оказывающих большое влияние на перераспределение и концентрирование рудных щелочных и редкоземельных элементов.

**ЧАСТЬ II**

**ПРИРОДА ГЛИН**



## Глава 2 ГЛИНИСТЫЕ МИНЕРАЛЫ

### 2.1. Строение и классификация

Глинистые минералы – наиболее активные составляющие глинистых пород, определяющие их важнейшие свойства – такие, как гидрофильность, способность к сорбции и ионному обмену, прочность, водопроницаемость, пластичность, набухаемость и др.

Исследования кристаллических структур глинистых минералов были начаты в тридцатые годы прошлого столетия с открытием рентгеноструктурного метода. Расцвет этих исследований пришелся на 50–80-е годы прошлого столетия. Фундаментальные достижения в области структурной минералогии глинистых минералов связаны с именами Л. Паулинга (L. Pauling), У. Брега (W. Breg), Н.В. Белова, Г. Бриндли (G. Brindley), Б.Б. Звягина, В.А. Франк-Каменского, С. Бейли (S. Bailey), Б. Брауна (B. Brown), В.А. Дрица, Е. Радословича (E. Radoslovich), Р. Грима (R. Grim), Ч. Уивера (Ch. Weaver) и многих других. Выполненные в то время работы стали классическими и сохранили свою научную значимость до сегодняшних дней.

#### 2.1.1. Тетраэдрические и октаэдрические сетки

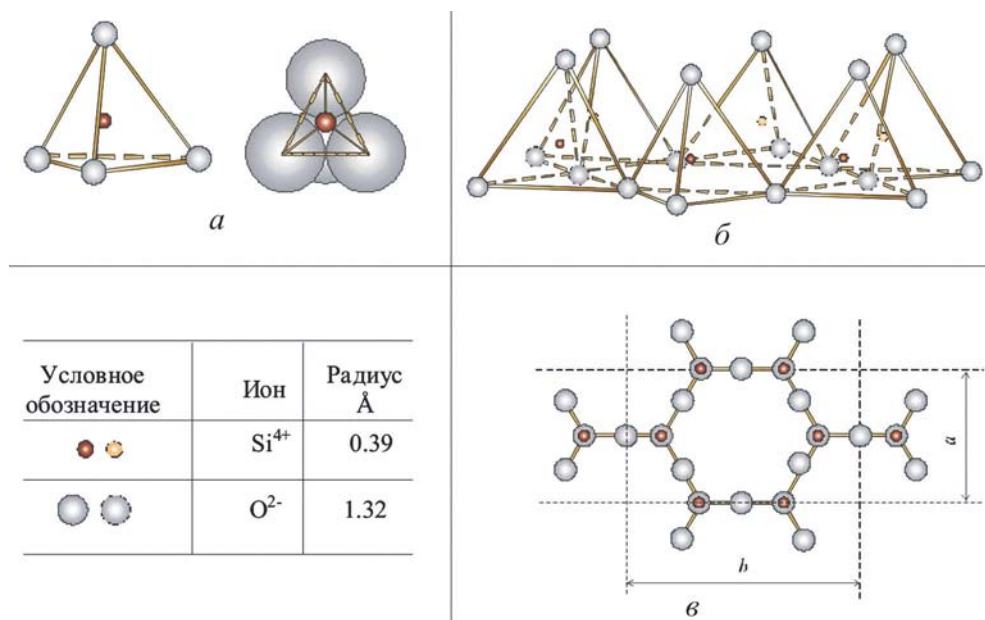
Глинистые минералы относятся к группе слоистых и слоисто-ленточных силикатов. В основе кристаллической структуры глинистых минералов лежат два типа структурных элементов. Первый представляет собой *кремнекислородный тетраэдр*, состоящий из атома кремния (его радиус  $R=0.39 \text{ \AA}$ ) и четырех равноудаленных атомов кислорода ( $R=1.32 \text{ \AA}$ ) (Грим, 1956; Бокий, 1960) (рис. 2.1, а).

Три атома кислорода образуют основание тетраэдра (базальные кислороды), а четвертый является вершиной тетраэдра (апикальный кислород). Расстояние между кислородами О-О в правильном тетраэдре равно  $2.61 \text{ \AA}$ , а расстояние Si-O –  $1.61 \text{ \AA}$ . Пространство, доступное для иона в тетраэдрической координации, имеет размер  $0.55 \text{ \AA}$ .

Отдельные тетраэдры, соединяясь друг с другом, образуют непрерывную трехмерную *тетраэдрическую сетку* (см. рис. 2.1, б), в которой все базальные кислороды располагаются в одной плоскости, а апикальные в другой. Соседние тетраэдры в тетраэдрической сетке соединяются своими основаниями так, что в проекции на плоскость *ab* образуют правильную гексагональную ячейку (см. рис. 2.1, в), размер которой по оси *b* составляет  $9.04 \text{ \AA}$ .

Другой структурный элемент глинистых минералов – *октаэдр*, состоящий из шести атомов кислорода, или гидроксильных групп ( $R=1.32 \text{ \AA}$ ), в центре



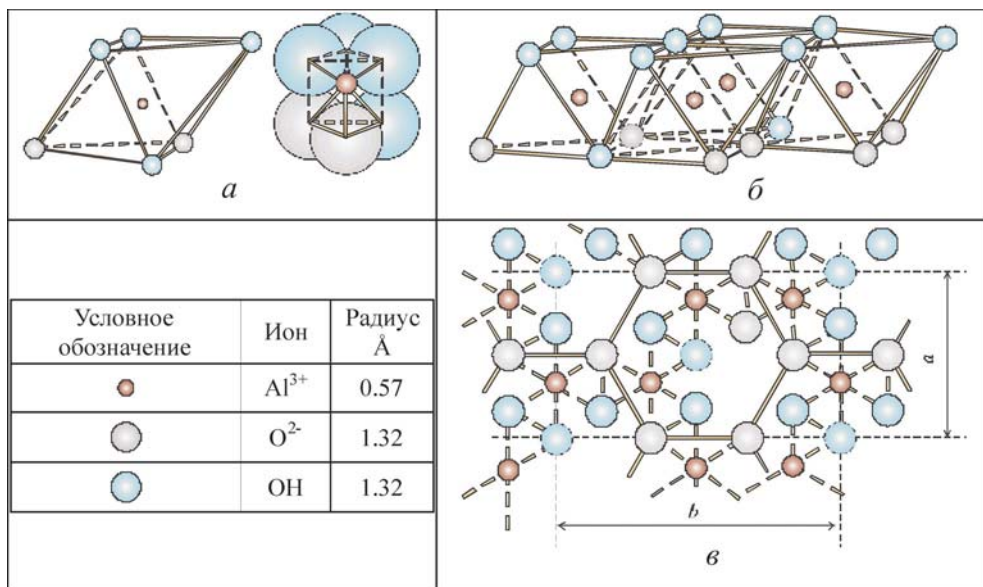


**Рис. 2.1.** Схематическое строение: *a* – отдельного тетраэдра, *б* – тетраэдрической сетки и *в* – проекции тетраэдрической сетки на плоскость *ab*.

которого в октаэдрической координации расположен атом алюминия ( $R=0.57 \text{ \AA}$ ), железа ( $R=0.67 \text{ \AA}$ ) или магния ( $R=0.65 \text{ \AA}$ ) (Грим, 1956; Бокий, 1960) (рис. 2.2, *a*). Атомы кислорода и гидроксидов в октаэдре группируются так, что образуют крышки октаэдров, между которыми находится катион. Расстояние О-О в правильных октаэдрах равно  $2.60 \text{ \AA}$ , а расстояние ОН-ОН равно  $2.94 \text{ \AA}$ ; пространство, доступное для катиона в октаэдрической координации, составляет  $0.61 \text{ \AA}$ .

Отдельные октаэдры, соединяясь, образуют двухмерную октаэдрическую сетку, в которой соседние октаэдры имеют общее ребро, а кислородные (гидроксильные) атомы крышек октаэдров образуют две параллельные плоскости (см. рис. 2.2, *б*). В проекции на плоскость *ab* атомы кислорода крышек октаэдров в октаэдрической сетке также образуют гексагональные кольца со стороны гексагона близкой по размерам к таковой у тетраэдрической сетки (см. рис. 2.2, *в*).

Если в центре октаэдров располагаются трехвалентные атомы  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , то, согласно правилу Паулинга об электронейтральности структуры, они должны заполнять только  $2/3$  всех возможных позиций. Такая октаэдрическая сетка имеет структуру типа гидраргиллита  $\text{Al}_2(\text{OH})_6$  и называется *гиббситовым слоем*. При нахождении в октаэдрах двухвалентных атомов ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  и др.) заполняются обычно все октаэдрические позиции. Октаэдрическая сетка в этом случае имеет структуру аналогичную бруситу  $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$  и называется *бруситовым слоем*. В зависимости от характера заполнения катионных позиций в октаэдрической сетке глинистые минералы подразделяются на *диоктаэдрические* (с октаэдрической сеткой гидраргиллитового типа) и *триоктаэдрические*



**Рис. 2.2.** Схематическое строение: *a* – отдельного октаэдра, *б* – октаэдрической сетки и *в* – проекции октаэдрической сетки на плоскости *ab*.

(с октаэдрической сеткой бруситового типа). Параметр элементарной ячейки гидратурнитита по оси *b* составляет 8.65 Å, а у брусита – 9.36 Å.

### 2.1.2. Структурные слои

Благодаря близости размеров элементарных ячеек тетраэдрические и октаэдрические сетки легко совмещаются друг с другом по оси *c* и образуют единый *структурный слой*. В плоскости общей для октаэдрической и тетраэдрической сеток  $2/3$  атомов связаны как с кремнием тетраэдров, так и с алюминием октаэдров, причем в этих позициях анионы октаэдрических сеток представлены атомами кислорода. Гидроксилы, занимающие оставшуюся треть позиций в плоскости, располагаются так, что находятся прямо под «дыркой» гексагональной ячейки атомов кислорода тетраэдрической сетки.

Структурный слой глинистых минералов может состоять из двух (одной тетраэдрической и одной октаэдрической), трех (двух тетраэдрических и одной октаэдрической), четырех (двух тетраэдрических и двух октаэдрических) сеток.

### 2.1.3. Классификация глинистых минералов

Строение структурного слоя – важнейший классификационный признак глинистых минералов. В зависимости от его строения выделяют несколько типов глинистых минералов: минералы со структурным слоем типа 1:1, 2:1, 2:1:1 (рис. 2.3). Кроме того, в природе широко распространены так называемые смешанослойные минералы, структура которых образуется упорядоченным или неупорядоченным чередованием двух или нескольких типов слоев.


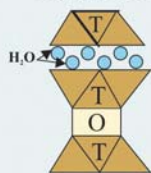

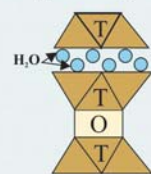
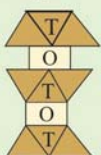
Группа	Тип структуры слоя	Схема структуры и название группы	Минералы
<b>С л о и с т ы е</b>	<b>1 : 1</b>	<b>Каолинита</b> 	<i>Каолинит Диксит Накрит Гидратированный галлуазит Негидратированный галлуазит</i>
	<b>2 : 1</b>	<b>Смектита</b> 	<i>Монтмориллонит Нонтронит Гекторит Сапонит Сауконит</i>
		<b>Гидрослюды</b> 	<i>Гидрослюда Иллит Глауконит</i>
		<b>Вермикулита</b> 	<i>Вермикулит</i>
	<b>2 : 1 : 1</b>	<b>Хлорита</b> 	<i>Хлорит</i>
	<b>Смешано- слойный</b>	<b>Смешано- слойная</b>	<i>С упорядоченным чередованием слоев С неупорядоченным чередованием слоев</i>
Слоисто- ленточные	Слоисто- ленточный	<b>Пальгорскита - сепиолита</b>	<i>Пальгорскит Сепиолит</i>

Рис. 2.3. Классификация глинистых минералов.

В пределах каждого типа глинистых минералов в зависимости от характера взаимодействия структурных слоев между собой и заполнения межслоевого пространства обособляются несколько минеральных групп (см. рис. 2.3): среди минералов типа 1:1 выделяется группа каолинита; среди минералов типа 2:1 – группы смектита, гидрослюды и вермикулита; среди минералов типа 2:1:1 – группа хлорита. Все минералы со смешанным чередованием слоев объединяются в одну минеральную группу смешанослойных, а все минералы со слоисто-ленточной структурой – в группу палыгорскит-сепиолита.

Каждая минеральная группа включает один или несколько минеральных видов (минералов), отличающихся по химическому составу, заполнению октаэдрических позиций и наложению структурных слоев. В табл. 2.1 приведены основные минеральные виды глинистых минералов, встречающиеся в природных условиях, и их структурные характеристики.

## 2.2. Изоморфные замещения

Одна из особенностей глинистых минералов – широкое развитие у них явления изоморфизма. Под *изоморфизмом* понимается замещение в кристаллических решетках минералов одних катионов другими близкими по размеру. При этом тип кристаллической структуры минерала остается прежним, а изменяются только их химический состав и свойства. В настоящее время накоплен достаточно большой экспериментальный материал об изоморфных замещениях в структурах слоистых силикатов (Ross, Hendricks, 1945; Foster, 1954; Белов, Литвинская, 1966; Sawhney, Jackson, 1958; Белянкина и др., 1958; Weaver, 1968; Дриц, Коссовская и др., 1990, 1991).

### 2.2.1. Виды изоморфизма

Существует два вида изоморфизма: *изовалентный* (стехиометрический) и *гетеровалентный* (нестехиометрический). При *изовалентном изоморфизме* в замещениях участвуют катионы одинаковой валентности. Так, например, катионы  $Al^{3+}$  замещаются катионами  $Fe^{3+}$  и  $Cr^{3+}$ ;  $Mg^{2+}$  вытесняется ионами  $Fe^{2+}$  и  $Zn^{2+}$ . При *гетеровалентном изоморфизме* замещение идет катионами иной валентности, обычно более низкой. При этом возможны два варианта: 1) катионы замещаются катионами низшей валентности в таких количествах, что общий заряд слоя остается неизменным, например  $2Al^{3+}$  замещаются  $3Mg^{2+}$  (это обычно сопровождается переходом минерала из диоктаэдрического в триоктаэдрический); 2) сумма зарядов замещаемых и замещенных катионов неодинакова, например, при замещении одного катиона  $Si^{4+}$  одним катионом  $Al^{3+}$  или  $Mg^{2+}$ .

С изоморфизмом в глинистых минералах связан ряд весьма важных особенностей их субмикроструктуры и физико-химических свойств. К их числу относятся:

1. Нестехиометрическое замещение катионов приводит к нарушению электронейтральности кристаллической структуры и появлению у нее избыточного отрицательного заряда. В результате кристаллы глинистых минералов приобретают отрицательный потенциал, величина и распределение которого на поверхности минерала находится в прямой зависимости от типа изоморфных замещений.

Таблица 2.1

## Характеристика основных минеральных видов глинистых минералов

Минеральный вид	Симметрия, параметры ячейки	Угол разворота тетраэдров	Средние межслоевые расстояния, Å		
			Исходный	Насыщенный глице-рином	Прока-ленный при 600 °С
	$a, b, c$ (Å)	$\alpha$			
Каолинит	Триклинная $a = 5.14, b = 8.93$ $c = 7.37$	$9^{\circ}51'$	7.16	7.16	Исчезает
Галлуазит гидра-тированный	Моноклиная	$10^{\circ}18'$	9.5–10.2	10.1	Исчезает
	$a = 5.14$ $b = 8.93$ } О-плоскости				
	$a = 5.06$ $b = 8.62$ } ОН-плоскости				
Галлуазит дегид-ратированный			7.4–7.9	10.1	Исчезает
Монтморилло-нит	Моноклиная $a = 5.18, b = 8.87$	$7^{\circ}18'$	12.4–15.4	17.7–17.8	9.7–9.8
Нонтронит	Моноклиная $a = 5.23, b = 9.13$	$4^{\circ}$	13.9		9.6
Гекторит	Моноклиная $a = 5.25, b = 9.18$		15.8		9.6
Сапонит	$b = 9.08$		15.5		
Иллит			10.0–10.2	10.0	9.8
Гидрослюда	Моноклиная $a = 5.18, b = 8.96$	$11^{\circ}$	10.0–10.7	9.8–10.0	9.8–10.1
Глауконит		$9^{\circ}$	10.0–10.2	9.8–10.0	10.0
Вермикулит	$a = 5.34, b = 9.20$ $c = 28.91$	$8^{\circ}28'$	10.4 – 15.0	14.3 (Mg, форма)	9.8–10.0
Хлорит	Моноклиная $a = 5.30, b = 9.30$ $c = 28.52$	$11^{\circ}42'$	14.1–14.3	14.1–14.3	13.8.– 14.3
Смешанослой-ные с упорядо-ченным чередо-ванием слоев			10.0 – 15.4	10.5 – 17.5	9.8 – 14.0
Пальгорскит	$a = 12.9$ $b = 18, c = 5.2$		10.5 ( $d_{110}$ )	10.5	9.4–10.3
Сепиолит	Моноклиная $a = 23.2$ $b = 15.72, c = 10.66$		12.1 ( $d_{110}$ )	12.1	10.4



2. Вхождение в решетку новых катионов, хотя и с близким ионным радиусом к радиусу замещаемых катионов, все же вызывает изменение геометрических размеров тетраэдрических и октаэдрических сеток, а также положения тетраэдрических катионов.

3. С нестехиометрическими изоморфными замещениями связывается появление в структуре глинистых минералов катионов-компенсаторов, которые либо входят в межслоевое пространство, либо располагаются на внешних гранях кристаллов. Большинство этих катионов участвуют в обменных реакциях. Присутствие катионов-компенсаторов существенным образом влияет как на собственно структурный мотив глинистых минералов, так и на их физико-химические свойства.

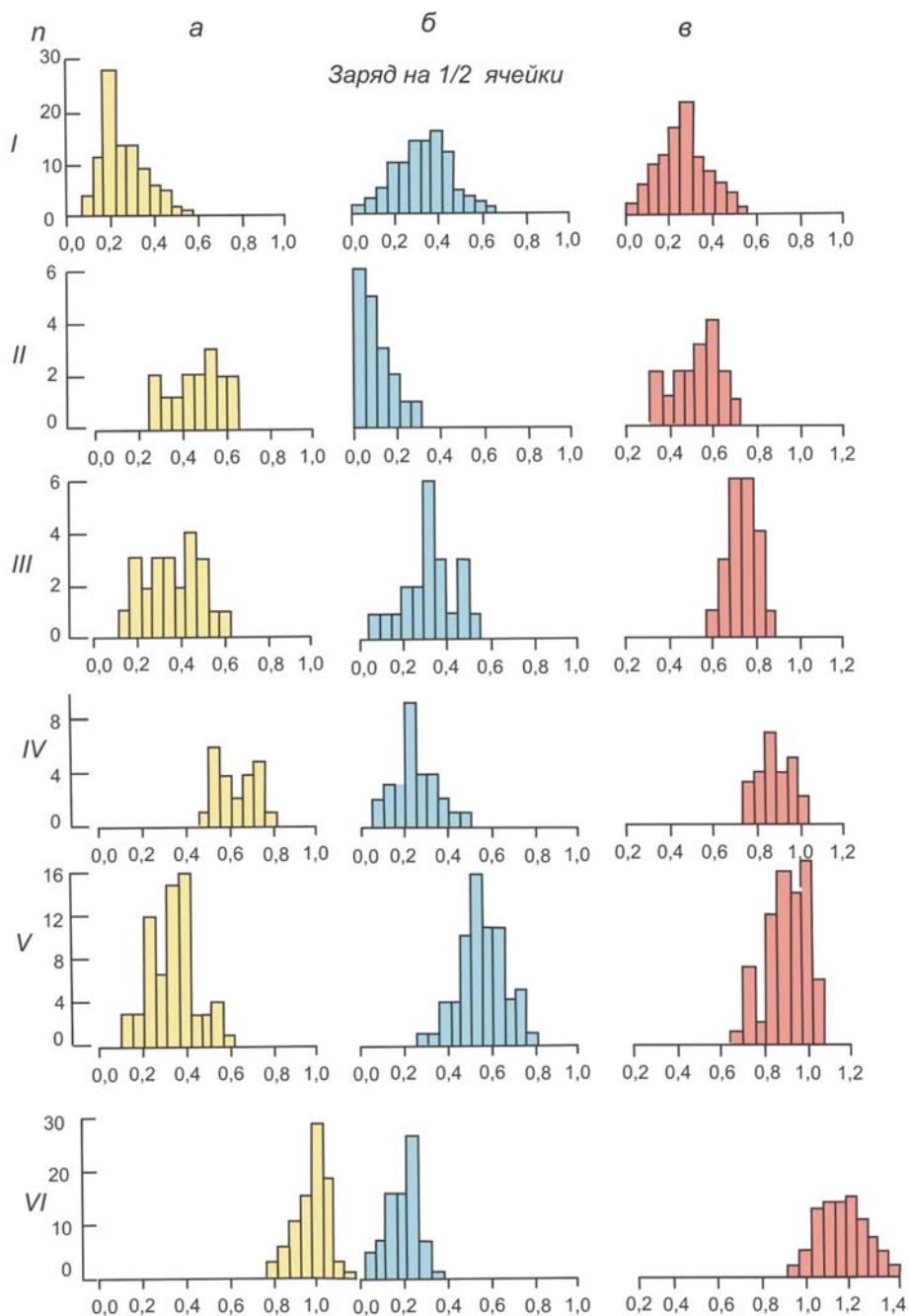
Считается, что для минералов со структурой 1:1 изоморфные замещения не характерны. Тем не менее, расчет структурных формул показывает, что в весьма ограниченных размерах изоморфизм встречается и в их структурах. Так, например, в зависимости от степени совершенства каолинита величина общего заряда его слоя может изменяться от 0 до 0.11 элементарного электрического заряда ( $1.6 \cdot 10^{-19}$  Кл) на 1/2 ячейки. Более часты проявления изоморфизма в октаэдрической сетке каолинита, где Al частично замещается на  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ , в то время как в тетраэдрической сетке отмечаются весьма незначительные изовалентные замещения  $Si^{4+}$  на  $Ti^{4+}$ .

У минералов со структурой 2:1 изоморфизм широко распространен и многообразен по типам замещений. Обобщение имеющихся литературных данных для диоктаэдрических глинистых и родственных им силикатов дает представление о величине и характере изоморфизма в структурах этих минералов (Осипов, 1979).

На рис. 2.4 представлены графики распределения изоморфных замещений более чем для 300 образцов отдельных минеральных видов со структурой 2:1, для которых найдены средние значения тетраэдрического, октаэдрического и суммарного зарядов, приходящиеся на 1/2 элементарной ячейки (табл. 2.2).

Полученные данные свидетельствуют о том, что наименьшей величиной структурного заряда обладает пиррофиллит (0.05 элементарного заряда на 1/2 ячейки). Среднее значение зарядов для минералов группы смектита (монтмориллонит и нонтронит) составляет, соответственно, 0.48 и 0.53 элементарного заряда. Несмотря на близкие значения общего заряда, его локализация в структуре этих минералов существенно различается. У монтмориллонита изоморфные замещения приурочены, в основном, к октаэдрическим сеткам, где  $Al^{3+}$  замещается на  $Mg^{2+}$  и частично на  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ , а замещение тетраэдрического кремния на алюминий весьма незначительно. Поэтому большая часть структурного заряда монтмориллонита располагается в октаэдрических сетках (0.33), а меньшая его доля (0.15) относится к тетраэдрическим сеткам. У нонтронита изоморфные замещения идут за счет нестехиометрического замещения  $Si^{4+}$  на  $Al^{3+}$  в тетраэдрических сетках и стехиометрического замещения  $Al^{3+}$  на  $Fe^{3+}$  в октаэдрических сетках. Поэтому большая часть заряда у нонтронита сосредоточена в тетраэдрических сетках (0.45), а заряд октаэдрических сеток составляет всего лишь 0.08.

Смешанослойные минералы типа монтмориллонит-гидрослюда имеют заряд слоя в пределах от 0.55 до 0.85; среднее значение заряда составляет 0.69 (см. табл. 2.2). Увеличение общего структурного заряда у смешанослойных по



Заряд на 1/2 ячейки ( в долях элементарного электрического заряда -  $1,6 \times 10^{-19}$  Кл)

**Рис. 2.4.** Графики распределения: *а* – тетраэдрических, *б* – октаэдрических и *в* – суммарных зарядов в структурах диоктаэдрических силикатов типа 2:1: I – монтмориллонит, II – нонтронит, III – смешанослойные (монтмориллонит-гидрослюда), IV – гидрослюда, V – глауконит, VI – мусковит.

Таблица 2.2

Средние значения тетраэдрических, октаэдрических и суммарных структурных зарядов диоктаэдрических силикатов типа 2:1 (Осипов, 1979).

Минерал	Количество проанализированных образцов	Тетраэдрический заряд	Октаэдрический заряд	Суммарный заряд
Пирофиллит	4	0.02	0.03	0.05
Монтмориллонит	96	0.15	0.33	0.48
Нонтронит	15	0.45	0.08	0.53
Смешанослойные (монтмориллонит-гидролюда)	21	0.36	0.33	0.69
Гидролюда	24	0.59	0.25	0.84
Глауконит	69	0.34	0.55	0.89
Мусковит	86	0.96	0.19	1.15

сравнению с зарядом монтмориллонита идет в основном за счет присутствия гидролюдистых слоев. В целом распределение заряда в структуре этих минералов довольно равномерное: среднее значение заряда тетраэдрических и октаэдрических сеток равняется соответственно 0.36 и 0.33. Очевидно, что октаэдрический заряд смешанослойных связан с монтмориллонитовыми слоями, а тетраэдрический – с гидролюдистыми слоями.

В минералах группы гидролюда (гидролюда и глауконит) также широко развит изоморфизм. Величина слоевого заряда у гидролюда изменяется в пределах от 0.70 до 1.00, а у глауконита – от 0.65 до 1.05. Средние значения зарядов у этих минералов соответствуют 0.84 и 0.89. У большинства гидролюдов изоморфизм приурочен к тетраэдрическим сеткам и связан с замещениями  $\text{Si}^{4+}$  на  $\text{Al}^{3+}$ . У глауконитов, наоборот, наибольшее количество замещений происходит в октаэдрических сетках: алюминий вытесняется трех- и двухвалентным железом и магнием ( $\text{Al}^{3+} \leftarrow \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ ). Соответственно структурный заряд у гидролюда сосредоточен в основном в тетраэдрических, а у глауконита – в октаэдрических сетках.

Наиболее часто изоморфные замещения развиты в диоктаэдрических слюдах – мусковитах. Величина их слоевого заряда изменяется от 0.90 до 1.40 и составляет в среднем 1.15 на элементарную ячейку. Изоморфизм в мусковитах осуществляется в основном в тетраэдрических слоях, где почти каждый четвертый  $\text{Si}^{4+}$  замещается на  $\text{Al}^{3+}$ ; средняя величина тетраэдрического заряда равна 0.96. В октаэдрических сетках мусковита изоморфные замещения встречаются значительно реже: средняя величина октаэдрического заряда составляет 0.19.

Таким образом, по величине среднего заряда рассмотренные слоистые силикаты типа 2:1 можно расположить в следующий ряд: пирофиллит (0.05), монтмориллонит (0.48), нонтронит (0.53), смешанослойные (0.69), гидролюда (0.84), глауконит (0.89), мусковит (1.15). Важно отметить, что для каждого минерала характерны достаточно определенные пределы изменения величины слоевого заряда и его локализации, на основании чего можно провести условные границы

между различными группами глинистых минералов. Так, монтмориллонит имеет нижнюю границу слоевого заряда, равную 0.20 элементарного заряда на 1/2 ячейки. Граница между монтмориллонитом и смешанослойными (типа монтмориллонит-гидрослюда) соответствует заряду 0.65. Переход от смешанослойных к гидрослюдам происходит при заряде слоя, равном 0.75. Наконец, при заряде равном 1.00 наблюдается переход от гидрослюдов к слюдам.

### 2.2.2. Химический состав

Особенности кристаллического строения и изоморфные замещения определяют химический состав глинистых минералов. Анионная группа глинистых минералов, представлена ионами кислорода и гидроксильных групп ОН. Внутри отдельных минеральных видов состав химических элементов анионной группы остается практически неизменным. Количественное содержание этих элементов не зависит от изоморфных замещений и определяется исключительно типом структуры. Так, в структурах типа 1:1 и 2:1:1 на 1/2 элементарной ячейки приходится 10 атомов кислорода и 8 гидроксидов, а в структурах типа 2:1 – 10 атомов кислорода и 2 гидроксила (табл. 2.3).

Катионная часть глинистых минералов отличается большим разнообразием. Химический состав большинства природных минералов варьирует по сравнению с составом идеальных структур из-за изменчивости их катионного состава, обусловленного изоморфными замещениями. Наиболее распространенные химические элементы, образующие катионную группу глинистых минералов, представлены в табл. 2.4.

Из-за частой изменчивости состава изоморфно замещенных катионов средний химический состав глинистых минералов дать практически невозможно. Он находится для каждого конкретного минерала на основе тщательного химического анализа. В качестве примера в табл. 2.5 приводятся химические составы минералов со структурой 1:1 и 2:1, отобранных из различных месторождений.

Наиболее постоянным химическим составом обладают минералы группы каолинита, что обусловлено слабым развитием у них изоморфизма. Идеальной структурной формуле каолинита  $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$  соответствует химический состав:  $SiO_2$  – 46.54%,  $Al_2O_3$  – 39.50%,  $H_2O$  – 13.96%. Отношение  $SiO_2/Al_2O_3 = 1.18$ . Однако в составе реальных каолинитов в небольших количествах могут встречаться  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ti^{4+}$ . Несмотря на небольшое содержание  $Ti^{4+}$  и ионов Fe, они существенно влияют на технологические свойства минерала, такие, как его отбеливающая способность и огнеупорность.

Таблица 2.3

#### Состав анионной группы в структурах глинистых минералов

Тип минералов	Состав анионной группы	Величина заряда
1:1	$O_{10}(OH)_8$	28
2:1	$O_{10}(OH)_2$	22
2:1:1	$O_{10}(OH)_8$	28

Таблица 2.4

## Элементный состав катионной части глинистых минералов

Минералы	Тетраэдрь		Октаэдрь		Межслои
	Преобладают	Примеси	Преобладают	Примеси	
Каолинит	Si	Ti	Al	Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Mg	
Монтмориллонит	Si	Al	Al	Mg, Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup>	Ca, Na, Mg
Нонтронит	Si	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Mg	Ca, K
Сапонит	Si	Al	Mg	Fe <sup>2+</sup>	Ca, Na
Гидролюда	Si	Al, Fe <sup>3+</sup>	Al, Fe <sup>3+</sup>	Mg, Fe <sup>2+</sup> , Ti	K, Ca, Mg, H
Глауконит	Si	Al	Fe <sup>3+</sup>	Mg, Al, Fe <sup>2+</sup>	K
Смешанные слои	Si	Al	Al, Fe <sup>3+</sup>	Mg, Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup>	Na, Mg, Fe <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Ca, K
Хлорит	Si	Al	Mg, Al, Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup> , Mg, Mn, Cr	Mg, Fe, Al

Триоктаэдрические разности минералов со структурой типа 1:1 (группа серпентинита) более склонны к изоморфным замещениям по сравнению с каолинитом и имеют менее постоянный химический состав. Поэтому в их составе наряду с Al<sup>3+</sup> и Si<sup>4+</sup> в заметных количествах может содержаться Mg<sup>2+</sup>.

Химический состав минералов группы смектитов варьирует в широких пределах, что связано с разнообразием условий их образования и развитым изоморфизмом. Если предположить, что идеальная структура монтмориллонита (при отсутствии изоморфных замещений) имеет вид Al<sub>4</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>(OH)<sub>4</sub> n H<sub>2</sub>O, то химический состав этого минерала будет отвечать: SiO<sub>2</sub> – 66.7%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 28.3%, H<sub>2</sub>O – 5%. Отношение SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 2.36. Однако расчет структурных формул реальных минералов этого типа показывает, что в диоктаэдрических структурах октаэдрические катионы представлены трехвалентными (Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>) и двухвалентными катионами (Mg<sup>2+</sup>). Тетраэдрические позиции обычно занимают Si<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup> и Fe<sup>3+</sup> (см. табл. 2.4).

В 1847 г. французский ученый Г.Салветат (G.Salvetat) описал впервые красно-розовый глиноподобный минерал, образующий карманы в коричневой глине в местечке Монтмориллоне (Франция). Анализ образца показал, что его химический состав: SiO<sub>2</sub> – 49.4%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 19.7%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0.8%, MgO – 0.27%, CaO – 1.5%, щелочных металлов – 1.5% и воды – 25.67%, что существенно его отличает от теоретического химического состава смектитов.

Для хлоритов, так же как и для минералов со структурой 2:1, свойственна высокая изменчивость химического состава, связанная с изоморфизмом, как в октаэдрах, так и в тетраэдрах. В октаэдрических сетках триоктаэдрических хлоритов широко развит изовалентный изоморфизм катионов Mg<sup>2+</sup> и Fe<sup>2+</sup>. Помимо этого октаэдрические сетки могут быть заселены другими двухвалентными катионами (Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>), а также трехвалентными (Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>) и одновалентными (Li<sup>+</sup>) катионами. Степень замещения Si<sup>4+</sup> на Al<sup>3+</sup> в тетраэдрах колеблется в широком диапазоне и связана с общей степенью железистости хлоритов: с ее увеличением повышается степень замещений Si<sup>4+</sup> на Al<sup>3+</sup>, реже на Fe<sup>3+</sup>, иногда В<sup>3+</sup>, Ве<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> (Дриц, Коссовская, 1991).



Таблица 2.5

## Химический состав глинистых минералов, отобранных из различных месторождений

Месторождение	SiO <sub>2</sub>	TiO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	Влага	ППП*
<i>Каолинит</i>												
Прояновское (Украина)	45.81	0.72	39.24	0.13	-	0.31	0.52					13.63
Глуховское (Украина)	46.24	-	38.61	0.42	-	-	0.75					13.69
Глуховское (Украина)	48.23	0.68	37.70	-	-	0.32	0.70					12.76
<i>Монтмориллонит</i>												
Курцевское (Украина)	48.65	0.15	14.06	3.19	-	4.33	4.22	0.92	0.38	-	16.24	4.29
Черкасское (Украина)	52.82	0.35	19.27	7.58	-	1.80	1.53	0.20	-	-	9.38	7.40
Огланлынекое (Туркмения)	56.07	-	15.18	1.03	-	3.10	3.58	0.74	0.28	-	-	8.63
Гумбринское (Грузия)	56.94	0.31	15.15	2.57	0.12	2.59	1.36	0.14	1.06	0.50	13.46	6.09
Асканское (Грузия)	53.14	0.38	17.54	4.08	0.22	4.64	2.91	1.82	0.64	0.07	8.15	6.71
Уайминское (США)	55.44	-	20.14	3.67	0.30	2.43	0.50	2.75	0.60	-	4.81	7.99
<i>Иллит</i>												
Beavers Bend (США)	47.10	0.66	23.30	7.74	3.20	1.70	0.17	0.14	6.69	-	8.24	6.64
Rock Island (США)	54.09	0.68	26.30	1.50	1.49	2.00	0.49	0.22	6.87		6.89	5.79
Grundite (США)	47.08	-	28.05	8.16	-	2.33	-	0.32	6.48		-	7.73
<i>Гидрослюда</i>												
Береговское (Украина)	47.76	0.42	32.40	0.56	0.36	0.94	0.73	0.50	8.22		2.09	5.24
Черкасское (Украина)	54.26	0.19	15.97	13.3	2.30	5.65	1.17	0.4	-			6.49

\* ППП – потери при прокаливании

Некоторые данные о химическом составе и составе катионов-компенсаторов используются как показатели палеогеографических и физико-химических условий формирования глинистых пород. Так, по величине отношения содержания обменных катионов  $(K^+ + Na^+)/ (Ca^{2+} + Mg^{2+})$  можно найти коэффициент щелочности и установить условия образования глинистой породы: для морских осадков коэффициент щелочности выше, чем для континентальных (табл. 2.6) (Лысенко, 1986).

### 2.2.3. Структурные формулы

Химический анализ не дает полного представления о составе элементарной структурной ячейки слоистых силикатов. Часто данные химического анализа используют для перерасчета и получения *кристаллохимической формулы минерала* в виде атомного строения половины объема структурной ячейки или ее формульной единицы (ф.е.).

Точный расчет кристаллохимической формулы возможен при наличии сведений о размере структурной ячейки, плотности минерала и содержании воды, входящей в структуру минерала. В случае тонкодисперсных минералов, особенно с разбухающей кристаллической решеткой определение этих параметров затруднительно. Поэтому приходится использовать различные допущения и косвенные методы расчета.

Наиболее распространенный метод расчета основывается на предположении постоянства заряда анионного каркаса, известного для каждого структурного типа минерала (см. табл. 2.3). Так, например, для структур типа 2:1 независимо от их катионного состава анионный каркас имеет формулу  $O_{10}(OH)_2$ , на 1 ф.е. каркаса приходится 22 отрицательных валентности. В большинстве случаев расчет кристаллохимической формулы на основе постоянства анионного каркаса дает удовлетворительные результаты. Однако при наличии гидроксильной воды в структуре минералов и отсутствии достоверных данных о ее количестве точность расчета существенно снижается. В этом случае можно использовать другую схему расчета, в основу которой берется постоянство не анионного, а катионного каркаса минерала.

Расчет структурной формулы начинается с определения содержания каждого катиона в минерале ( $C_i$ ) ( $C_i$  равно весу элемента, отнесенному к весу

Таблица 2.6

#### Коэффициент щелочности для глинистых пород различного генезиса

Фациальные условия образования	Коэффициент щелочности (Na+K)/Ca+Mg)
Континентальные (влажный или полусухой климат)	0.11-0.47
Континентальные (сухой климат)	1.1
Лагунные	0.5-0.8
Прибрежно-морские	0.59-1
Морские мелководные	1.07-1.19
Морские глубоководные	1.22-1.89

пробы,  $P_{\text{эл}}/g_{\text{пробы}}$ ), затем оно умножается на валентность катиона ( $z_i$ ) и делится на его атомный вес ( $AW_i$ ). Тем самым находится содержание элемента в грамм-эквивалентах ( $G_i$ ), т.е. величину молей  $i$ - катиона в грамм-минерала (Laird, 1994)

$$G_i = \frac{C_i z_i}{AW_i}. \quad (2.1)$$

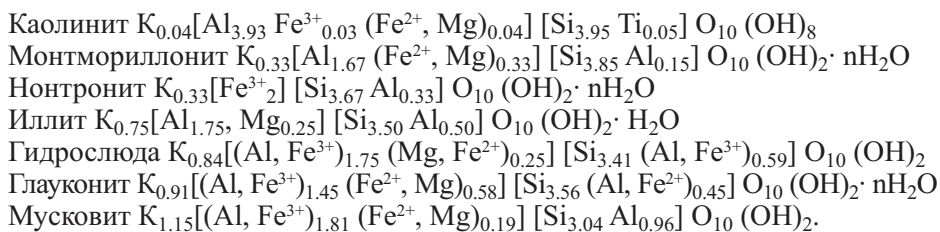
Для данных химического анализа, выраженных в процентном содержании оксидов, содержание элементов в грамм-эквивалентах находится путем умножения процентного содержания каждого оксида на общую валентность катиона оксида (например, для  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  общая валентность катиона равна 6) и последующего деления на вес оксида.

Далее находится количество молей каждого катиона на моль формульной единицы  $B_i$ . Для этого значение  $G_i$  умножается на заряд анионов  $F$  (величина  $F$  принимается равной 22 единицам заряда на моль формульной единицы) и делится на произведение суммарной величины содержания катионов в грамм-эквивалентах  $\sum G_i$  и валентности катиона  $z_i$

$$B_i = \frac{G_i F}{z_i \sum G_i}. \quad (2.2)$$

На заключительном этапе производится распределение катионов по тетраэдрическому, октаэдрическому и межслоевым позициям. Позиции определяются на формальной основе, исходя из координационного числа и соотношения радиусов в соответствии с правилом Паулинга (Pauling, 1960). Все катионы  $\text{Si}^{4+}$  относятся к тетраэдрическим позициям, затем эти позиции дополняются катионами  $\text{Al}^{3+}$  (и  $\text{Fe}^{3+}$ , если необходимо). Оставшиеся катионы  $\text{Al}^{3+}$  относят к октаэдрическим позициям вместе с катионами  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ , там же размещают катионы  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$  и  $\text{Ti}^{4+}$ , если они присутствуют в значительных количествах. Катионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ , а также  $\text{K}^+$  обычно относят к катионам-компенсаторам и размещают в межслоевых позициях.

В результате таких расчетов получают кристаллохимическую формулу минерала, отражающую элементный состав тетраэдрического, октаэдрического слоев и межслоевого комплекса, отнесенный к 1/2 структурной ячейки. Усредненные структурные формулы для наиболее распространенных слоистых силикатов имеют следующий вид:



В начале структурных формул пишется состав катионов-компенсаторов и величина их заряда. В приведенных обобщенных структурных формулах катионы-компенсаторы обозначаются символом К. В квадратных скобках указывается катионный состав октаэдрической и тетраэдрической сеток. Цифры у основания катионов означают их количественное содержание. Отклонение

суммарной величины зарядов октаэдрической сетки от 2.00 и 3.00 (соответственно для диоктаэдрической и триоктаэдрической структур) и тетраэдрической сетки от 4.00 характеризует избыток отрицательного заряда в этих сетках, который компенсируется межслоевыми и поверхностными катионами. Завершается структурная формула указанием состава анионной части структуры. Поскольку анионный заряд формульной ячейки считается неизменным, то анионная часть формулы выглядит постоянной: для минералов типа 1:1 –  $O_{10}(OH)_8$  и  $O_{10}(OH)_2$  – типа 2:1. Для минералов, содержащих разбухающие слои, дополнительно указывается количество межслоевой воды.

## 2.3. Определение глинистых минералов

Изучение минерального состава глин и идентификация глинистых минералов значительно затруднены из-за их высокой дисперсности и необходимости применения сложного оборудования. Основным методом, позволяющим диагностировать глинистые минералы, – рентгенографический анализ. В структурной минералогии для определения тонких структурно-кристаллохимических особенностей минералов помимо рентгеновского применяют такие более сложные физические методы, как просвечивающая и растровая электронная микроскопия, спектральные методы локального химического анализа и др. При специальных исследованиях физико-химических процессов, происходящих на поверхности глинистых минералов при их взаимодействии с водой и растворами, используют методы инфракрасной и мессбауровской спектроскопии, ядерного магнитного резонанса высокого разрешения и др. Однако при изучении глинистых минералов в практических целях в большинстве случаев ограничиваются применением рентгенографического метода. Ниже рассмотрены основные принципы рентгеновского анализа наиболее распространенных видов глинистых минералов.

### 2.3.1. Рентгенографическая идентификация глинистых минералов

Рентгеновский метод позволяет установить наличие глинистых минералов определенных групп (каолинита, смектита, гидрослюды, хлорита), диагностировать их с точностью до вида, выделить политипные модификации, определить параметры элементарной ячейки, изучить тонкие структурные особенности.

Методика подготовки образцов и проведения рентгеновского анализа глин описана во многих методических руководствах (Руководство по рентгеновскому исследованию минералов, 1975; Ковба, Трунов, 1976; Шлыков, 1991 и др.). Значения межплоскостных расстояний для различных минералов указаны в ряде изданий (Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов, 1965; Дриц, Сахаров, 1976; Moore, Reynolds, 1977; Crystal structure of clay minerals..., 1980; Рентгенография основных типов породообразующих минералов, 1983). Наиболее полный справочный определитель – «Рентгенометрическая картотека» объединенного комитета дифракционных стандартов (ICPDS) (Pauder diffraction..., 1973).

Чаще всего применяют две модификации методики: с использованием ориентированной пробы и порошкового препарата. В первом случае исследования ведутся на обогащенной пробе глинистой породы после ее диспергации в

водной среде и отмучивания фракции  $<0.001$  мкм. Полученная глинистая суспензия наносится на стеклянную подложку и выпаривается. В результате получается тонкий осадок из горизонтально ориентированных глинистых частиц, способствующий усилению дифракционной картины и облегчению идентификации базальных рефлексов глинистых минералов. По положению базальных рефлексов определяется вид глинистого минерала с применением хорошо известных и табулированных значений межплоскостных расстояний для рефлексов различного порядка (табл. 2.7).

Вторая модификация метода основана на применении порошкового препарата исходной породы с предварительным ее обогащением или без него. Исследование порошковой пробы позволяет более точно идентифицировать отражения от небазальных плоскостей минералов ( $hkl$ ,  $h00$ ,  $0k0$ ), что необходимо для определения количественного содержания различных видов минералов, параметров и несовершенств их кристаллических структур.

Для достоверной идентификации необходимо проводить рентгеновскую съемку трех препаратов одного и того же образца, подготовленных различными способами:

- 1) исходного в воздушно-сухом состоянии,
- 2) предварительно насыщенного глицерином или этиленгликолем,
- 3) прокаленного в муфельной печи при температуре до  $600^\circ\text{C}$ .

При этом в зависимости от способа обработки препаратов происходят изменения дифракционной картины, характерные для каждого минерала (табл. 2.8). В итоге выполняется комплексный анализ полученных данных и осуществляется идентификация исследуемых минералов с использованием информации по всем дифрактограммам.

При съемке образцов, содержащих *каолинит*, на дифрактограмме воздушно-сухого образца выделяется основной базальный рефлекс  $7.16 \text{ \AA}$  и серия отражений более высоких порядков, соответствующих  $d_{002}=3.57 \text{ \AA}$ ,  $d_{003}=2.38 \text{ \AA}$ ,

Таблица 2.7

Значения основных базальных расстояний глинистых минералов

Базальный рефлекс	Каолинит		Гидратированный галлуазит		Метагаллуазит		Монтмориллонит		Гидро-слюда* (Иллит)		Вермикулит		Хлорит	
	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å
001	10	7.16	-	-	-	-	10	12.4-15.4	8-10	10.0	-	-	5-8	14.3
002	10	3.57	10	9.5-10.2	10	7.4-7.9	1-2	6.2-7.8	3-6	5.00	-	14.3	9-10	7.2
003	6	2.38	-	-	-	-	3-7	4.2-5.2	7-10	3.33	-	-	3-8	4.7
004	4	1.79	5	5.10	1	3.60	2-6	3.1-3.9	2-3	2.50	-	7.2	8-10	3.6
005	2	1.43	-	-	-	-	2-7	2.5-3.1	6-8	2.00	-	-	3-8	2.8
006	-	-		3.40	0.5	2.40	-	-	4-6	1.66	-	4.8	-	-

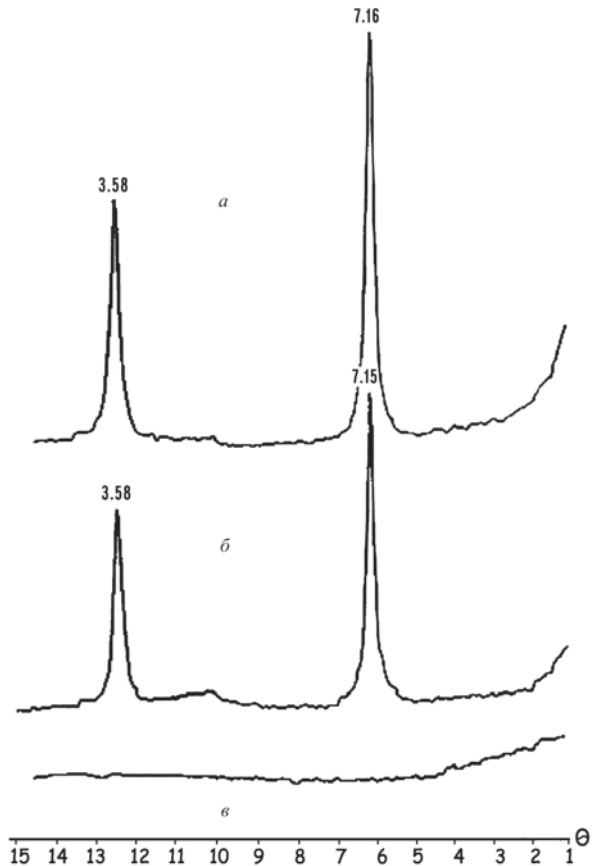
\* Без разбухающих межслоев



Таблица 2.8

Значения основных базальных расстояний глинистых минералов при их различной обработке

Минерал	Средние значения $d$ , Å для препаратов			
	Воздушно-су- хих	Насыщенных		Прокален- ных при $t \sim 600^\circ\text{C}$
		глицерином	этиленгликолем	
Каолинит	7.16	7.16	7.16	Исчезает
Галлуазит гидратированный	9.5-10.2	10.1	-	Исчезает
Метагаллуазит	7.4-7.9	10.1	-	Исчезает
Монтмориллонит	12.4-15.4	17.7-17.8	16.8-17.0	9.7-9.8
Гидрослода	10.0-10.70	9.75-10.0	9.81-10.0	10.0
Вермикулит (Mg форма)	14.3	14.3	-	9.4
Смешанослойные	10.5-15.4	10.5-17.5	-	9.8-14.0
Хлорит	14.1-14.3	14.1-14.3	14.1-14.3	13.2-14.3



**Рис. 2.5.** Рентгеновская дифрактограмма каолинита. Ориентированный препарат: *a* – исходный воздушно-сухой, *б* – насыщенный глицерином, *в* – прокаленный при температуре до  $600^\circ\text{C}$ .

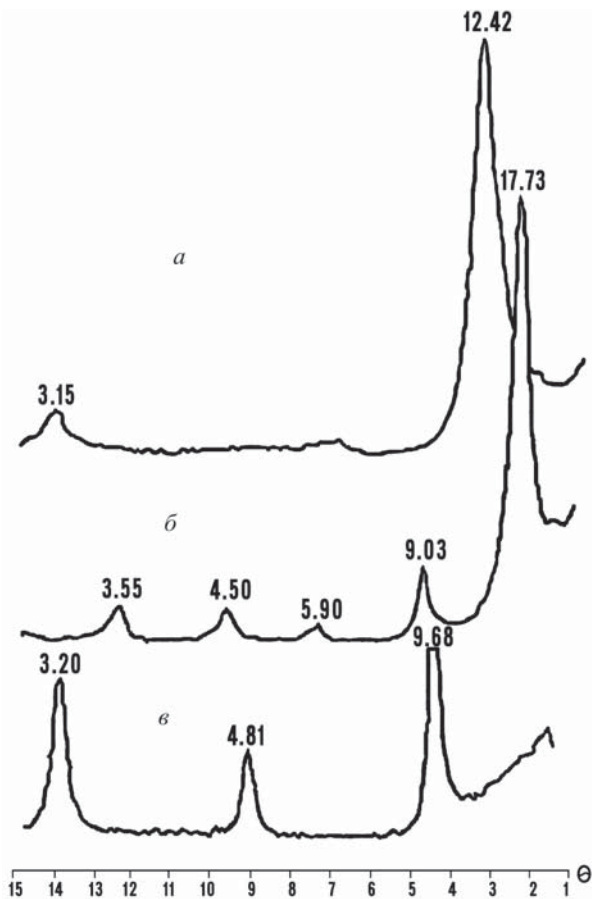
$d_{004}=1.79 \text{ \AA}$  и т.д. (рис. 2.5, а и табл. 2.7). По мере снижения степени кристалличности структуры и повышения дисперсности каолинита значение базального расстояния может возрастать до  $7.20 \text{ \AA}$  и более, соответственно изменяются отражения и более высокого порядка. При насыщении препарата глицерином эти рефлексы остаются неизменными (рис. 2.5, б и табл. 2.8), поскольку структура каолинита неразбухающая, молекулы глицерина не могут проникнуть в межплоскостное пространство и изменить его. При нагревании структура каолинита разрушается. Поэтому при съемке пробы, прокаленной при температуре  $550\text{--}600 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение двух часов, на дифрактограмме не обнаруживается никаких рефлексов каолинита (рис. 2.5, в).

Галлуазит в отличие от каолинита может содержать воду в межплоскостном пространстве. Поэтому в естественных условиях он находится в полностью или частично гидратированном (метagalлуазит) состоянии. *Гидратированный галлуазит* характеризуется интенсивным рефлексом второго порядка для  $d=9.5\text{--}10.2 \text{ \AA}$  и рефлексами четвертого и шестого порядков, соответствующим  $d=5.10 \text{ \AA}$  и  $d=3.40 \text{ \AA}$  (см. табл. 2.7). *Метagalлуазит* дает на дифрактограмме рефлекс второго порядка в области  $7.4\text{--}7.9 \text{ \AA}$  и рефлекс четвертого порядка близкий к  $3.60 \text{ \AA}$  (см. табл. 2.7). При насыщении глицерином как гидратированный галлуазит, так и метagalлуазит имеют расстояние  $d=10.1 \text{ \AA}$  (см. табл. 2.8). Прокаливание галлуазита при температуре до  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  приводит к полной его дегидратации и снижению межплоскостного расстояния до  $7.2 \text{ \AA}$ . Дальнейшее прокаливание вызывает разрушение минерала. Таким образом, уверенная диагностика галлуазита в ассоциации с каолинитом возможна на основе анализа препаратов, насыщенных глицерином: у каолинита при насыщении глицерином базальные рефлексы не изменяются, в то время как у галлуазита проявляется рефлекс, соответствующий  $d=10.1 \text{ \AA}$ .

*Монтмориллонит* в воздушно-сухом состоянии дает интенсивный базальный рефлекс (001), соответствующий  $12.4\text{--}15.4 \text{ \AA}$ , и несколько менее сильных рефлексов более высоких порядков:  $6.2\text{--}7.8 \text{ \AA}$  (002),  $4.2\text{--}5.2 \text{ \AA}$  (003),  $3.1\text{--}3.9 \text{ \AA}$  (004),  $2.5\text{--}3.1 \text{ \AA}$  (005) (рис. 2.6, а и табл. 2.7). Положение и форма рефлексов монтмориллонита сильно зависят от состава обменных катионов и степени гидратированности его межплоскостного пространства. Так в воздушно сухом состоянии Na, Ca и Al-формы монтмориллонита имеют соответственно межплоскостные расстояния первого порядка  $12.6 \text{ \AA}$ ,  $15.2 \text{ \AA}$  и  $15.8 \text{ \AA}$ . Насыщение глицерином приводит к упорядочиванию структуры монтмориллонита по оси  $c$  и появлению интенсивного рефлекса, равного  $17.7\text{--}17.8 \text{ \AA}$  (рис. 2.6, б и табл. 2.8). Прокаливание монтмориллонита при температуре  $550\text{--}600^\circ$  в течение двух часов сопровождается сжатием его решетки с уменьшением межплоскостного расстояния до  $9.7\text{--}9.8 \text{ \AA}$ . (рис. 2.6, в).

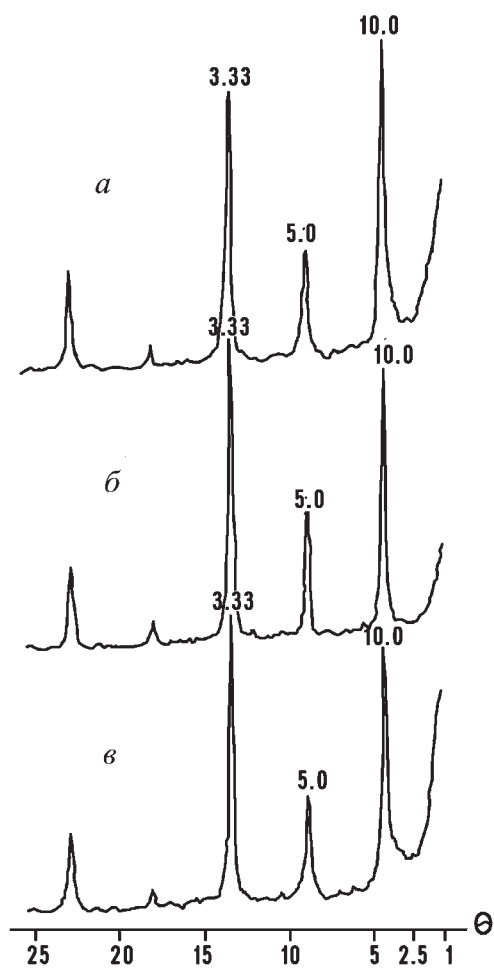
Несмотря на очень малые размеры частиц, профиль базального отражения первого порядка на дифрактограммах монтмориллонитов обычно близок к симметричному благодаря одинаковому составу и строению элементарных слоев и межслоевых промежутков. Ширина этого отражения зависит в основном от средней толщины кристаллитов. Для рентгеновых лучей, используемых в структурном анализе, кристаллит толщиной 20 элементарных слоев и более является уже «бесконечно большим» (для монтмориллонита это  $300\text{--}400 \text{ \AA}$ , или  $0.03\text{--}0.04 \text{ мкм}$ ). Если средняя толщина кристаллитов меньше этой величины, базальные отражения монтмориллонита на дифрактограмме расширяются, но профиль их остается симметричным.

**Рис. 2.6.** Рентгеновская дифрактограмма монтмориллонита. Ориентированный препарат: *a* – исходный воздушно-сухой, *б* – насыщенный глицерином, *в* – прокаленный при температуре до 600°C.



На дифрактограммах *слюдистых глинистых минералов* положение базальных рефлексов определяется наличием разбухающих слоев. Если минерал не содержит разбухающие межслои или их количество незначительно, как, например, в иллите, то на дифрактограмме наблюдается целочисленная серия базальных отражений более высоких порядков (рис. 2.7, *a* и табл. 2.7). Целочисленность должна выполняться для всех порядков отражений, кроме первого, положение которого может быть смещено в сторону меньших углов  $2\theta$  в случае очень малой толщины кристаллитов (из-за малого размера области когерентного рассеяния вдоль оси *c*). Характерно, что отражение второго порядка у многих иллитов довольно слабое, а рефлекс третьего порядка, наоборот, очень интенсивный и часто превышает отражение первого порядка. Насыщение иллита глицерином или нагревание до температуры 600°C не изменяют дифракционную картину (рис. 2.7, *б*, *в*).

Присутствие в составе гидрослюды разбухающих слоев монтмориллонитового типа дает на дифрактограммах ориентированных препаратов базальный рефлекс первого порядка с межплоскостным расстоянием равным 10.0–10.70 Å. (рис. 2.8, *a*). При насыщении препарата глицерином наблюдается его уменьшение до значений близких к 9.8 Å (см. рис. 2.8, *б*). Характерно, что с увеличением содержания разбухающих слоев происходит некоторый рост диффузнос-

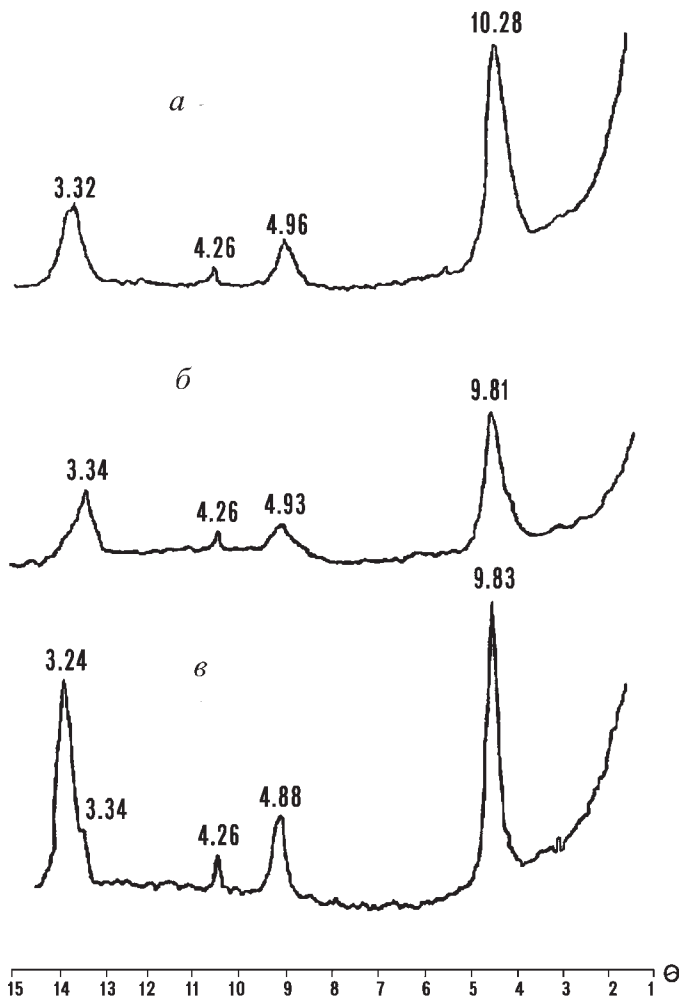


**Рис. 2.7.** Рентгеновская дифрактограмма иллита. Ориентированный препарат: *a* – исходный воздушно-сухой, *б* – насыщенный глицерином, *в* – прокаленный при температуре 600° С.

ти и асимметричного базального рефлекса первого порядка, а также образование заметного «хвоста» в сторону больших углов. Прокаливание гидрослюды при температуре 550–600 °С в течение двух часов существенно не изменяет положение рефлексов, но делает их более четкими, а иногда и более интенсивными (см. рис. 2.8, *в*; табл. 2.8).

Эффективный прием, позволяющий выявить наличие разбухающих межслоев в структуре гидрослюд, – сравнение дифрактограмм, записанных до и после обработки образца глицерином или этиленгликолем. При отсутствии смешанослойности такая обработка образца не должна приводить к изменению значений межплоскостных расстояний базальных отражений, а также соотношения интенсивностей выбранных пар рефлексов. Если это требование строго не выполняется, то для структурной характеристики гидратированных слюд необходимо тщательно изучать ее дифракционные кривые, записанные после разных обработок препарата. По изменению межплоскостного расстояния первого малоуглового отражения природного (воздушно-сухого) и обработанного глицерином (этиленгликолем) образца можно установить количество разбуха-

**Рис. 2.8.** Рентгеновская дифрактограмма гидрослюда. Ориентированный препарат: *а* – исходный воздушно-сухой, *б* – насыщенный глицерином, *в* – прокаленный при температуре 600° С.



ющих межслоев в структуре слюдястого минерала и, следовательно, отнести его к соответствующей подгруппе гидратированных слюд (Омельяненко и др., 1982):  $\Delta d_{001} = d_{001\text{пр}} - d_{001\text{гл}}$ , где  $d_{001\text{пр}}$ ,  $d_{001\text{гл}}$  – межплоскостные расстояния первого малоуглового отражения природного (воздушно-сухого) образца и насыщенного глицерином или этиленгликолем, соответственно;  $\Delta d_{001}$  – изменение межплоскостного расстояния. Установлено, что дисперсные слюды и иллиты характеризуются значениями  $\Delta d_{001}$  от 0 до 0.15 Å; для гидрослюд значения  $\Delta d_{001}$  колеблются в пределах 0.15–1.0 Å. В табл. 2.9 приведены рассчитанные значения межплоскостных расстояний первого малоуглового отражения слюдястых минералов, в структуре которых содержится различное количество разбухающих межслоев. Ширина межслоев принималась равной 12.4, 14.3 и 15.4 Å, соответственно для катионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ .

Приведенные в таблице данные позволяют достаточно уверенно отделять гидрослюды от иллитов и смешанослойных образований по критериям, указанным в разделе 2.4.



*Вермикулит* в зависимости от содержания разных обменных катионов может давать базальные рефлексы в интервале от 10.4 до 15 Å, что значительно затрудняет его диагностику в ассоциации с монтмориллонитом, хлоритом и смешанослойными. Достаточно точно диагностируется Mg-форма вермикулита, которая в воздушно-сухом состоянии дает рефлекс, соответствующий  $d=14.3$  Å (см. табл. 2.8).

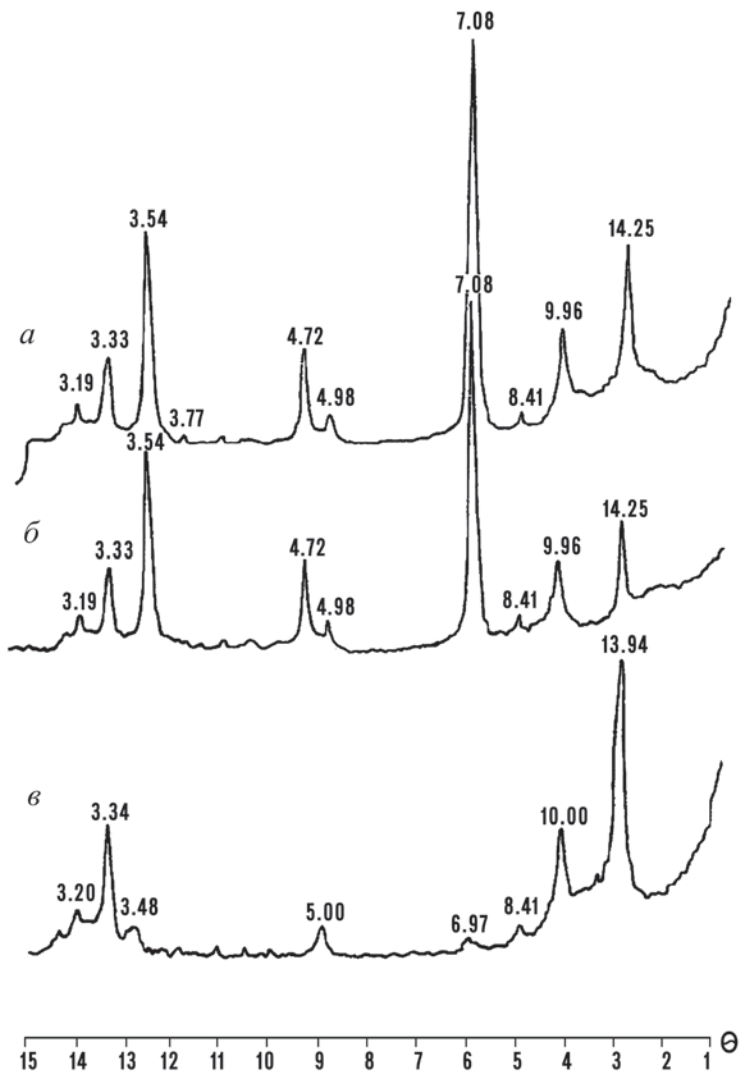
*Смешанослойные* минералы образуют серию базальных рефлексов, положение, вид и интенсивность которых зависят от типа переслаивающихся слоев, характера их чередования, состава обменных катионов в разбухающих слоях и т.д. У смешанослойных с упорядоченным переслаиванием слоев основной базальный рефлекс соответствует  $d$ , равному сумме межплоскостных расстояний переслаивающихся элементов структуры. У неупорядоченных смешанослойных закономерное чередование различных элементарных слоев отсутствует и на дифрактограмме возникает нецелочисленная серия базальных рефлексов.

Рефлексы первого порядка смешанослойных минералов лежат в малоугловой области ( $d=22-30$  Å) и не всегда четко выделяются на дифрактограммах из-за высокого фона. Поэтому диагностика этих минералов часто проводится по рефлексам второго порядка  $d_{002}=10.0-15.4$  Å.

Основной диагностический признак смешанослойных минералов – возникновение рефлексов при насыщении образцов глицерином в области 10.5–17.5 Å. Это позволяет отличать их от монтмориллонита, хлорита и гидрослюд. Прокаливание смешанослойных минералов уже при температуре 490°C приводит к снижению их базального расстояния до 9.8–14.0 Å (см. табл. 2.8).

Следует отметить, что дифрактограммы смешанослойных минералов иллит-монтмориллонитового типа с преобладанием монтмориллонитовых слоев очень похожи на дифрактограммы мономинеральных смектитов. Основное различие между ними заключается в том, что на дифрактограммах смешанослойных минералов, обработанных органическими жидкостями, нарушается целочисленность базальных отражений: значения межплоскостных расстояний не соответствуют реальным, хотя первое малоугловое отражение также имеет максимум 17.8–18 Å с глицерином или 16.9–17.1 Å с этиленгликолем.

Дифрактограммы ориентированных препаратов хорошо окристаллизованных *хлоритов* содержат целочисленную серию интенсивных базальных рефлексов  $00l$  с  $d_{001}\approx 14.25$  Å, которая не изменяется после насыщения образцов этиленгликолем или глицерином (рис. 2.9, а, б; табл. 2.9). При нагревании хлоритов в интервале температур 550–650 °C происходит существенное перераспределение интенсивностей рефлексов  $00l$ , сопровождаемое небольшим уменьшением величины  $d_{001}$ . При этом резко увеличивается интенсивность рефлекса 13.94 Å, и ослабевают отражения более высоких порядков (рис. 2.9, в). Эти дифракционные признаки хлоритов широко используются при их диагностике в смесях с другими минералами. Однако следует соблюдать известную осторожность, так как после нагревания некоторых хлоритов до 500–600 °C, на их дифрактограммах появляется рефлекс, положение которого соответствует значениям  $d$  в интервале от 13.2 до 13.8 Å. В зависимости от состава и степени раскристаллизованности хлоритов изменяется их устойчивость к нагреванию. Так, например, структуры Fe-содержащих хлоритов сохраняют свою устойчивость только до температуры 350–450 °C, в то время как его магнезиальные формы обычно не разрушаются до 600–650 °C.



**Рис. 2.9.** Рентгеновская дифрактограмма хлорита с небольшой примесью слюдяного минерала. Ориентированный препарат: *а* – исходный воздушно-сухой, *б* – насыщенный глицерином, *в* – прокаленный при температуре 600° С.

Дифракционная картина *пальгорскита* существенно отличается от характерных отражений других глинистых минералов, что дает возможность уверенно диагностировать его рентгеновским методом. На дифрактограммах *пальгорскит* дает серию рефлексов от плоскостей *hkl*, соответствующих следующим межплоскостным расстояниям: 10.5 Å (*110*), 6.4 Å (*200*), 5.4 Å (*130*), 4.4 Å (*040*) и др. Положение этих полос не зависит от влажности *пальгорскита* и обработки его глицерином, а также нагревания до температуры 300 °С. При более высоких температурах (>400°С) вначале наблюдается снижение интенсивности рефлексов, а затем их полное исчезновение при температуре ≈ 800 °С.

Таблица 2.9

Значения межплоскостных расстояний первого малоуглового отражения на дифрактограммах слюдястых минералов, содержащих различное количество монтмориллонитовых слоев ( $W_m$ ) (Омельяненко, Воловикова, Дриц и др., 1982)

$W_m, \%$	Рефлексы слюдястых и монтмориллонитовых слоев, Å				
	10.0/12.4	10.0/14.3	10.0/15.4	10.0/16.86*	10.0/17.78**
0	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
1	10.2	10.01	10.00	9.99	9.99
2	10.04	10.03	10.01	9.99	9.98
5	10.11	10.09	10.02	9.97	9.95
7	10.15	10.14	10.03	9.95	9.92
10	10.22	10.23	10.06	9.92	9.89
15	10.35	10.46	10.14	9.87	9.82
20	10.50	10.70	10.31	9.81	9.75

\* с этиленгликолем; \*\* - с глицерином.

Рентгеновская диагностика *сепиолита* проводится по серии небазальных рефлексов, соответствующих  $12.10 \text{ Å}$  ( $110$ ),  $7.6 \text{ Å}$  ( $130$ ),  $4.60 \text{ Å}$  ( $060$ ) и др. Структура сепиолита не претерпевает существенных изменений при насыщении ее глицерином и нагревании до  $250 \text{ °C}$ , несмотря на некоторую потерю воды. Трансформация минерала происходит только при температуре выше  $350\text{--}450 \text{ °C}$  и проявляется в изменении интервалов и интенсивности пиков на дифрактограмме.

В заключение отметим, что расшифровка дифрактограмм и качественная идентификация глинистых минералов выполняется вручную или с помощью простейших компьютерных программ. В последнем случае обработка может проводиться с применением персонального компьютера, который является одновременно и основным звеном управляющего комплекса дифрактометра. В процессе съемки или с помощью клавиатуры в оперативную память компьютера заносятся межплоскостные расстояния и соответствующие им интенсивности для всех зарегистрированных отражений, которые сравниваются с эталонным банком данных и автоматически расшифровываются.

### 2.3.2. Количественный фазовый анализ

За последние годы существенный успех достигнут в разработке методики количественного фазового анализа глинистых минералов в горных породах (Шлыков, Харитонов, 2001; Шлыков, 1991, 2006). Количественная оценка проводится на порошковой пробе исходного образца породы после полной качественной идентификации всех глинистых минералов, содержащихся в образце. В основе методики лежит определение содержания каждого глинистого минерала путем сравнительной оценки на дифрактограмме их максимумов, зависящих от концентрации минерала (кристаллической фазы). Эта зависимость нелинейная, поскольку определяется не только содержанием отдельных минералов, но и коэффициентом поглощения в пробе энергии первичного пучка (Руководство по рентгеновскому исследованию минералов, 1975)

$$I = I_0 e^{-\mu t}, \quad (2.3)$$

где  $I_0$  – интенсивность первичного рентгеновского пучка;  $I$  – интенсивность пучка после прохождения образца,  $t$  – толщина образца, см;  $\mu$  – линейный коэффициент поглощения образца, см<sup>-1</sup>.

Линейный коэффициент  $\mu$  связан с массовым коэффициентом поглощения  $\mu^*$  уравнением  $\mu = \mu^* \cdot \rho$ , где  $\rho$  – плотность вещества в г/см<sup>3</sup>.

Определение количественного содержания вещества при использовании дифрагированных лучей основывается на фундаментальном уравнении (Хейкер, Зевин, 1963)

$$I_i = K_i \frac{X_i}{\rho_i \sum_i^n X_i \mu_i^*}, \quad (2.4)$$

где  $I_i$  – интенсивность выбранного рефлекса фазы  $i$ ;  $K_i$  – экспериментальная постоянная, зависящая от условий съемки, структуры анализируемой фазы, индексов ( $hkl$ ) выбранного рефлекса;  $\mu_i^*$  – массовый коэффициент поглощения фазы  $i$ ;  $\rho_i$  – плотность фазы  $i$ ,  $X_i$  – содержание искомой фазы.

На основе этого уравнения в настоящее время разрабатываются различные методы количественного рентгеновского анализа глин. Наиболее распространенные из них два метода: с внутренним эталоном и без него. Первый метод заключается в определении концентрации искомой фазы по отношению интенсивности ее аналитических линий к интенсивности линий эталонной фазы, добавленной в образец в определенных количествах. Этот метод обычно применяется при определении содержания тонкодисперсных окислов, карбонатов, солей. В качестве эталона используется корунд, кварц, флюорит – минералы, имеющие близкие к исследуемым минералам массовые коэффициенты поглощения. Опыт показывает, что добавление в пробу 20–30 % эталонного вещества достаточно для получения дифракционной картины смеси различных фаз.

Широкое применение нашла безэталонная методика фазового анализа глинистых пород (Шлыкков 1991, 2006; Шлыкков, Харитонов, 2001). Основное отличие этой методики от предыдущей заключается в том, что сравнение интенсивности линий диагностируемого минерала, входящего в состав исследуемого образца, проводится с интенсивностью этих же линий при 100%-ном содержании минерала. При этом образец нужно снимать при тех же условиях, при каких снимался препарат со 100%-ным содержанием изучаемого минерала. С учетом последнего требования целесообразно создавать внутрилабораторные базы данных для применяемых эталонных препаратов. Для каждого эталонного препарата данные межплоскостных расстояний максимумов ( $d$ ) и соответствующие им абсолютные интенсивности ( $I$ ) рефлексов следует заносить в память компьютера или в специальные карточки. Одновременно в банк данных помещается массовый коэффициент поглощения каждого минерала, определяемый экспериментально или расчетом. Обязательным условием всей процедуры анализа является строгая стандартизация приготовления препаратов и условий съемки. При соблюдении этого требования абсолютные интенсивности линий эталона соответствуют 100%-ному содержанию минерала. Тогда концентрация  $i$ -минерала в пробе будет определяться из выражения (Руководство по рентгеновскому ..., 1975)

$$X_i = \frac{I_i \mu^*}{(I_i)_0 \mu_i^*}, \quad (2.5)$$

где  $I_i$  – интенсивность аналитической линии минерала в пробе;  $(I_i)_0$  – интенсивность этой же линии эталона;  $\mu^*$  и  $\mu_i^*$  – массовые коэффициенты поглощения всей пробы и определенного минерала.

Определив отношение массовых коэффициентов поглощения образца и каждого анализируемого минерала, можно получить значения концентрации каждого из них. Для уверенности в корректности получаемых результатов часто готовят и снимают искусственные смеси из различных соотношений содержания эталонных минералов.

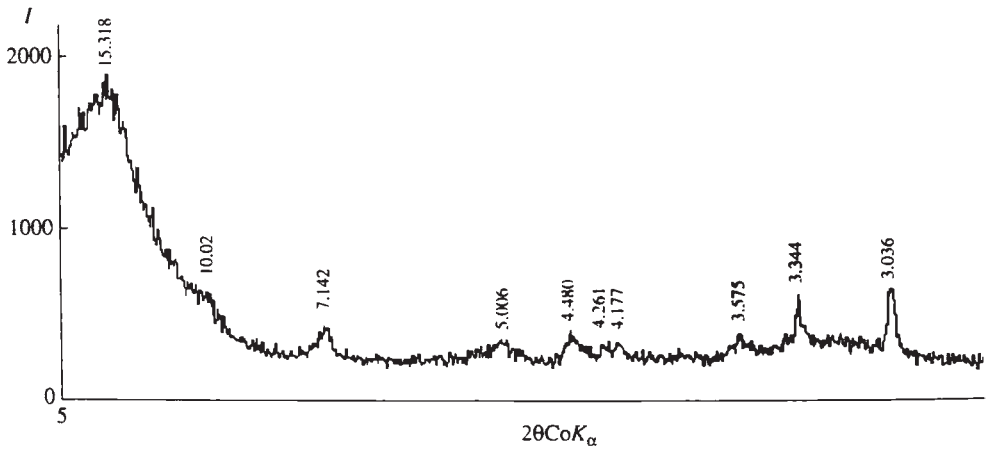
Недостатком безэталонного метода является то, что при наличии в образце рентгеноаморфной фазы результаты анализа показывают только отношения концентраций кристаллических форм минералов. Поэтому предложен оригинальный способ определения истинного количества компонентов образца, основанный на введении поправки в относительное содержание минералов, определяемой по эталонным данным, с последующим расчетом общего содержания рентгеноаморфного вещества в образце (Шлыков, Харитонов, 2001; Шлыков, 2006).

Принципиально важно установить не только общее содержание рентгеноаморфного вещества, но и его состав. Долгое время существовало мнение, что рентгеноаморфная фаза в глинах представлена в основном кремнеземом, аллофаном и органикой. Благодаря скрупулезным исследованиям В.Г.Шлыков установил, что в состав рентгеноаморфного вещества многих глин входят ультрадисперсные (наноразмерные) кристаллы глинистых минералов. В силу исключительно малых размеров (толщина и длина не более нескольких сотен ангстрем) такие микрокристаллиты не образуют области когерентного рассеяния рентгеновских лучей, достаточные для формирования выраженной дифракционной картины. В результате на дифрактограмме регистрируется высокий уровень фона, характерный для рентгеноаморфного вещества. В настоящее время твердо установлено, что скрытокристаллическое вещество глин, особенно претерпевших различные эпигенетические преобразования в зоне выветривания, в значительной степени состоит из предельно дезинтегрированных глинистых минералов. Подобный вывод вполне логичен, если принять во внимание хорошо известный факт внутрикристаллического разбухания некоторых минералов со структурой 2:1, которое обуславливает его расчленение на более тонкие отдельности вплоть до разделения на отдельные слои. Важно, что отдельные слои и их тонкие пачки сохраняют свое кристаллическое строение, но из-за близости их размеров длине рентгеновской волны практически не дают дифракционного эффекта.

Сказанное выше позволяет в ходе фазового анализа прогнозировать состав рентгеноаморфного вещества и уточнять массовый коэффициент той части образца, которая образует фон на дифрактограмме. На основе этого производится перерасчет и окончательно уточняется минеральный состав образца.

В качестве примера на рис. 2.10 приводятся результаты определения минерального состава бат-келовейских глин из Марьино (Москва), выполненного В.Г. Шлыковым и В.Д. Харитоновым (2001). Анализ дифрактограмм ориенти-





Минералы	Минеральный состав образца, %		
	Относительное содержание	Содержание по сравнению с эталоном	Откорректированный по $\mu^*$ фона состав
Арагонит	1.4	0.9	0.8
Кальцит	7.4	3.6	3.4
Хлорит	6.0	2.9	2.7
Доломит	0.6	0.4	0.3
Гидролюда	1.5	0.7	0.7
Каолинит	4.9	2.4	2.2
Mn-сидерит	35.1	17.0	15.8
Микроклин	2.4	1.2	1.1
Мусковит	7.2	3.5	3.3
Пирит	0.4	0.3	0.3
Кварц	20.9	10.2	9.4
Смектит	12.0	5.8	5.4
RAS		51.1%; $\mu^* = 60.1 \text{ см}^2/\text{г}$	54.5%; $\mu^* = 52.0 \text{ см}^2/\text{г}$

Рис. 2.10. Пример количественного определения минерального состава глин.

рованных препаратов (фракция  $<0.001$  мм) показал, что глинистые минералы представлены смектитом, хлоритом, гидрослюдой, каолинитом. Помимо глинистых минералов в состав глин входят кварц, полевые шпаты, карбонаты, мусковит, пирит и др. – всего 12 кристаллических фаз. По предварительным данным содержание рентгеноаморфного вещества (RAS) составляет 51%. Для определения абсолютных концентраций минералов в навеску глины массой 0.623 г, содержащей около 10% кварца, добавлено еще 0.162 г этого минерала; в перерасчете на 1 г содержание кварца в пробе составило 0.26 г. В качестве аналитических были выбраны линии 101 кварца ( $d=3.345 \text{ \AA}$ ) и 102 кальцита ( $d=3.032 \text{ \AA}$ ). В анализируемой пробе соотношение интенсивностей этих линий

$A_o=1.62$ . При доведении содержания кварца в пробе до 26% это соотношение стало  $A_1=7.73$ .

$$\text{По формуле } X_i = \Delta X_i \frac{A_o}{A_1 - A_o} = \frac{260}{1000 - 260} \times \frac{1.62}{7.73 - 1.62} \times 100 = 9.3\%,$$

а не 20%, как было без учета рентгеноаморфного вещества. Исходя из допущения о вхождении в состав рентгеноаморфной фазы супердисперсных кристаллитов глинистых минералов корректируется «средневзвешенное» значение  $\mu^*=60.1$  см<sup>2</sup>/г на 52.0, и производится окончательный расчет содержания минералов.

## 2.4. Структуры основных групп глинистых минералов

### 2.4.1. Каолиниты

Название группы связано с местом Као-Линг (Китай), где впервые был найден этот минерал. Минералы *группы каолинита* изучены наиболее детально. Большой вклад в исследование структуры этих минералов внесли С.Хендрикс (Hendricks, 1938), Г.Бриндли и К.Робинзон (Brindlay, Robinson, 1946, 1951), Р. Ньюхам (Newnham, 1961), Б.Б. Звягин (1962, 1964) и др.

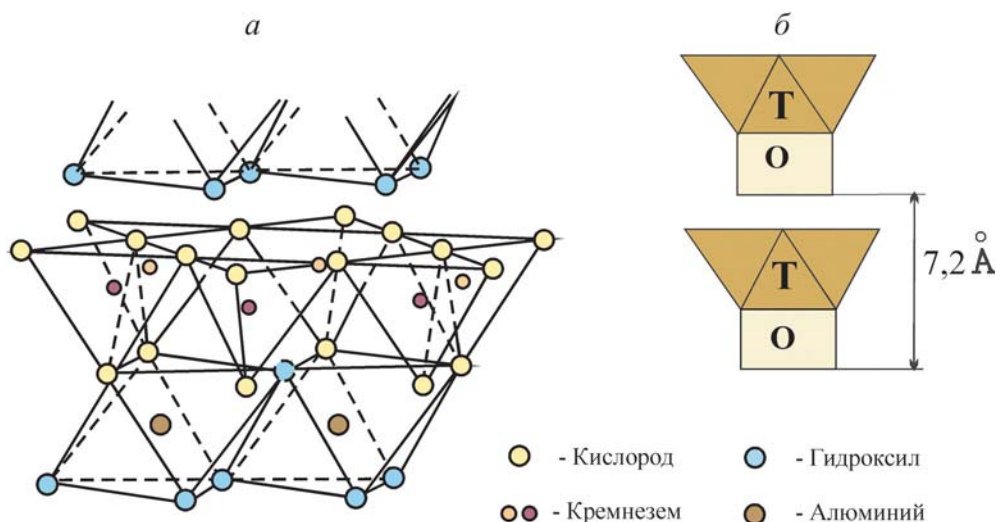
В природных условиях минералы группы каолинита встречаются в виде мономинеральных глин – *каолинов* или в составе глинистых пород осадочного комплекса. В первом случае они образуются в верхней части кор выветривания гранитов, магматитов, гнейсов или при гидротермальном метасоматическом изменении кислых эффузивов. В результате размыва и переотложения каолинистых кор выветривания могут формироваться отложения каолинов осадочного происхождения (вторичные каолины). Значительно чаще минералы группы каолинита встречаются в глинистых полиминеральных породах осадочного происхождения как обломочные породообразующие минералы, попадающие в водную среду при размыве каолиновых кор выветривания.

Среди минералов группы каолинитов встречаются несколько минеральных разновидностей: каолинит, галлуазит, диккит, накрит. Наибольшее распространение в глинистых породах имеет собственно каолинит и его политипная разновидность – галлуазит.

*Каолинит* имеет слоистую структуру. Каждый из слоев состоит из одной кремнекислородной тетраэдрической сетки (Т) и одной алюмокислородно-гидроксильной октаэдрической сетки (О), сочлененных водородными и молекулярными связями в единый слой так, что вершины тетраэдров прижимаются к вершинам октаэдров (рис. 2.11). Все вершины кремнекислородных тетраэдров направлены в одну сторону – по направлению к середине структурного слоя.

В плоскости сочленения двух сеток 2/3 атомов кислорода – общие для октаэдрических и тетраэдрических сеток, а 1/3, состоящая из гидроксидов октаэдрической сетки, не связана с тетраэдрами и находится прямо под «дыркой» гексагональной ячейки атомов кислорода в тетраэдрической сетке.

По характеру заполнения октаэдрического слоя каолинит относится к диоктаэдрическим минералам. Детальные рентгеновские и электроннографические исследования Г.Бриндли (Brindley, 1951), Б.Б.Звягина (1964), В.А.Дрица (1975) и др. показали, что минерал обладает триклинной структурой со следующими параметрами кристаллической решетки:  $a=5.14 \text{ \AA}$ ;  $b=8.93 \text{ \AA}$ ;  $c=7.37 \text{ \AA}$ ;  $\alpha=91.6^\circ$ ;



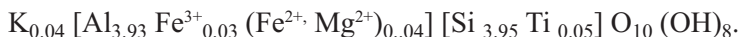
**Рис. 2.11.** Структура каолинита: *a* – атомная; *б* – схематическая.

$\beta=104.8^\circ$ ;  $\gamma=89.9^\circ$ . При снижении степени совершенства кристаллической решетки структура каолинита может переходить в моноклинную. На дифрактограмме каолинит дает четкое отражение первого порядка, равное  $d=7.16 \text{ \AA}$  и ряд отражений более высоких порядков.

Считается, что в наиболее чистых («идеальных») каолинитах изоморфизм отсутствует, и их структурная формула имеет вид



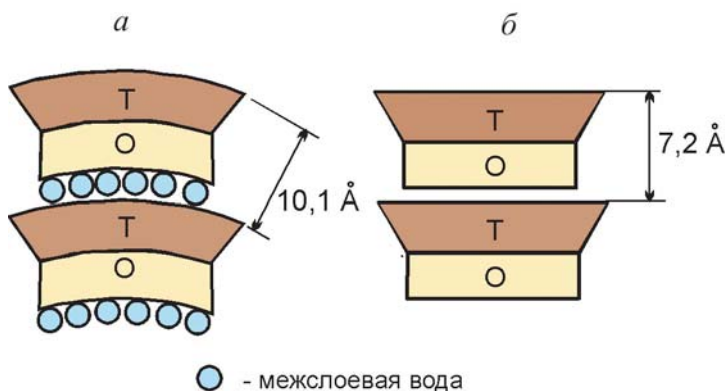
Однако для большинства каолинитов все же выявлены небольшие изоморфные замещения: установлено, что среди октаэдрических катионов встречаются атомы  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , а в состав тетраэдров может входить незначительное количество атомов  $\text{Ti}^{4+}$ . Поэтому усредненная структурная формула каолинита выглядит следующим образом:



Прилегающие структурные слои связаны между собой молекулярными и водородными взаимодействиями между атомами кислорода (O) и гидроксильными группами (OH). Энергия этих связей намного превышает энергию гидратации межслоевого пространства, поэтому минералы каолинитовой группы не обладают внутрикристаллическим разбуханием.

Второй представитель глинистых минералов со структурой 1:1 – *галлуазит*. Его структура детально изучена рядом авторов (Sudo, Ossaka, 1952; Chukhrov, Zvyagin, 1966; Bates et al., 1954; Askenasy et al., 1973) и др. Интересные данные о структуре галлуазита были получены при его исследовании с применением электронного микроскопа, снабженного климатической камерой (Kohtama et al., 1978).

Галлуазит отличается от каолинита наличием молекул воды между структурными слоями. В зависимости от количества межслоевой воды различают две разновидности галлуазита: *гидрогаллуазит* – водная форма галлуазита



**Рис. 2.12.** Схематическая структура: а – гидрогаллуазита и б – дегидратированного галлуазита.

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=4$ ) и дегидратированный (безводный) галлуазит ( $n=2$ ) (рис. 2.12). Промежуточная между ними форма получила название *метагаллуазита*. Микрористаллы гидрогаллуазита имеют не псевдогексагональную, а трубчатую форму. Считается, что специфическая трубчатая форма возникает из-за несоответствия размеров тетраэдрической и октаэдрической сеток, приводящего к появлению напряжений внутри слоя и его изгибу.

Гидрогаллуазит при нагревании до температуры  $60^\circ\text{C}$  легко теряет значительную часть воды и переходит в метагаллуазит – метастабильную форму, обладающую устойчивостью в определенном интервале температур. Считается, что метагаллуазит состоит из беспорядочно чередующихся гидратированных и негидратированных слоев: в среднем на каждые 8–10 каолининовых слоев приходится примерно один слой молекул воды. При дальнейшем нагревании гидрогаллуазита до  $400^\circ\text{C}$  происходит полное удаление молекул воды с образованием дегидратированного галлуазита.

Вследствие неупорядоченного строения галлуазит трудно поддается детальным структурным исследованиям. По данным Б.Б.Звягина (1964) ячейка дегидратированного галлуазита имеет моноклинное строение и состоит из двух каолининовых слоев. Параметры ячейки неодинаковы в кислородной и гидроксильной плоскостях: ширина ячейки в первой равна  $5.14 \text{ \AA}$ , а во второй –  $5.06 \text{ \AA}$ ; длина ячейки составляет соответственно  $8.93$  и  $8.62 \text{ \AA}$  (Грим, 1956).

Гидрогаллуазит дает на рентгеновской дифрактограмме рефлекс от базальной плоскости, соответствующий  $d = 9.5\text{--}10.2 \text{ \AA}$ . При дегидратации межплоскостное расстояние галлуазита становится близким к таковому у каолинита ( $d = 7.2 \text{ \AA}$ ).

#### 2.4.2. Сметиты

Особое внимание в минералогии глин уделяется минералам группы сметитов, обладающим внутрикристаллическим разбуханием. Описание структуры этих минералов даны в работах К.Росса и С.Хиндрикса (Ross, Hendriks, 1945); Д.Мак-Эвана, (1955); Р.Грима, (1956); Дж.Меринга (J.Mering, 1975); В.А.Дрица и А.Г. Коссовской (1990) и многих других. Общегрупповое название «сметиты»

ты» удобнее, чем употреблявшийся ранее термин «минералы монтмориллонитовой группы», так как монтмориллонит – один из минеральных видов этой группы.

Смектиты широко распространены в почвах, современных и древних корах выветривания, толщах осадочных и вулканогенно-осадочных пород. Они образуются в широком диапазоне физико-химических и термодинамических обстановок земной коры. Чаще всего их образование идет при выветривании за счет гидролиза вулканогенных пород, а также при гальмиролитическом разложении вулканогенного материала в морских условиях в процессе их гидротермального превращения. Смектиты иногда называют «эмбриональной» кристаллической фазой, которая легко трансформируется в изменяющихся термодинамических условиях в более устойчивые и стабильные слоистые силикаты: первоначально смешанослойные, а затем слюды и/или хлориты.

Как и большинство слоистых алюмосиликатов, по кристаллохимическим особенностям смектиты подразделяются на ди- и триоктаэдрические разности, в пределах которых выделяются минеральные типы. Среди диоктаэдрических смектитов наиболее изучены монтмориллониты, бейделлиты, нонтрониты, а среди триоктаэдрических – сапониты и гекториты (табл. 2.10). Наименования минералов, указанные в таблице, широко используются в литературе за исключением *бейделлита*, существование которого в качестве самостоятельного минерала многими исследователями подвергается сомнению.

Среди триоктаэдрических минералов наиболее распространен *монтмориллонит*. Как следует из его структурной формулы, изоморфные замещения в тетраэдрических сетках монтмориллонита развиты слабо и выражаются в незначительном замещении  $Si^{4+}$  на  $Al^{3+}$ . Основные изоморфные замещения в монтмориллоните приурочены к октаэдрической сетке, где  $Al^{3+}$  замещается на двухвалентные катионы  $Fe^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ . Таким образом, характерная особенность монтмориллонита – сосредоточение отрицательного заряда главным образом в его октаэдрах. Компенсация заряда осуществляется катионами  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  и др., расположенными в межслоевых промежутках структуры. Поэтому к монтмориллонитам относят диоктаэдрические богатые алюминием смектиты, у которых величина октаэдрического отрицательного заряда превышает заряд тетраэдрических сеток.

Таблица 2.10

Минералы группы смектитов\*

Серия	Минерал	Структурная формула на $\frac{1}{2}$ ячейки
Диоктаэдрическая	Монтмориллонит	$K_x^+ Al_{2-x} (Fe^{2+}, Mg)_x Si_4 O_{10} \cdot (OH)_2 \cdot n H_2O$
	Бейделлит	$K_x^+ Al_2 (Si_{4-x} Al_x) O_{10} n H_2O$
	Нонтронит	$K_x^+ Fe_{2-3x}^{3+} (Si_{4-x} Al_x) O_{10} (OH)_2 n H_2O$
Триоктаэдрическая	Сапонит	$K_x^+ (Mg_{3-y} Fe_y^{2+}) (Si_{4-x} Al_x) O_{10} (OH)_2 n H_2O$
	Гекторит	$K_x^+ (Mg_{3-x} Li_x) Si_4 O_{10} (OH)_2 n H_2O$

\*Примечание.  $K_x^+$  - межслоевые катионы ( $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  и др.); n - количество молекул межслоевой воды, которое зависит от вида катиона, температуры и влажности среды; в воздушно-сухом состоянии при обычных комнатных условиях  $n=4+6$  при двухвалентных  $K^+$ , и примерно 3 - при одновалентных.



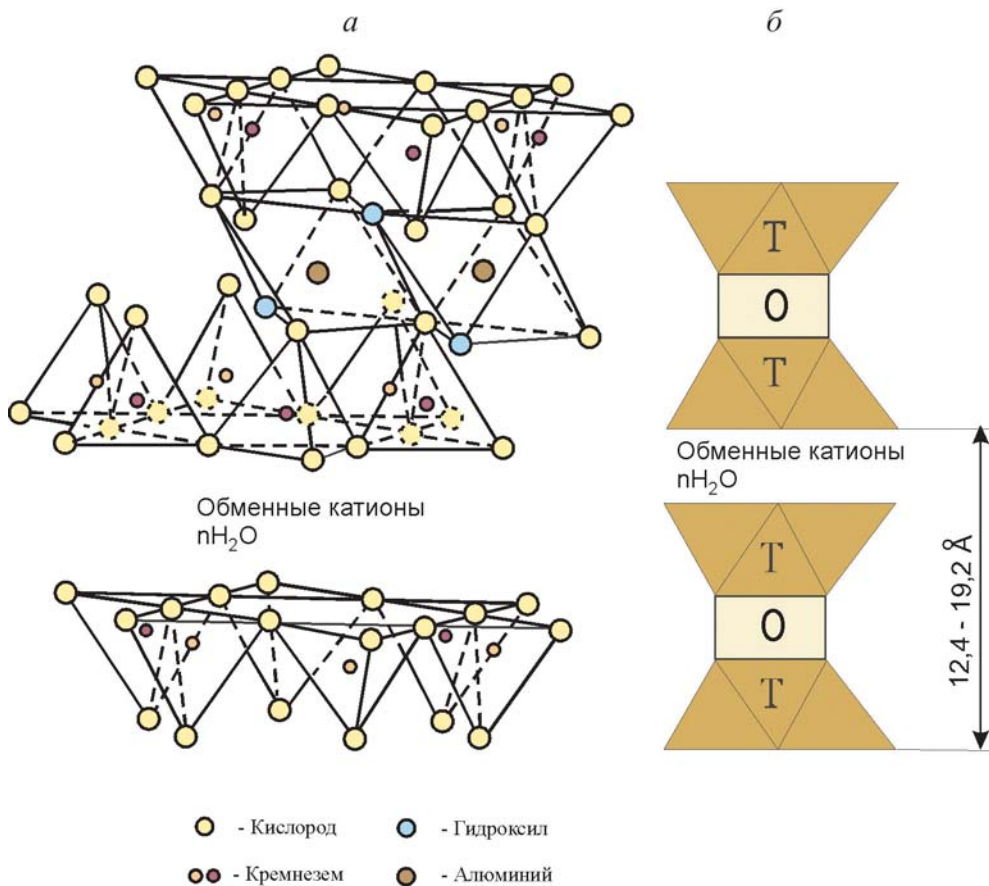
В отличие от монтмориллонита в структуре *бейделлита* отрицательный заряд слоев сосредоточен в тетраэдрических сетках и обусловлен замещением  $\text{Si}^{4+}$  на  $\text{Al}^{3+}$ . Аналогичной особенностью обладают также *нонтрониты*, отличаюсь от бейделлитов только тем, что октаэдрические катионы  $\text{Al}^{3+}$  у них заменены катионами  $\text{Fe}^{3+}$ .

Среди триоктаэдрических разновидностей смектитов наиболее широко распространены *сапониты* и *гекториты*. Первый характеризуется высоким содержанием  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  в октаэдрической сетке. Дефицит положительного заряда в структуре сапонита возникает в основном за счет нестехиометрического замещения  $\text{Si}^{4+}$  на  $\text{Al}^{3+}$  в тетраэдрических позициях. Специфическая особенность *гекторита* – его отрицательный заряд формируется в октаэдрах при нестехиометрическом замещении с участием одновалентного катиона  $\text{Li}^+$ .

Более детально особенности кристаллического строения смектитов можно рассмотреть на примере монтмориллонита – наиболее распространенного минерала этой группы. Структура монтмориллонита представляет ритмичное (упорядоченное) чередование силикатных слоев типа 2:1 и межслоевых промежутков, заполненных молекулами воды и обменными катионами (рис. 2.13). Силикатные слои монтмориллонита представляют комбинацию двух тетраэдрических и одной октаэдрической сеток. Обе тетраэдрические сетки ориентированы навстречу друг другу таким образом, что вершины тетраэдров, обращенные внутрь слоя, являются одновременно вершинами расположенной между ними октаэдрической сетки. Октаэдрическая координация катионов достигается за счет дополнительных групп ОН, находящихся (в проекции на плоскость слоя) в центре каждой гексагональной ячейки тетраэдрической сетки. В октаэдрической сетке октаэдры соединены боковыми ребрами, причем из шести вершин каждого октаэдра две представлены гидроксильными группами ОН, а остальные – атомами кислорода. Средние размеры структурной ячейки имеют следующие величины:  $a = 5.18 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.87 \text{ \AA}$ .

Состав природного монтмориллонита весьма изменчив и зависит от замещения тетраэдрического кремния алюминием, а октаэдрического алюминия – магнием, железом, цинком, никелем, литием и т. д. В тетраэдрической сетке замещение  $\text{Si}^{4+}$  на  $\text{Al}^{3+}$  ограничено 15%. В октаэдрической сетке степень замещения изменяется от самых малых значений вплоть до полного замещения. При замещении алюминия железом образуется нонтронит, а полное замещение  $2\text{Al}^{3+}$  на  $3\text{Mg}^{2+}$  приводит к образованию триоктаэдрического минерала сапонита.

Характерной особенностью структуры монтмориллонита является то, что молекулы воды и других полярных образований, например некоторых органических соединений, могут проникать между структурными слоями, вызывая внутрискристаллическое разбухание и изменение параметра решетки в направлении оси  $c$ . В связи с этим величина периода  $c$  у монтмориллонита не постоянная, а изменяется примерно с  $9.6 \text{ \AA}$  при отсутствии полярных молекул между структурными слоями до полного разобщения отдельных слоев. Даже в воздушно-сухом состоянии в межслоевом пространстве монтмориллонитов может содержаться некоторое количество адсорбированных молекул воды, зависящее от состава обменных катионов. Поэтому параметр  $c$  монтмориллонитов определяется составом обменных катионов и степенью их гидратации. Так, монтмориллонит, насыщенный катионом  $\text{Na}^+$ , в воздушно-сухом состоянии имеет в межслоевом пространстве один слой молекул воды.



**Рис. 2.13.** Структура монтмориллонита: *a* – атомная; *б* – схематическая.

При этом межплоскостное расстояние в направлении оси *c* составляет 12,4 Å. Монтмориллонит с обменным катионом  $\text{Ca}^{2+}$  содержит два молекулярных слоя воды и имеет межплоскостное расстояние в направлении оси *c* 15,6 Å. В случае адсорбции полярных органических молекул между силикатными слоями величина периода *c* также изменяется в зависимости от размера и геометрии органической молекулы.

Разбухание монтмориллонитов обратимо: при высушивании молекулы воды уходят из межслоевого пространства, а размер структурной ячейки монтмориллонита по оси *c* вновь становится равным 9,6 Å.

### 2.4.3. Гидрослюды

Согласно кристаллохимической классификации В.А.Дрица и А.Г.Коссовской (1991) все слюдяные минералы разделяются на две большие группы: истинные слюды и гидратированные слюды. Первые в природных условиях встречаются в виде хорошо окристаллизованных минералов слюд (мусковит, биотит,

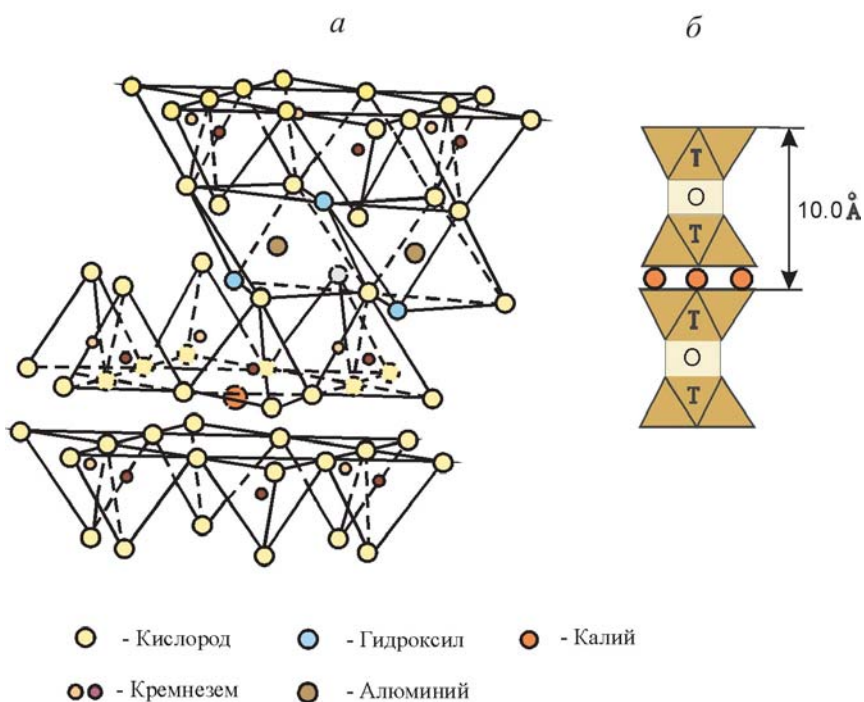
вермикулит) в магматических и метаморфических породах, а вторые – в виде тонкодисперсных глинистых минералов, входящих в состав пород осадочного, элювиального и гидротермального происхождения. Минералы группы гидрослюдов – пороодообразующие минералы большинства глин. Они отличаются высокой стабильностью в различных термодинамических условиях, что обуславливает их широкое распространение в осадочных толщах земной коры

Для диоктаэдрических гидратированных слюдистых минералов характерно, что катионы калия занимают в их структурах не все межслоевые позиции. Этот эффект обусловлен изоморфными замещениями типа  $Al^{4+} + K \leftrightarrow Si^{4+} + \square$ , где  $\square$  соответствует межслоевой позиции, не занятой калием (Дриц, Коссовская, 1991). В структурах гидратированных слюдистых минералов межслоевые позиции наряду с калием занимают молекулы  $H_2O$ . Это одна из причин повышенной гидратированности этих минералов (Слонимская и др., 1978).

Кроме того, в гидрослюдах не менее 10% катионов, занимающих возможные межслоевые позиции, находятся в гидратированном состоянии и, как правило, участвуют в обменных реакциях. Содержание гидратированных катионных позиций четко коррелируется с количеством разбухающих слоев в структуре гидрослюда. Последнее послужило основой для подразделения минералов группы гидрослюдов на две подгруппы. К первой относятся *иллиты* – слюдоподобные минералы, содержащие не более 5–10% разбухающих межслоев; ко второй – слюдоподобные минералы под общим названием *гидрослюды*, содержащие 10–20% разбухающих межслоев. Если количество разбухающих межслоевых промежутков более 20%, то такие образования относятся уже к группе смешанослойных минералов (Дриц, Коссовская, 1991).

Образование минералов группы гидрослюдов идет различными путями, наиболее обычны процессы трансформации, связанные как с прогрессивным литогенезом, так и с деградацией под влиянием гипергенных воздействий (Дриц, Коссовская, 1991). В термодинамических условиях верхней зоны земной коры минералы гидратированных слюд обладают достаточно высокой стабильностью, что определяет их широкое распространение среди осадочных пород. Однако в природных условиях эти минералы очень редко встречаются в мономинеральной форме, что усложняет их детальное кристаллохимическое исследование. Поэтому представления о структуре иллита и гидрослюды в основном получают на основе исследования истинных слюд – мусковита и биотита.

Основной элемент структуры слюды – слой, состоящий из двух кремнекислородных тетраэдрических сеток и одной октаэдрической сетки (рис. 2.14). Вершины тетраэдров каждой кремнекислородной сетки направлены к середине структурного элемента и скомбинированы с атомами октаэдрической сетки так, что образуют единый слой. Структурный мотив у слюд такой же, как и у монтмориллонита (2:1) с тем отличием, что в хорошо окристаллизованных слюдах 1/4 часть атомов кремния замещена алюминием, а отрицательный структурный заряд уравнивается практически не участвующими в обмене ионами калия. Слои структуры распространены в направлениях *a* и *b* и наложены друг на друга в направлении *c*. Ионы калия находятся между слоями, где они частично погружены в гексагональные ячейки, имеющиеся на поверхности кислородных слоев. Смежные слои расположены так, что ионы калия равноудалены от 12 атомов кислорода, из которых к каждому слою относится по 6 атомов.



**Рис. 2.14.** Структура слюды (мусковита): *a* – атомная, *б* – схематическая.

Иллитовые и гидрослюдистые глинистые минералы могут отличаться рядом особенностей от хорошо окристаллизованных слюд. По сравнению со слюдами они характеризуются меньшей степенью замещения  $\text{Si}^{4+}$  на  $\text{Al}^{3+}$ . Так, в хорошо окристаллизованных слюдах замещена 1/4 часть атомов  $\text{Si}^{4+}$ , в иллитах и гидрослюдах лишь 1/6. Поэтому молекулярное отношение кремнезема к глинозему у этих минералов более высокое, чем у хорошо окристаллизованных слюд, а неуравновешенный отрицательный заряд уменьшается от значения 1.15 на 1/2 элементарной ячейки примерно до 0.84. Большинство иллитовых и гидрослюдистых глинистых минералов диоктаэдрические, однако встречаются триоктаэдрические иллиты (Грим, 1956). Межслоевые ионы калия частично могут быть замещены такими катионами, как  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ . В наложении слоев в направлении оси *c* имеется некоторая неупорядоченность, а размеры частиц природных иллитов и гидрослюд весьма малы – порядка нескольких микрометров и менее. Структурная ячейка гидрослюды имеет размеры:  $a = 5.18 \text{ \AA}$   $b = 8.96 \text{ \AA}$ .

Характерные особенности *иллитов* – отсутствие или незначительное количество (<10%) разбухающих слоев, наличие двухвалентных катионов в октаэдрах и более низкая степень замещения Si на Al в тетраэдрах, чем у мусковитов. В западной литературе термин «иллит» используется как для описания всей группы высокодисперсных слюдистых минералов осадочных пород, так и для характеристики минерального вида. По данным В.А.Дрица и А.Г.Коссовской (1991) иллиты с неразбухающими межслоями встречаются исключительно

редко. Более широко среди осадочных пород распространен минеральный вид – гидрослюда, содержащий до 10–20% разбухающих межслоев.

Обобщенная структурная формула для гидрослюды имеет следующий вид:

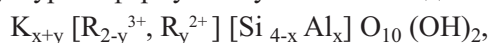


где  $(x+y)$ , как правило, более 0.8, но не превышает 1.0.

Важная кристаллохимическая особенность слюдястых минералов – их железистость, обусловленная замещением  $Al^{3+}$  на  $Fe^{3+}$  и  $Mg^{2+}$  на  $Fe^{2+}$ . Даже невысокожелезистые разновидности диоктаэдрических слюд не могут образовывать сравнительно крупные монокристаллические выделения, а встречаются лишь в дисперсном состоянии и не относятся к истинно слюдястым минералам. Среди железистых минералов группы гидрослюды наиболее распространен *глауконит*.

Большинство исследователей считают, что глаукониты – аутигенные диагенетические минералы, формирующиеся в морской среде и окислительно-восстановительной обстановке, способствующей участию железа в минералообразовании (Николаева, 1977; Лисицына, Бутузова, 1981; Дриц, Коссовская, 1991; Odom, 1984).

Усредненная структурная формула глауконита выглядит следующим образом:



где  $R^{3+}$  обычно представлены катионами  $Fe^{3+}$  и  $Al^{3+}$ , а  $R^{2+}$  – катионами  $Mg^{2+}$  и  $Fe^{2+}$ .

Глаукониты содержат не более 5% разбухающих слоев. Величина слоевого заряда глауконитов всегда ниже, чем у истинных (крупнокристаллических) слюд, но не меньше 0.8 на структурную ячейку. Важно, что в глауконитах отрицательный заряд распределен примерно поровну в тетраэдрах и октаэдрах.

#### 2.4.4. Вермикулиты

Из минералов *группы вермикулита* в глинистых породах встречаются тонкодисперсные вермикулиты, подразделяющиеся по характеру заполнения октаэдрического пространства на ди- и триоктаэдрические.

Структура вермикулитов, так же как структуры монтмориллонита и гидрослюды, состоит из двух тетраэдрических сеток и одной октаэдрической, между которыми находятся два слоя молекул воды толщиной 4.98 Å. Принято считать, что вода в межпакетном пространстве вермикулита находится в виде двухслойной сетки с расположенными в ней в октаэдрической координации обменными катионами  $Mg^{2+}$ . Молекулы воды формируют гексагональную сетку и геометрически хорошо накладываются на кислородную поверхность тетраэдрического слоя вермикулита.

Обобщенная структурная формула триоктаэдрического вермикулита имеет следующий вид:  $Mg_{0.67}(Al, Si)_4Mg_3O_{10}(OH)_2$ . Величина отношения  $Al:Si$  в тетраэдрическом слое обычно колеблется от 1:2 до 1:3. Межслоевой комплекс представлен катионами  $Mg^{2+}$  реже  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$  и  $H^+$ .

Данные структурных исследований показывают, что у вермикулитов смещение слоев упорядочено в направлении оси  $a$  и менее упорядочено в направлении оси  $b$ . Структурная ячейка вермикулита имеет следующие размеры:  $a=5.34$  Å;  $b=9.20$  Å;  $c=28.91$  Å;  $\beta=93^\circ 15'$  (Грим, 1965).

При нагревании вермикулита до 400 °С вода легко удаляется из межслоевого комплекса и параметр кристаллической решетки  $c$  изменяется от 14.3 Å



почти до 10 Å. Однако уже при комнатной температуре вермикулит быстро гидратируется, восстанавливая прежние параметры решетки. После прокаливания вермикулита при температуре 700°C его решетка больше не расширяется. Основное базальное расстояние такого вермикулита равняется 9.4 Å.

Поскольку вермикулит обладает электрически неуравновешенной разбухающей решеткой с межслоевым обменным комплексом, то по некоторым свойствам он сходен с монтмориллонитом. Так, например, он проявляет равную монтмориллониту или даже чуть большую емкость обмена. Однако в отличие от монтмориллонита разбухание вермикулита в воде идет до определенного предела, соответствующего примерно образованию в межслоевом пространстве двойного слоя воды. Дальнейшее разбухание его невозможно. Это может быть объяснено тем, что плотность неуравновешенного заряда структурного слоя у вермикулита выше, чем у монтмориллонита. Кроме того, у вермикулита заряд располагается ближе к поверхности структурного слоя, чем у монтмориллонита, так как он возникает в тетраэдрической сетке. Поэтому взаимодействие между структурными слоями у вермикулита более сильное, чем у монтмориллонита. В то же время оно несколько слабее, чем у гидрослюды из-за присутствия межслоевой воды и гидратации катионов-компенсаторов.

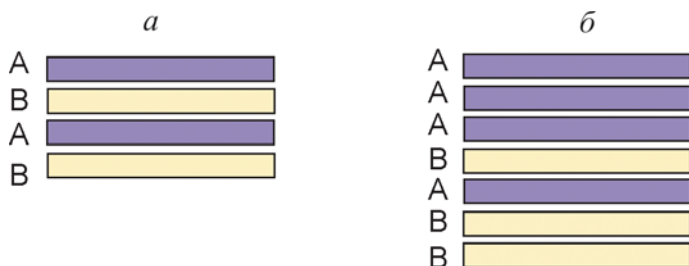
#### 2.4.5. Смешанослойные

В природных условиях часто встречаются минералы, представляющие комбинации структурных слоев различного типа. Обычно они образуют переходные фазы при различных минеральных трансформациях в ходе выветривания или диагенеза. Глинистые минералы такого типа получили название *смешанослойных*.

Впервые смешанослойные минералы были описаны Ж.Грунером в 1934 г. В последующие годы их изучением был занят ряд ученых, среди которых следует отметить В.А.Дрица и Б.А.Сахарова (1976), Р.Рейнолдса (Reynolds, 1980), Б.П.Градусова (1976), В.А.Дрица и А.Г.Коссовскую (1990).

Группа смешанослойных минералов – одна из наиболее распространенных среди глинистых пород. Так, по данным У. Уивера (1978) 70% из 6000 изученных им образцов осадочных пород различного возраста содержали смешанослойные образования. Наиболее часто встречаются минералы со смешанным сочетанием слоев гидрослюды и монтмориллонита, хлорита и вермикулита, гидрослюды и хлорита, монтмориллонита и вермикулита, монтмориллонита и каолинита. Образование смешанослойных структур объясняется идентичностью структурных мотивов элементарных слоев различных глинистых минералов, что создает условия для сосуществования слоев различного типа в пределах одного кристаллического образования.

По количеству чередующихся слоев различного типа смешанослойные минералы, как правило, двухкомпонентные, хотя известны случаи трехкомпонентного строения. По характеру чередования слоев рассматриваемые минералы подразделяются на два типа: с упорядоченным и неупорядоченным чередованием слоев. У первых наложение различных слоев в направлении оси *c* упорядоченное (рис. 2.15, *a*). Поэтому элементарная ячейка такого минерала определяется суммой составляющих слоев, а на дифракционных графиках наблюдаются регулярные базальные отражения от плоскости (*001*).



**Рис. 2.15.** Схематическая структура смешанослойных минералов. Чередование слоев: *а* – упорядоченное, *б* – неупорядоченное.

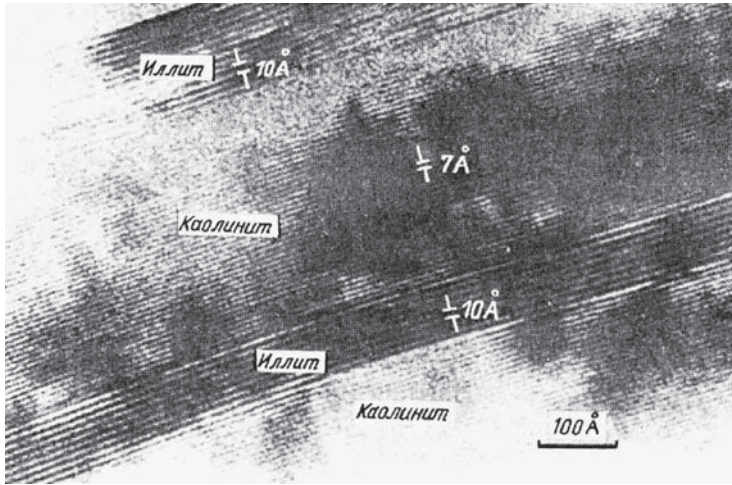
Смешанослойные с упорядоченным чередованием слоев, например типа А и В, имеют собственные названия и характеризуются строгой периодичностью по нормали к слоям. Среди диоктаэдрических минералов с упорядоченным чередованием слоев выделяется *ректорит* и *тарасовит*, в структуре которых чередуются слои иллитового (А) и смектитового (В) типа соответственно по закону АВ АВ (Дриц, Коссовская, 1990).

Другой тип смешанослойных минералов характеризуется неупорядоченным (нерегулярным) переслаиванием слоев различного типа (рис. 2.15, *б*). У неупорядоченных смешанослойных чередование слоев носит случайный характер. Наиболее распространенные минералы этого типа – диоктаэдрические смешанослойные слюда-смектиты, каолинит-смектиты, хлорит-смектиты и др. Структурные исследования смешанослойных с неупорядоченным чередованием твердых фаз крайне затруднительно. В последние годы такие исследования проводятся на основе моделирования с применением статистических моделей смешанослойных минералов и математической теории Маркова (Дриц, Сахаров, 1976; Дриц, Коссовская, 1990).

С неупорядоченностью в чередовании различных слоев тесно связано изменение профиля «главного» базального отражения таких смешанослойных минералов: чем больше структурная неоднородность кристаллитов в направлении нормали к их базальным плоскостям, тем асимметричнее и шире базальное отражение, характеризующее кажущееся межплоскостное расстояние смешанослойного образования.

Благодаря разработке просвечивающих электронных микроскопов высокого разрешения стало возможно изучать характер заполнения межслоевого пространства в смектитах и смешанослойных образованиях. В оптимальных условиях высокоразрешающая электронная микроскопия позволяет получать изображения слоев с разрешением структурных деталей порядка 3 Å. На изображении наблюдается чередование параллельных контрастных светлых и темных полос, расстояния между которыми соответствуют межслоевым расстояниям в изучаемом минерале. На рис. 2.16 представлено фото смешанослойного минерала с отчетливо различаемым переслаиванием слоев каолинита (7 Å) и иллита (10 Å).

Смешанослойные минералы играют исключительно важную роль в преобразовании глинистых минералов в ходе литогенеза. Структура смешанослойных и прежде всего наличие у них различных межслойных промежутков оказываются очень чувствительными к изменению внешней среды и сравни-



**Рис. 2.16.** Изображение чередующихся пакетов иллита и каолинита, полученное с помощью высокоразрешающего просвечивающего электронного микроскопа (Ahn, Peacor, 1986).

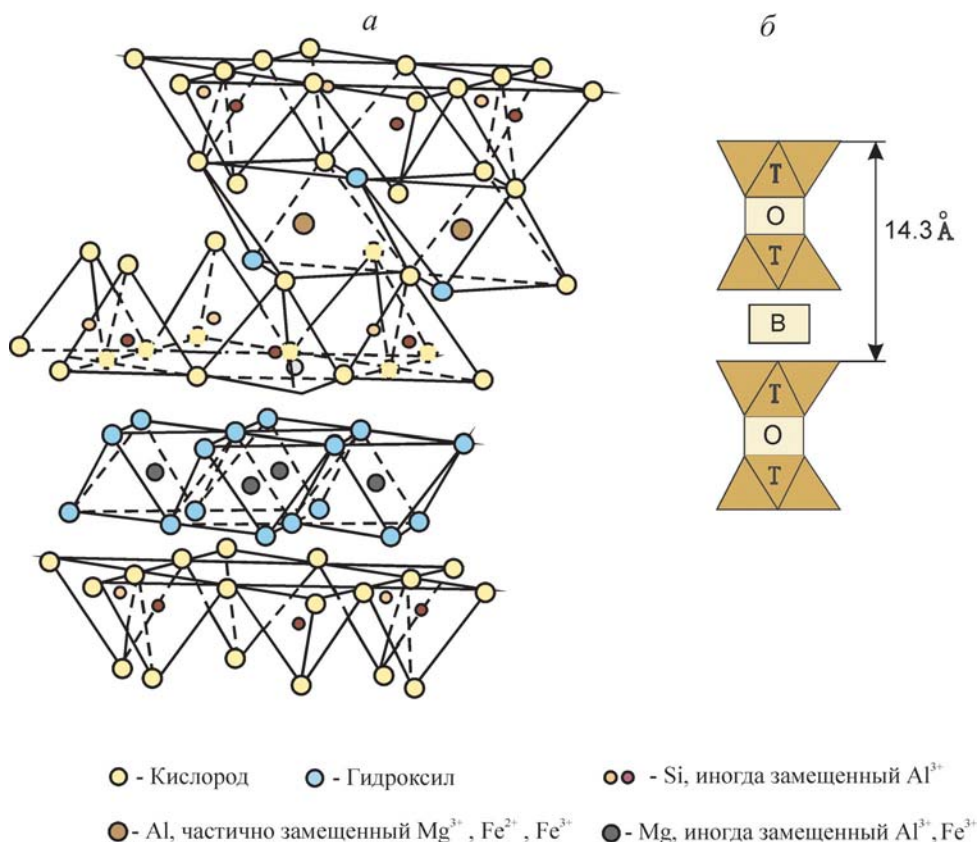
тельно легко трансформируются от одного структурного типа к другому без радикальной перестройки всей структуры. Существование взаимосвязи кристаллохимических особенностей смешанослойных с условиями внешней среды позволяет использовать их в качестве индикаторов последней и таким образом реконструировать палеогеографические обстановки на основе изучения стадийности преобразования одних слоистых силикатов в другие.

#### 2.4.6. Хлориты

Среди магматических, преобразованных вулканогенных и осадочных, а также гидротермальных образований распространены слоистые силикаты, образующие *группу хлоритов*. Кроме того, хлориты встречаются в цементе песчаников и аргиллитов, а также в дисперсных компонентах некоторых осадочных обломочных пород (Foster, 1962; Bailey, 1988; Laird, 1988; Дриц, Коссовская, 1991). Хлориты, встречающиеся в виде дисперсных минералов, представляют наибольший интерес из-за специфических свойств минералов глинистого ряда.

Несмотря на то, что хлориты встречаются в осадочных породах достаточно часто, они почти никогда не являются преобладающими минералами (за исключением хлоритовых сланцев). Одна из отличительных особенностей этих минералов – слабая устойчивость в зоне гипергенеза. Часто наблюдаемый палево-желтый цвет дисперсных пород в приповерхностных горизонтах обусловлен в основном разложением хлоритов – окислением  $Fe^{2+}$  октаэдрических сеток минерала. Эта особенность состава хлоритов и определяет их способность относительно быстро «исчезать» из аэрируемых горизонтов.

Хлориты имеют структуру типа 2:1:1, состоящую из чередующихся слюдopodobных и бруситоподобных слоев (рис. 2.17). Слои распространены в направлениях осей *a* и *b* и наложены друг на друга в направлении оси *c*.



**Рис. 2.17.** Структура хлорита: *a* – атомная; *б* – схематическая.

Слюдяные слои триоктаэдрические и имеют следующий состав:  $(SiAl)_4(MgFe)_3O_{10}(OH)_2$ . Бруситовые слои состоят из  $(Mg, Al)_3(OH)_6$ . Вследствие замещений  $Si^{4+}$  на  $Al^{3+}$  слюдяной слой содержит отрицательный заряд, который уравнивается положительным зарядом бруситового слоя, обусловленным замещениями  $Mg^{2+}$  на  $Al^{3+}$ .

На элементарную ячейку в хлорите приходится два бруситовых и два слюдяных слоя. Согласно данным Б.Б.Звягина (1966) чередующиеся слои беспорядочно смещены друг относительно друга в направлении оси *b*, поэтому большинство хлоритов имеет моноклинную симметрию с параметрами структурной ячейки  $a = 5.3 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.3 \text{ \AA}$ ,  $c = 28.52 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 97^\circ 8'$ .

Члены группы хлоритов отличаются друг от друга количеством замещений в пределах бруситового слоя, а также в тетраэдрических и октаэдрических позициях слюдяного слоя. Кроме того, они различаются по более тонким особенностям взаимной ориентировки октаэдрических и тетраэдрических сеток в слюдяном слое, расположению слюдяных и бруситовых слоев и наложению их друг на друга.

Замещения в тетраэдрических сетках находятся в пределах от  $Si_3Al$  до  $Si_2Al_2$ , а замещения в октаэдрических сетках – от  $Mg_5Al$  до  $Mg_4Al_2$ . В зави-

симости от степени замещенности катионами октаэдрических позиций среди хлоритов выделяются октаэдрические и триоктаэдрические разновидности. В первом случае октаэдрические сетки слюдяного и бруситового слоев заполнены по октаэдрическому принципу, т.е. на каждые два заселенных октаэдра приходится один вакантный, а во втором – заселение октаэдрических сеток идет по триоктаэдрическому принципу, т.е. с полным заполнением катионами всех возможных октаэдрических позиций.

Кроме основных типов хлоритов выделяются хлориты со смешанным заселением октаэдрических позиций. Так, возможны варианты, когда октаэдрическая сетка 2:1 слоя заселена по диоктаэдрическому принципу, а октаэдрическая сетка бруситового слоя по триоктаэдрическому принципу. Хлориты с такой структурой получили название *дистриоктаэдрических*. В том случае, когда диоктаэдрические сетки в слое 2:1 заселены по триоктаэдрическому принципу, а бруситового слоя – по октаэдрическому, структуры хлоритов называются *тридиоктаэдрическими* (Дриц, Коссовская, 1991).

Анализ изменения базальных рефлексов на дифрактограммах образцов, подвергнутых разным обработкам, позволяет выявить наряду с хорошо окристаллизованными хлоритами так называемые разбухающие хлориты и дефектные хлориты. Характерная особенность разбухающих разновидностей – они способны набухать при обработке органическими жидкостями, как и смектиты, но в отличие от последних сохраняют устойчивость к нагреванию. Дефектные хлориты, напротив, не изменяют структурного состояния после обработки этиленгликолем или глицерином. Однако по мере увеличения температуры нагревания образца происходит последовательное уменьшение толщины хлоритовых пакетов, что проявляется на соответствующих дифрактограммах в смещении первого малоуглового рефлекса в область больших углов  $\theta$ . При этом межплоскостное расстояние этого рефлекса уменьшается от 14 до 10 Å. Возможно, что способность к набуханию появляется у хлоритов с аномально низкими зарядами слоев разного типа.

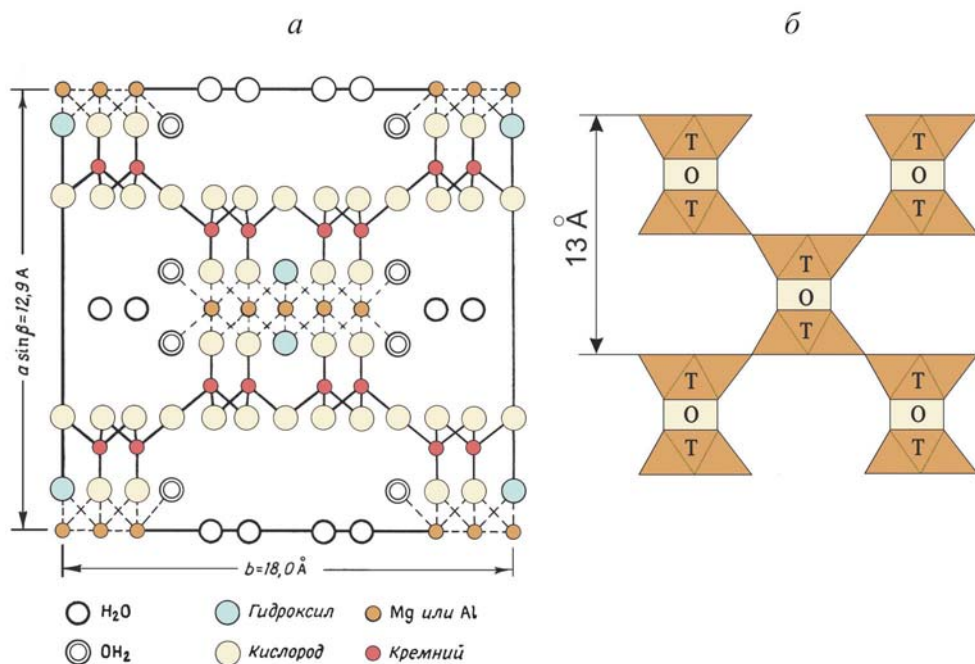
#### 2.4.7. Пальгорскит-сепиолиты

Глинистые минералы со слоисто-ленточной структурой представлены двумя минералами: пальгорскитом и сепиолитом. Оба минерала встречаются в известняках в виде налетов, проблесков и включений небольшой мощности. Полностью сложенные пальгорскитом глины, получившие название аттапульгитовых, были известны в США (штаты Джорджия и Флорида), а также во Франции. В 1959 г. глины этого типа были открыты на Украине в составе бентонитовых глин Черкасского месторождения (Куковский, 1966).

Исследования структуры пальгорскита были выполнены Г.Брадлеем (Bradley, 1940), Ф.Д.Овчаренко и др. (1963), Е.Г.Куковским (1966), Ф.В.Чухровым и В.В.Звягиным (Chukhrov, Zvyagin, 1966) и многими другими.

Структура *пальгорскита* состоит из сдвоенных в ленты одномерных пироксеновых цепочек, направленных параллельно оси *c* (рис. 2.18). Ленты соединены друг с другом основаниями тетраэдров вдоль удлинения так, что вершины их в каждой чередующейся ленте направлены в противоположные стороны. В плоскости *ab* ленты через одну соединены атомами магния в октаэдрической координации. Октаэдрический слой дополнен группами ОН, расположенными





**Рис. 2.18.** Структура палыгорскита: *a* – атомная, *б* – схематическая.

в центральной части октаэдров, а также у их свободных краев. Часть кремния в пироксеновых цепочках и магния в октаэдрах заменена алюминием. Эти замещения компенсируются обменными ионами  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ .

Структурная формула палыгорскита имеет следующий вид (Грим, 1956)  $Mg_5(H_2O)_4(OH)_2 [Si_4O_{10}]_2 \cdot 4H_2O$ . В действительности, как показали исследования черкасского палыгорскита (Овчаренко и др., 1963; Куковский, 1966), химический состав его может быть значительно сложнее: в октаэдрических позициях, помимо  $Mg^{2+}$  и  $Al^{3+}$  может содержаться железо, а в тетраэдрах возможно частичное замещение кремния на алюминий.

Октаэдрические слои в структуре палыгорскита чередуются с соразмерными с ними каналами, идущими строго параллельно ленте. В каналах, поперечное сечение которых составляет 3.7–6.4 Å, расположено два типа молекул воды: 1) прочносвязанные с атомами водорода гидроксильной группы OH октаэдрической сетки, образующейся в результате присоединения атома водорода к гидроксильной группе OH на боковых стенках канала, и 2) связанные с электроотрицательной поверхностью оснований тетраэдров. Последние менее прочно связаны и удаляются при сравнительно невысоких температурах (200–250°C). Элементарная ячейка палыгорскита охватывает два структурных слоя и характеризуется следующими параметрами:  $a = 12.9 \text{ \AA}$ ,  $b = 18 \text{ \AA}$  и  $c = 5.2 \text{ \AA}$ .

Структура *сепиолита* в отличие от палыгорскита образована строенными пироксеновыми цепочками, поэтому поперечное сечение октаэдрических слоев и каналов у сепиолита увеличено на ширину одной цепочки. Элементарная ячейка сепиолита является моноклинной, псевдоромбической и имеет парамет-



ры:  $a = 2 \times 11.6 \text{ \AA}$ ,  $b = 2 \times 7.86 \text{ \AA}$  и  $c = 5.33 \text{ \AA}$ . Идеальная структурная формула для сепиолита следующая (Грим, 1956):  $\text{Mg}_8(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_4 [\text{Si}_6\text{O}_{15}]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

У минералов группы палыгорскит–сепиолит активная поверхность приурочена в основном к «разорванным» связям на ребрах и торцевых участках кристаллов. Разрыв связей при диспергации этих минералов происходит вдоль плоской сетки (110), проходящей через кислородные мостики, связывающие основания тетраэдров смежных лент. Ненасыщенный заряд разорванных связей компенсируется протоном, с образованием гидроксильной группы (ОН). Поэтому ребра кристаллов палыгорскита и сепиолита не несут явно выраженного заряда, но склонны активно образовывать водородные связи, подобно гидроксильной поверхности каолинита.

Наиболее активная поверхность у палыгорскитов и сепиолитов, на которой происходят обменные реакции, – внутренние каналы, их поверхность несет повышенный отрицательный заряд, связанный с изоморфными замещениями в тетраэдрах и октаэдрах. Однако ограниченные размеры каналов позволяют им быть активными только в отношении небольших катионов и молекул.

## 2.5. Заряд глинистых минералов

### 2.5.1. Виды зарядов

Заряд – одна из важнейших характеристик глинистых минералов. С ним связаны основные физико-химические особенности этих минералов, такие как способность связывать воду и органические молекулы, ионный обмен, специфические электрокинетические и другие свойства, влияние на процессы структурообразования и формирования структурных связей. Величина заряда используется как один из классификационных параметров глинистых минералов. При этом важна не только общая величина заряда, но и его распределение между октаэдрическими и тетраэдрическими сетками, поскольку с ним связана энергия взаимодействия структурных слоев между собой и с межслоевыми катионами.

Заряд глинистых минералов образуется за счет процессов, происходящих внутри тетраэдрических и октаэдрических сеток, а также на боковых поверхностях кристаллов и так называемых структурных ступеньках, возникающих на внешних базальных поверхностях кристаллов. Процессы образования заряда внутри кристалла и на его боковых сколах различаются по своей природе и имеют специфические особенности, о которых будет сказано ниже.

Заряд, возникающий внутри структуры, обусловлен изоморфными замещениями и относится к формульной единице минерала. Его величина складывается из нескольких видов заряда, различающихся по своей локализации и способу образования. Образующиеся за счет гетеровалентных замещений в тетраэдрических и октаэдрических сетках заряды получили название соответственно тетраэдрического ( $x$ ) и октаэдрического ( $y$ ). Суммарная величина этих двух зарядов ( $x + y$ ) характеризует заряд слоя. Заряд слоя может варьировать внутри одного минерала в значительных пределах. Однако среднестатистическая его величина для каждого минерала остается достаточно постоянной. Поэтому часто его называют *постоянным зарядом слоя* ( $Z_n$ ).

Заряд боковых сколов и структурных ступенек формируется за счет разорванных валентных связей Si-O-Si и Al-O-Al, он непостоянный и может изме-

няться в значительных пределах в зависимости от pH раствора. По этой причине его принято считать *изменяющимся зарядом* ( $Z_n$ ).

Соотношение между зарядами слоя и боковых сколов зависит от типа структуры минерала. У минералов с неразбухающей структурой типа 1:1 роль заряда боковых сколов достаточно велика и может вносить значительный вклад в величину общего заряда минерала. У минералов со структурой 2:1 относительная величина заряда боковых сколов заметно снижается по мере увеличения изоморфных замещений. По данным С.Андерсена и Г.Спозито (Anderson, Sposito, 1991) у монтмориллонита заряд боковых сколов составляет не более 14% от общего заряда минерала. Большинство же специалистов считает, что его величина не превышает 5–10%.

Суммарная величина постоянного заряда слоя и изменяющегося заряда боковых сколов характеризует *общий заряд минерала*:  $Z_{об} = Z_n \pm Z_n$ .

Несмотря на изменение знака заряда боковых сколов, общий заряд у большинства глинистых минералов остается отрицательным во всем диапазоне изменений pH. Даже структура каолинита, отличающаяся низким изоморфизмом, сохраняет отрицательный заряд при всех возможных изменениях pH. Это свидетельствует о том, что постоянный заряд этого минерала превышает заряд боковых сколов.

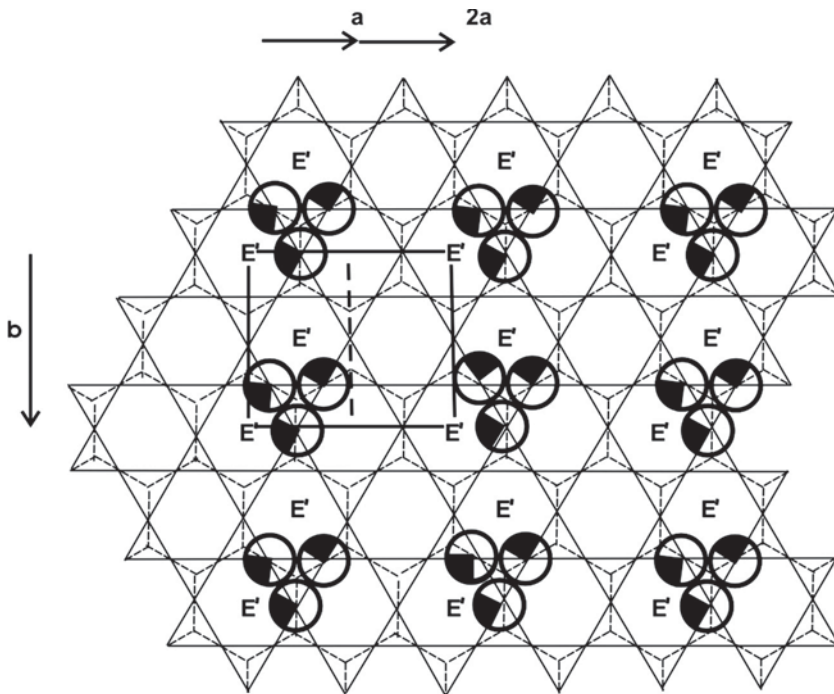
Величина общего заряда помимо изоморфных замещений и pH среды зависит от дисперсности частиц глинистых минералов и соотношения площади боковых сколов и базальных поверхностей. Она возрастает или убывает (в зависимости от pH) с ростом дисперсности у минералов с неразбухающей структурой и слабо зависит от дисперсности минералов с разбухающей структурой 2:1.

### 2.5.2. Заряд базальных поверхностей

При изучении физико-химических свойств глинистых минералов исключительно важно знать распределение постоянного заряда структурного слоя на базальных плоскостях. С этим связан поверхностный потенциал глинистых частиц и все процессы, происходящие на границе минерал–вода.

Для пояснения этого вопроса рассмотрим минерал со структурой 2:1, тетраэдрическая сетка которого имеет катионный состав  $(Si_{3.5} Al_{0.5})^{-0.5}$  и избыточный негативный заряд равный 0.5 элементарного заряда на формульную единицу. Как видно на рис. 2.19, на каждый тетраэдрический заряд (0.5 электрона) на силаксановой (кислородной) поверхности приходится площадка  $2a \times b$ . Атомы кислорода на базальной плоскости Al-тетраэдра несут несбалансированный заряд, равный 1/4 электрона, который в соответствии с правилом Паулинга не компенсируется другими катионами тетраэдрической сетки. Таким образом, триада атомов кислорода Al-тетраэдра получает избыточный заряд равный 3/4 заряда электрона. В результате на силаксановой поверхности возникает достаточно сильное электростатическое поле.

По аналогии можно определить величину заряда базальной поверхности минерала типа 2:1 при гетеровалентном изоморфном замещении в октаэдрической сетке. Для этого предположим, что катионный состав октаэдрической сетки имеет вид  $(Al_{1.5} Mg_{0.5})^{-0.5}$ . Это означает, что кислороды и гидроксилы Mg-октаэдра несут несбалансированный отрицательный заряд –0.5 электрона, который относится к площадке размером  $2a \times b$  (рис. 2.20). Получается, что каждый четвертый апикальный кислород октаэдрической сетки несет заряд равный 1/6



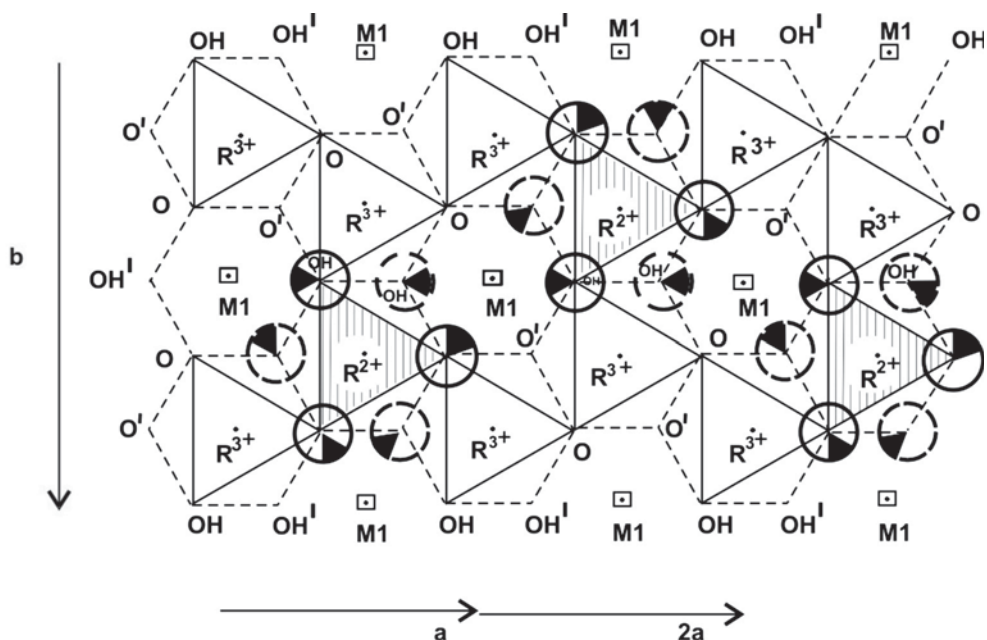
**Рис. 2.19.** Упорядоченная структура зарядов на силикатной (базальной) поверхности смектитового слоя; кругами выделены базальные атомы кислорода с некомпенсированным электрическим зарядом  $E'$ , соответствующим ячейке размером  $2a \times b$  (Güven, 1988).

части несбалансированного заряда. Однако эти кислороды экранированы от базальной поверхности кислородами тетраэдрической сетки. Поэтому следует ожидать, что заряды октаэдрической сетки будут генерировать сравнительно слабое поле на базальных поверхностях.

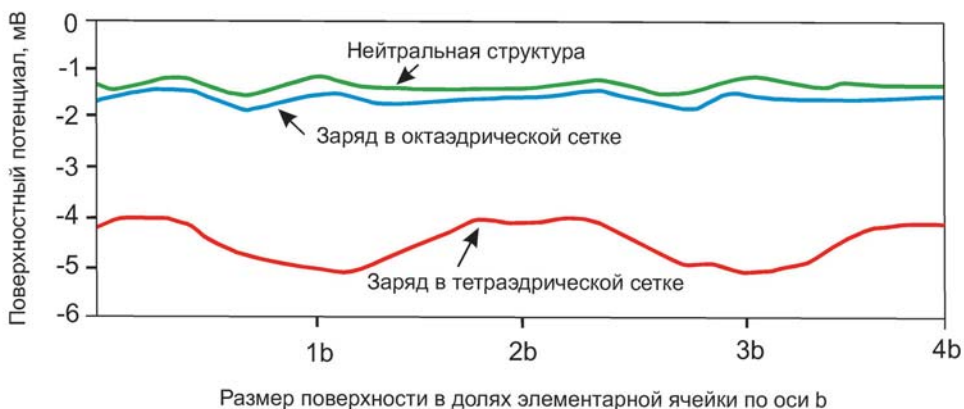
Это предположение было подтверждено В.Блемом (Bleam, 1990), который измерил электростатический потенциал на базальных поверхностях талька, пиррофиллита и смектита. Он установил, что электростатические потенциалы базальных поверхностей пиррофиллита (нейтральная структура) и смектита с октаэдрическим зарядом (монтмориллонит) отличаются между собой незначительно, в то время как потенциал смектита с тетраэдрическим зарядом (бейделлит) существенно выше потенциала двух предыдущих минералов (рис. 2.21). Важно отметить, что потенциал, связанный с тетраэдрическими катионами, имеет на базальной поверхности неравномерную по площади конфигурацию, обусловленную дискретным расположением заряда в тетраэдрах. В то же время потенциал, возбуждаемый зарядом в октаэдрической сетке, распределен более равномерно по всей базальной поверхности.

### 2.5.3. Заряд боковых сколов

Сколы кристаллов глинистых минералов по своему кристаллохимическому строению отличаются от базальных поверхностей. Заряд сколов возникает не



**Рис. 2.20.** Упорядоченная структура зарядов на базальной поверхности октаэдрической сетки; кругами выделены апикальные кислороды с некомпенсированным зарядом, соответствующим ячейке  $2a \times b$  (Güven, 1988).



**Рис. 2.21.** Электростатический потенциал на расстоянии 0.06 нм над базальной поверхностью глинистых минералов с нейтральной структурой, с зарядом в октаэдрической и тетраэдрической сетках (Bleam, 1990).

внутри структуры минерала, а при нарушении сплошности слоев в плоскости  $xy$  и разрыве валентных связей Si-O-Si и Al-O-Al на сколах. Аналогичным образом идет образование зарядов на структурных уступах, возникающих на внешних базальных поверхностях в процессе роста минерала. Свободные ва-

лентные связи нейтрализуются за счет образования сиоловых (Si-OH) и алюиноловых (Al-OH) групп, способных проявлять амфотерные свойства, т.е. диссоциировать в водной среде по кислотному или щелочному типу в зависимости от  $pH$  среды. Остающиеся на сколе радикалы соединений алюминия и кремния образуют потенциалопределяющий слой ионов двойного электрического слоя (ДЭС), создающий поверхностный потенциал боковых сколов ( $\Psi_0$ ) (Güven, 1992)

$$\Psi_0 = \frac{kT}{e} \ln \frac{[H^+]}{[H^+]_{nn}}, \quad (2.6)$$

где концентрация протонов:  $[H^+]$  – в растворе,  $[H^+]_{nn}$  – соответствующая точке нулевого потенциала.

Принимая значение  $kT/e = 25.7$  мВ и переходя на десятичный логарифм, можно получить

$$\Psi_0 (мВ) = 59.2 \cdot \log_{10} \frac{[H^+]}{[H^+]_{nn}}. \quad (2.7)$$

Используя выражение  $pH = -\log_{10}[H^+]$ , получим

$$\Psi_0 (мВ) = 59.2 \cdot [pH_{nn} - pH]. \quad (2.8)$$

Как видно из полученного выражения электростатический потенциал боковых сколов глинистых частиц может изменять свою величину и знак в зависимости от  $pH$  суспензии (рис. 2.22): при  $pH_{nn} < pH$  он отрицательный, а при  $pH_{nn} > pH$  – положительный.

Таким образом, заряд боковых сколов имеет диссоциационный механизм образования и в отличие от постоянного заряда базальных поверхностей, является переменным, изменяясь в зависимости от концентрации в растворе ионов водорода.

Еще в 1942 г. Тиссен опубликовал электронно-микроскопический снимок, на котором видно, как отрицательно заряженные частицы золота адсорбируются только на сколах частиц каолинита, а положительно заряженные частицы серебра как на базальных плоскостях, так и сколах глинистых частиц.

Впервые идея о возможности изменения знака заряда боковых сколов глинистых минералов в зависимости от  $pH$  среды была высказана Ван Олфеном

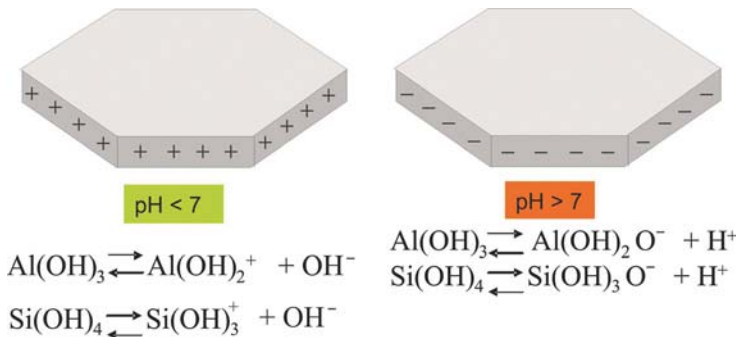


Рис. 2.22. Заряд боковых сколов глинистых частиц.

(Van Olphen, 1951), а затем подтверждена Р.Шоффилдом и Х.Самсоном (Schouffield, Samson, 1953, 1954).

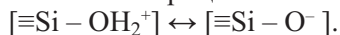
В последующие годы условия образования зарядов боковых сколов различных глинистых минералов изучали многие исследователи (Low, 1959; Cashen, 1961; Осипов, Сергеев, 1972; Ottewill, Holloway, 1975; Bolland, Posner, Quirk, 1976; Мдивнишвилли, 1978; Wite, Zelezny, 1988 и др.). Имеющиеся сейчас фактические данные позволяют сформулировать современные представления по этому вопросу.

Диссоциация в водной среде образующихся на сколах сиоловых (Si-OH) и алюиноловых (Al-OH) групп в зависимости от pH среды отображена на рис. 2.23.

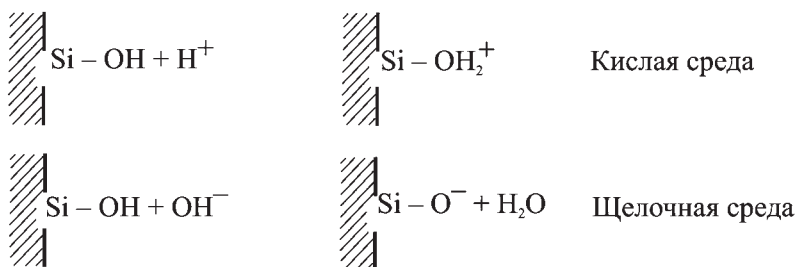
Переход от диссоциации по кислому типу к диссоциации по щелочному типу происходит в *изоэлектрической точке* (ИТ), в которой заряд бокового скола нейтральный. В этой точке диссоциация сиоловых (Si-OH) и алюиноловых (Al-OH) групп становится минимальной, а образующиеся в незначительных количествах положительные и отрицательные заряды на сколах уравновешивают друг друга.

Изоэлектрические точки соединений  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  существенно различаются и составляют соответственно  $\text{pH} \approx 1.5$  и  $\text{pH} \approx 8$  (Ottewill, Holloway, 1975).

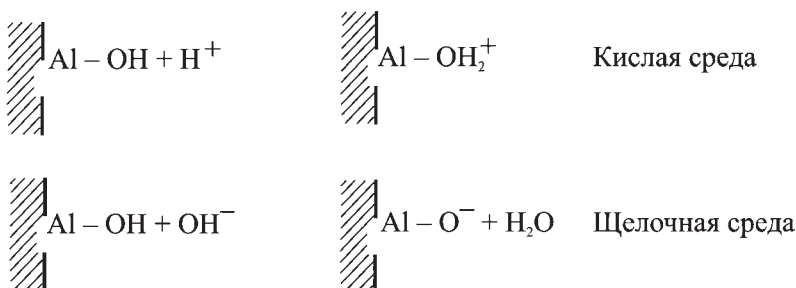
На сколах тетраэдрической (силикатной) сетки в изоэлектрической точке ( $\text{pH} \approx 1.5$ ) количество позитивных и отрицательных зарядов равно:



Тетраэдрическая сетка:



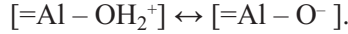
Октаэдрическая сетка:



**Рис. 2.23.** Диссоциация сиоловых (Si-OH) и алюиноловых (Al-OH) групп в зависимости от pH водной среды.



Аналогичная картина наблюдается и для сколов октаэдрической (алюминиевой) сетки при  $pH \approx 8$ :

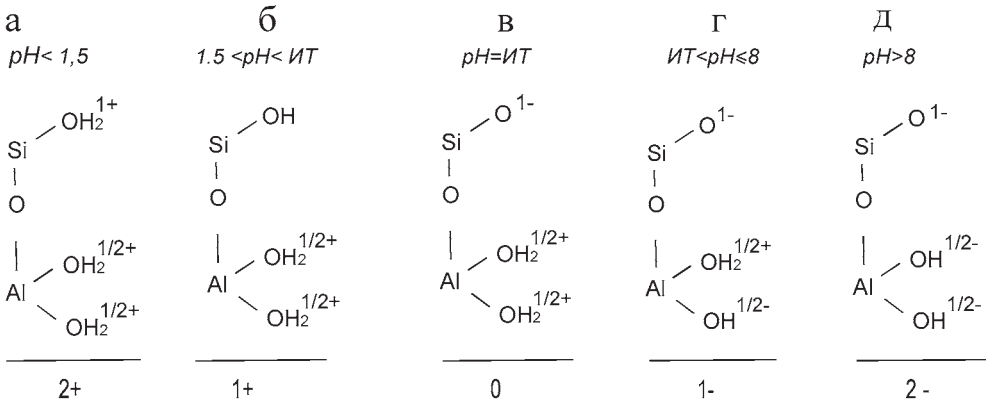


Поскольку изоэлектрические точки слоев тетраэдрических и октаэдрических сеток существенно отличаются, то заряд скола минерала в целом имеет ИТ, близкую к 6.5–7 (Осипов, 1979).

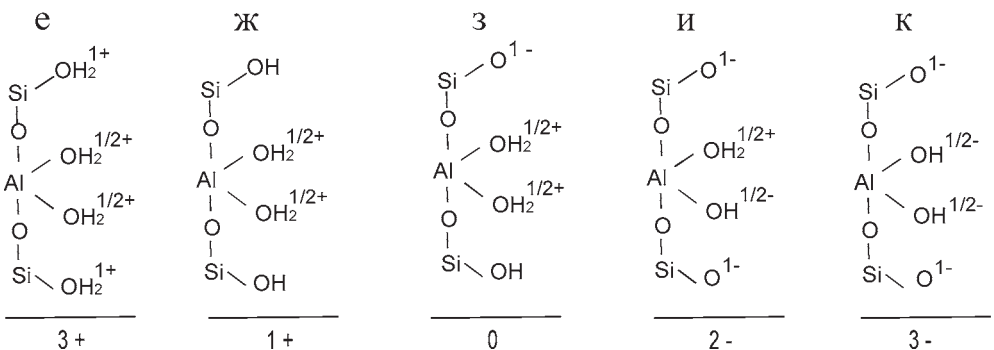
Из сказанного следует, что заряд боковых сколов слоистых силикатов постоянно изменяется в зависимости от  $pH$ , а распределение положительных и отрицательных зарядов на сколах носит сложный характер. Можно выделить несколько диапазонов  $pH$ , при которых наблюдаются качественные и количественные изменения заряда боковых сколов (рис. 2.24).

*Первый диапазон:  $pH \leq 1.5$ .* Боковые сколы как тетраэдрической, так и октаэдрической сетки представлены положительно заряженными группами  $\equiv Si - OH_2^+$  и  $= Al - OH_2^{1/2+}$ . Для минерала со структурой 1:1 на сколе образуется два, а со структурой 2:1 – три положительных заряда (рис. 2.24, а, е). По мере приближения к изоэлектрической точке  $SiO_2$  ( $pH \approx 1.5$ ) сколы тетраэдрической сетки нейтрализуются, а общая величина положительного заряда сколов снижается.

### 1:1 тип минерала



### 2:1 тип минерала



**Рис. 2.24.** Влияние  $pH$  среды на величину и знак зарядов боковых сколов частиц глинистых минералов со структурой 1:1 и 2:1.

*Второй диапазон:  $1.5 < pH \leq$  изоэлектрическая точка минерала.* Синоловые группы боковых сколов тетраэдрической сетки образуют вначале нейтральную группу  $\equiv Si - OH$ , а затем начинают диссоциировать по щелочному типу, т. е.  $\equiv Si - O^-$ , в то время как алюиноловые группы на сколах октаэдрической сетки продолжают диссоциировать по кислому типу:  $=Al - OH_2^{2+}$ , заряжаясь положительно. Это приводит к постепенному снижению положительного заряда в начале диапазона и появлению мозаики положительных и отрицательных зарядов на сколе. Однако количество положительных зарядов остается преобладающим (рис. 2.24, б, ж).

*Третий диапазон (изоэлектрическая точка минерала).* По мере приближения к изовалентной точке минерала величина положительных зарядов снижается, а отрицательных растет, и в изоэлектрической точке минерала количество зарядов обоих знаков становится равным, т.е. скол становится электронейтральным (рис. 2.24, в, з).

*Четвертый диапазон (изоэлектрическая точка минерала  $< pH \leq 8$ ).* При переходе через изоэлектрическую точку минерала сколы тетраэдрической сетки продолжают диссоциировать по щелочному типу  $\equiv Si - O^-$ , при этом по мере увеличения значения pH активность этого процесса возрастает. Сколы октаэдрической сетки остаются положительно заряженными вследствие диссоциации по кислому типу  $=Al - OH_2^{1/2+}$ . При приближении к  $pH \approx 8$  активность этого процесса снижается и скол оказывается частично занят группой  $=Al - OH^{1/2-}$ . Суммарно заряд скола в рассматриваемом интервале является отрицательным (рис. 2.24, г, и).

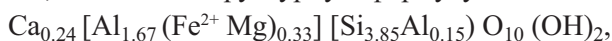
*Пятый диапазон ( $pH > 8$ )* характеризуется тем, что сколы обеих сеток (тетраэдрическая и октаэдрическая) диссоциируют по щелочному типу:  $\equiv Si - O^{1-} + H_2O$  и  $=Al - O^{3/2-} + H_2O$  с образованием отрицательного заряда, величина которого приобретает максимальное значение (рис. 2.24, д, к).

Экспериментальные данные по изучению электрокинетического потенциала ( $\xi$ ) частиц глинистых минералов в зависимости от pH подтверждают изложенные выше представления и свидетельствуют о том, что с ростом pH постепенно увеличивается отрицательный заряд минерала (рис. 2.25). Наиболее интенсивное изменение потенциала наблюдается при низких и высоких значениях pH. В первом случае это происходит за счет быстрого роста величины отрицательного заряда на сколах при перезарядке тетраэдрической сетки, а во втором – отрицательного заряда, образующегося на сколах как тетраэдрической, так и октаэдрической сеток.

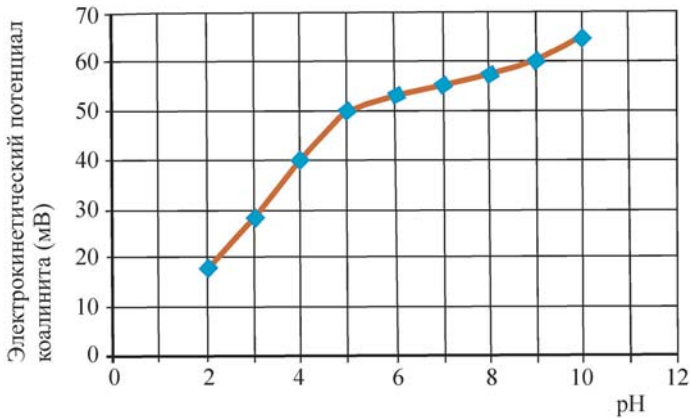
#### 2.5.4. Расчет величины заряда

В структурной минералогии глин заряд рассчитывают на основании анализа химического состава и структурной формулы минерала. Такой расчет позволяет получать величины тетраэдрического и октаэдрического зарядов, заряда слоя, а также изменяющегося заряда боковых сколов и суммарную величину всего заряда минерала.

Определение заряда слоя производится на основе структурной формулы по избытку отрицательного заряда на формульную единицу. Так, например, для монтмориллонита, имеющего структурную формулу



заряд слоя может быть найден следующим образом:



**Рис. 2.25.** Изменение электрокинетического потенциала каолинита ( $\xi$ ) от pH среды.

$$-22 + 3 \times 1.67 + 2 \times 0.33 + 4 \times 3.85 + 3 \times 0.15 = -0.48.$$

Заряд слоя компенсируется эквивалентным количеством катионов-компенсаторов:  $2 \times 0.24 = 0.48$ .

Заряд тетраэдрической сетки рассчитывается как разность между теоретическим анионным зарядом сетки  $-16.000$  и суммой зарядов тетраэдрических катионов, т.е.  $(-16.000 + 4 \times 3.85 + 3 \times 0.15 = -0.15)$ .

Аналогичным образом заряд октаэдрической сетки находится как разница между теоретическим зарядом анионной октаэдрической сетки  $-6.000$  и суммой зарядов октаэдрических катионов:

$$-6.000 + 3 \times 1.67 + 2 \times 0.33 = -0.33.$$

Приведенный выше расчет предполагает, что анионный заряд формульной единицы равен  $-22.000$ . При этом считается, что изменяющийся заряд боковых сколов отсутствует. Это допущение некорректно, поскольку заряд катионов-компенсаторов, который определяют по данным химического анализа, нейтрализует не только постоянный заряд слоя, но и изменяющийся заряд боковых сколов. Таким образом, предположение о постоянстве анионного заряда структурной единицы вносит ошибку в расчет, поэтому получаемые значения заряда являются более адекватными характеристиками общего структурного заряда глинистых минералов, а не заряда слоя.

Для более корректного определения заряда слоя, а также заряда боковых сколов возможен другой подход к расчету, основанный на предположении о постоянстве заряда не анионной, а катионной сетки структуры минерала. Для минералов типа 2:1 в расчетах принимается величина заряда катионов октаэдрической сетки равная 2.000 для диоктаэдрических минералов и 3.000 для триоктаэдрических минералов. Заряд анионной сетки при этом считается непостоянным и рассчитывается на основании химического анализа по формуле (Laird, 1994)

$$F = \frac{-\Sigma \Sigma G_i}{\Sigma(G_i / Z_i) - \Sigma(G_j / Z_j)}, \quad (2.9)$$

где  $G_i$  и  $Z_i$  – содержание катионов в грамм-эквивалентах и их валентности,  $G_j$  и  $Z_j$  – содержание катионов-компенсаторов в грамм-эквивалентах и их валентности,  $S$  – константа, характеризующая общее число занятых тетраэдрических и октаэдрических позиций на формульную единицу. Для диоктаэдрических минералов она равна 6.000, а для триоктаэдрических 7.000.

Исходя из сказанного, можно пересчитать величины различных зарядов для монтмориллонита, структурная формула которого приведена выше. Заряд анионной сетки минерала, согласно формуле 2.9, содержит избыточное количество отрицательных зарядов равное 0.060, которое, очевидно, компенсируется на боковых сколах и соответствует величине переменного заряда. Заряды тетраэдрической и октаэдрической сеток рассчитываются также, как это рассмотрено выше, с той только разницей, что величина зарядов катионов, определяемая из данных химического анализа, корректируется с учетом заряда анионной сетки на формульную единицу, равную 22.060.

Сопоставление данных, полученных по двум расчетным схемам, показывает, что для октаэдрического заряда разница значений варьирует около 5%, для общего заряда минерала она еще меньше.

Большое влияние на точность расчета зарядов оказывает присутствие различных примесей в анализируемой пробе минерала. Идеальную структурную формулу и точное определение структурного заряда возможно получить только при тщательном химическом анализе чистого образца минерала, лишенного примесей других глинистых минералов, свободных гидроокисей и солей. Наличие примесей даже в небольших количествах может существенно исказить ожидаемые результаты. Д. Лайрд (Laird, 1994) провел анализ возможных ошибок определений зарядов. Он установил, что при расчете по схеме с постоянным количеством анионных зарядов (–22.000), присутствие в пробе 1%  $\text{SiO}_2$  в качестве примеси может уменьшить тетраэдрический и увеличить октаэдрический заряды примерно на 8%. Примесь  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в количестве 1% увеличивает тетраэдрический и уменьшает октаэдрический заряды на величину около 17%. Примеси Fe и Mg увеличивают тетраэдрический заряд при одновременном снижении октаэдрического заряда. При расчете заряда по схеме с постоянным количеством катионных зарядов в формульной единице наличие примесей  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgO}$  слабо сказывается на результатах расчета. В то же время свободные карбонаты существенно изменяют расчетное значение структурного заряда. Так, наличие примеси CaO (обычно в форме  $\text{CaCO}_3$  или  $\text{CaCl}_2$ ) в смектитах приводит к увеличению расчетного значения общего заряда минерала на 20–30%.

Примеси других глинистых минералов в анализируемой пробе по-разному влияют на результаты расчета структурной формулы и структурного заряда. Так, примесь иллита вызывает повышение значения заряда исследуемого минерала, а примесь каолинита, наоборот, снижение его величины. Наличие одновременно того и другого минерала приводит к взаимной компенсации вызываемого ими эффекта и тем самым снижает ожидаемую погрешность определения заряда.

В заключение следует отметить, что в последние годы для рутинных определений заряда разбухающих минералов со структурой 2:1 все чаще применяют метод, основанный на изучении межплоскостного расстояния минералов, насыщенных алкаламмонием (Lagaly, 1993). В зависимости от заряда мине-

рала молекулы аммония, адсорбирующиеся в межслоевом пространстве, изменяют свою ориентацию и длину цепочек, что находит отражение в изменении базального расстояния ( $00l$ ) и регистрируется рентгеновским методом.

### 2.5.5. Поверхностная плотность заряда

По величине тетраэдрического и октаэдрического зарядов ( $x + y$ ) возможно определить *поверхностную плотность заряда* ( $\sigma_0$ ), под которой понимается величина нескомпенсированного заряда слоя, отнесенная к единице площади базальной поверхности минерала. Величину  $\sigma_0$  принято выражать в кулонах на  $1 \text{ м}^2$  (Кл/м<sup>2</sup>) или в микрокулонах на  $1 \text{ см}^2$  (мкКл/см<sup>2</sup>).

Расчет поверхностной плотности заряда проводится следующим образом:

$$\sigma_0 = 1.602 \cdot 10^{-19} \cdot (x + y) / ab \text{ (Кл/м}^2\text{)}. \quad (2.10)$$

Например, для монтмориллонита с параметрами ячейки  $a = 5.18 \text{ \AA}$  и  $b = 9.00 \text{ \AA}$  и зарядом слоя 0.3 получим

$$\sigma_0 = 1.602 \cdot 10^{-19} \cdot 0.3 / (5.18 \times 9.00) \cdot 10^{-20} = 0.103 \text{ Кл/м}^2, \text{ или } 10.3 \text{ мкКл/см}^2.$$

Еще одна важная характеристика распределения зарядов на поверхности глинистых частиц – *площадь базальной поверхности минерала* ( $A_c$ ), *приходящаяся на один межслоевой катион* при условии монослойного расположения катионов в межслойном пространстве:

$$A_c = 2ab / (x + y) \text{ [\AA}^2\text{/заряд]}. \quad (2.11)$$

В некоторых случаях применительно к минералам со структурой 2:1 используется показатель плотности катионов в межслоевом пространстве  $\xi^*$  [заряд/формульная единица], или [ед. заряда/моль], который характеризует количество моновалентных межслоевых катионов, приходящихся на половину структурной ячейки. Для минералов с равномерным распределением зарядов тетраэдрических и октаэдрических сеток  $\xi^* = (x + y)$ .

В табл. 2.11 приведены значения рассмотренных выше показателей для наиболее распространенных глинистых минералов со структурой 2:1.

Таблица 2.11

Наиболее характерные показатели заряда базальных поверхностей глинистых минералов со структурой 2:1 (Lagaly, 1993)

Минералы	$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$\xi^*$ , ед.заряда/мол	$\sigma_0$ , Кл/м <sup>2</sup>	$A_c$ , \AA <sup>2</sup> /заряд
Биотит	5.33	9.23	1	0.326	24.6
Мусковит	5.19	9.00	1	0.343	23.4
Вермикулит	5.35	9.25	0.8	0.259	30.9
Бейделлит	5.18	9.00	0.5	0.172	46.6
Монтмориллонит	5.18	9.00	0.3	0.103	77.7
Гекторит	5.25	9.18	0.23	0.076	104.8

## 2.6. Ионы-компенсаторы и ионный обмен

### 2.6.1. Ионы-компенсаторы

Отрицательный структурный заряд глинистых минералов, образующийся при изоморфизме, нейтрализуется положительными ионами, располагающимися на внешних поверхностях и межслоевом зазоре (в структуре 2:1) минералов.

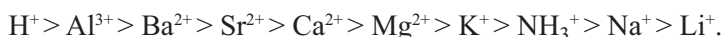
Ионы, не входящие в состав кристаллических решеток минералов и выполняющие роль компенсаторов избыточного структурного заряда, получили название *ионов-компенсаторов*. Ионы-компенсаторы существенно влияют на поведение глинистых минералов в природных условиях и технологических процессах. Они участвуют в формировании связей между слоями внутри минералов и поверхностных явлениях на границе минерал–вода, определяют устойчивость глинистых частиц в водных суспензиях, влияют на структурные связи, прочностные и деформационные свойства глинистых пород. Изменяя состав катионов-компенсаторов, можно в определенной степени управлять свойствами глинистых пород.

В качестве ионов-компенсаторов в глинистых образованиях встречаются положительные ионы (катионы), входящие в состав легко выветриваемых и растворимых пород и содержащиеся в значительном количестве в поровых растворах и подземных водах. К числу таких катионов относятся  $Al^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  и др. В зависимости от состава материнских пород, из которых формируются глины, в катионном комплексе могут содержаться специфические элементы, такие, как  $Li^+$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ . Состав поглощенного комплекса катионов природных глинистых пород зависит от их генезиса и условий постгенетических преобразований. В морских глинистых осадках чаще всего встречается  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $NH_3^+$ . В континентальных глинистых образованиях –  $Ca^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$  и др.

В основе образования катионного комплекса лежат электростатическое притяжение и адсорбция на глинистых минералах катионов, находящихся во внешней водной среде. Образование катионного покрова контролируется величиной и локализацией активных центров в структурах глинистых минералов, составом и концентрацией ионов во внешнем растворе, валентностью и ионным радиусом катионов.

Минералы каолинит и пиррофиллит с ограниченным количеством изоморфных замещений характеризуются низким содержанием катионов-компенсаторов. Поэтому их свойства слабо зависят от состава адсорбированных катионов. По мере увеличения плотности структурного заряда возрастает количество адсорбированных катионов, а главное – катионы начинают проникать в межслоевое пространство минералов и компенсировать их заряд не только на внешних гранях, но и внутри структуры. С этим явлением связано внутрикристаллическое разбухание минералов, рассмотренное в разделе 3.1.2.

Активность адсорбции катионов определяется их зарядом и ионным радиусом. Наибольшим адсорбционным потенциалом обладают многовалентные катионы. Среди катионов одной валентности адсорбция идет тем активнее, чем больше радиус катиона. Это обусловлено тем, что катионы с большим ионным радиусом сильнее поляризуются и менее гидратированы, что позволяет им ближе подходить к поверхности твердого тела и создавать более прочную связь. По способности входить в состав адсорбционного комплекса ионы располагаются в известный лиотропный ряд Гофмайстера:





## 2.6.2. Ионный обмен

Гидратированные катионы-компенсаторы находятся в термодинамическом равновесии с внешним раствором и участвуют в обменных реакциях между адсорбированным комплексом катионов и катионами внешнего раствора. Это выражается в том, что катионы-компенсаторы могут вытесняться из адсорбированного слоя катионами внешнего раствора, обладающими большим адсорбционным потенциалом. Например, катион  $\text{Ca}^{2+}$  может вытеснять катион  $\text{Na}^+$  и входить в эквивалентных количествах в адсорбированный комплекс вместо  $\text{Na}^+$  (рис. 2.26).

Такое явление получило название *ионного обмена*. Общее количество катионов поглощенного комплекса, участвующих в ионном обмене, характеризует *емкость обмена*, которая выражается числом грамм-эквивалентов ионов, поглощенных 100 г сухой массы минерала. Емкость обмена – важная характеристика физико-химической активности дисперсных тел. Применительно к глинистым минералам чаще рассматривается катионный обмен, поэтому используется понятие *емкости катионного обмена* (ЕКО).

Величина ЕКО определяется структурой минерала, ее дефектами и прежде всего общей удельной поверхностью минерала. У неразбухающих минералов ионный обмен происходит только на внешних гранях минерала (*экстрамицелярный обмен*). У разбухающих минералов со структурой типа 2:1 обмен может быть *экстра-* и *интрамицелярным*, т.е. в обменных реакциях участвуют катионы не только внешних, но и внутренних базальных поверхностей минерала. Такой обмен наблюдается у смектитов, вермикулитов, частично гидрослюд. Разумеется, с увеличением суммарной поверхности минерала,

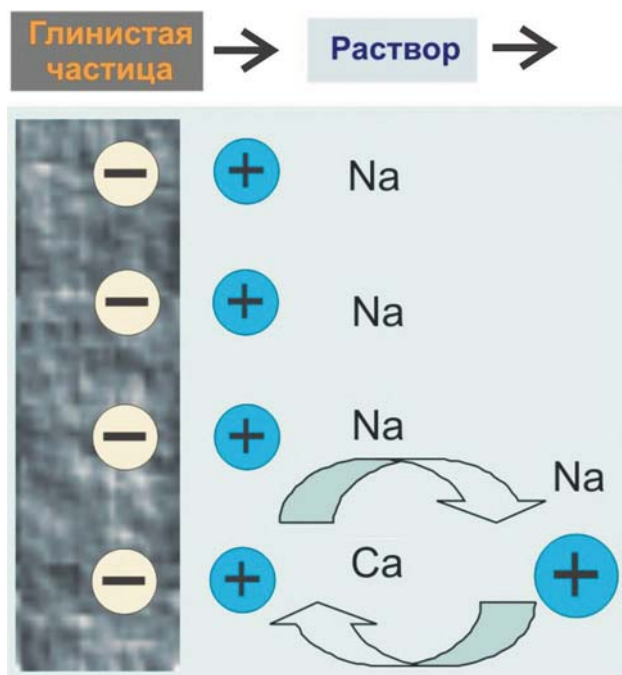


Рис. 2.26. Ионный обмен на поверхности глинистого минерала.

участвующей в обмене, растет общая величина емкости обмена. Поэтому существует взаимосвязь ЕКО с типом структуры минерала и его удельной поверхностью (табл. 2.12).

Следует отметить заметные колебания значений ЕКО даже для минералов одного и того же вида. Как будет рассмотрено в разделе 2.9.8, это объясняется несовершенствами структур, с которыми связана дисперсность минерала и их адсорбционная активность.

Важную роль в формировании емкости обмена играют боковые сколы минералов. В разделе 2.5.3 рассматривалась зависимость зарядов боковых сколов глинистых минералов от pH среды. Исследования Х.Ван Олфена (Van Olphen, 1954), а затем Р.Шофилда и Х.Самсона (Schofield and Samson, 1954) показали, что в кислой среде глинистые частицы становятся биполярными, а их общий заряд хотя и остается отрицательным, но снижается по величине. ЕКО каолинитов, например, в кислой среде снижается на 1–3 мг. экв/100 г по сравнению с нейтральной средой (Taylor, 1959). В щелочной среде картина меняется: боковые сколы заряжаются отрицательно, что приводит к увеличению общего заряда структуры и росту ЕКО. Поэтому, чтобы можно было проводить сравнительную оценку емкости обмена различных минералов, определять ее следует при постоянном значении pH=6.5.

Исследования обменной способности почв и грунтов, выполненные отечественными почвоведом и грунтоведами К.К.Гедройцем, Г.Вигнером, И.Н.Антиповым-Каратаевым, Н.И.Горбуновым, С.С.Морозовым, Б.П.Никольским и др., позволили установить основные закономерности этого процесса, а именно:

1. Ионный процесс проходит в строгих эквивалентных по заряду соотношениях, т.е. с сохранением электронейтральности системы частица + катионы-компенсаторы;

2. Ионный обмен происходит в соответствии с адсорбционным потенциалом катионов и подчиняется общей закономерности расположения катионов в приведенном выше лиотропном ряде Гофмайстера: каждый предыдущий катион может вытеснять последующий;

**Таблица 2.12**

**Взаимосвязь емкости обмена с типом структуры глинистых минералов и их удельной поверхностью**

Минерал	Тип обмена		Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Емкость обмена (ЕКО), мг-экв/100 г
	Интра-мицелярный	Экстра-мицелярный		
Каолинит	-	+	10-30	3-15
Монтмориллонит	+	+	600-850	80-150
Смешанослойные*	+	+	40-600	15-90
Иллит	+	+	10-65	10-40
	(в ограниченном количестве)			
Хлорит	-	+	10-40	10-40

\*При наличии в структуре разбухающих слоев

3. Соотношение двух катионов одинаковой валентности в адсорбционном комплексе помимо значений адсорбционных потенциалов  $\Phi_1$  и  $\Phi_2$  определяется их концентрацией во внешнем растворе (Шукин и др., 1982)

$$\frac{n_1}{n_2} \approx \frac{n_{10}}{n_{20}} \exp\left(\frac{\Phi_1 - \Phi_2}{kT}\right), \quad (2.12)$$

где  $n_1$  и  $n_2$  – концентрации двух ионов одинакового заряда в адсорбционном комплексе;  $n_{10}$  и  $n_{20}$  – соответствующие концентрации этих катионов во внешнем растворе;  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура.

4. Ионный обмен – термодинамический процесс: с увеличением температуры активность процесса возрастает.

### 2.6.3. Ионная адсорбция

Ионообменная адсорбция – распространенный самопроизвольный природный процесс, развивающийся в глинистых системах в ходе их литогенетического преобразования и выражающийся в том, что глинистые системы теряют первоначальный катионный комплекс и обогащаются новыми катионами, преобладающими в окружающей среде. Так, например, в результате длительной инфильтрации пресных вод через морские глинистые осадки преобладающие в них катионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_3^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$  замещаются новым комплексом катионов, состоящим из  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$  и др. Это явление широко используется, например, в Голландии для постепенного «окультуривания» бывших морских территорий (польдеров), сложенных морскими осадками, и превращения их в сельскохозяйственные угодия.

Хорошо известно низкое плодородие подзолистых почв, обусловленное выносом гуминовых соединений, оксидов щелочных и щелочноземельных металлов и замещением их ионами водорода. Богатые органическими остатками торфяные почвы, образующиеся при повышенной влажности, также содержат в обменном комплексе ионы  $\text{H}^+$ , что снижает их плодородие. Применение торфа в качестве удобрений возможно только при замене водорода на другие элементы, что достигается путем известкования почвы и замещения  $\text{H}^+$  на  $\text{Ca}^{2+}$ .

Процесс ионной обменной адсорбции применяется для извлечения из растворов определенных катионов и их концентрирования на адсорбенте с целью очистки растворов от нежелательных примесей или извлечения из раствора ценных элементов, находящихся в нем ничтожных количествах. Это нашло применение в очистке сточных и гидротермальных вод от тяжелых металлов, а также в извлечении из растворов меди, серебра, хрома, радиоактивных элементов. Весьма перспективно использование ионного обмена в нанотехнологии переработки бедных руд совместно с микроорганизмами, заключающейся в переводе содержащихся в рудах элементов в водные растворы и последующем их извлечении с применением ионной адсорбции.

Следует отметить еще одно специфическое свойство глинистых минералов – их способность к *избирательной ионной адсорбции*, т.е. к поглощению отдельных элементов и их прочному удержанию, что приводит к исключению этих элементов из обменного комплекса и снижению общей обменной способности

минерала. Это явление лежит в основе процесса трансформации смектитов и смешанослойных образований в слюды.

Наиболее часто избирательная адсорбция проявляется по отношению к иону  $K^+$ . Механизм адсорбции иона калия связан с условиями вхождения этого катиона в кислородную гексагональную ячейку силоксановых поверхностей слоистых силикатов. Из-за слабой гидратируемости катион  $K^+$  способен погружаться в кислородную ячейку и удерживаться там значительно прочнее, чем другие одновалентные катионы, окруженные более толстыми гидратными сферами.

Важно, что фиксация катиона  $K^+$  в структуре слоистых силикатов возможна при условии соответствия размера дитригональных кислородных ячеек диаметру катиона калия. Это достигается при определенном характере развития изоморфизма в структурах типа 2:1.

Известно, что по мере снижения октаэдрического и роста тетраэдрического заряда, что имеет место при изоморфизме в слоях слюдистого типа, уменьшается размер гексагональной кислородной ячейки структурных слоев, и одновременно – возрастает угол разворота тетраэдров ( $\alpha$ ). У гидрослюд  $\alpha$  достигает  $13^\circ$ . При таком развитии изоморфизма создаются условия наиболее благоприятные для вхождения в ячейку катиона  $K^+$ . В результате поворота тетраэдров атомы кислорода в ячейке образуют два перекрывающихся равносторонних треугольника со сторонами  $3.9 \text{ \AA}$  и  $5.1 \text{ \AA}$ , что способствует более глубокому погружению  $K^+$  в лунку и сближению его с тремя атомами кислорода на расстоянии  $K-O = 2.81 \text{ \AA}$ , в то время как три остальных атома находятся на расстоянии  $K-O = 3.39-3.51 \text{ \AA}$  (Мецик, 1961). Образующиеся связи не позволяют  $K^+$  покинуть кислородную ячейку и прочно удерживают его в структуре. Это приводит к усилению ионно-электростатического притяжения структурных слоев и постепенному (по мере увеличения количества адсорбированных ионов  $K^+$ ) переходу структур смектитового типа в слюдистые.

## 2.7. Связь между структурными слоями

Долгое время элементарные слои слоистых силикатов отождествлялись с ионными структурами. Подобное представление не находит теоретического подтверждения, ибо расчеты показывают малую вероятность нахождения ионных слоистых структур в устойчивом состоянии. Действительно, если соприкасающиеся плоские поверхности тетраэдрических сеток в минералах типа 2:1 представить в виде ионов кислорода, то силы электростатического отталкивания между слоями будут существенно превышать энергию их притяжения. В настоящее время преобладает суждение о том, что связь между атомами кремния и алюминия с кислородами и гидроксильными группами имеет направленный характер и относится в большей степени к ковалентному, а не ионному типу (Мецик, 1961, 1967). Подтверждением этого может быть распределение электронной плотности внутри слоев слоистых силикатов и их высокая механическая прочность в направлении спайности: модуль упругости, например, слюды составляет  $2 \cdot 10^5$  МПа. Еще большую дискуссию вызывает вопрос о характере связей между слоями в структуре минералов. Повышенный интерес к этому вопросу проявляли многие исследователи (Van Olphen, 1954; Norrish, 1954; Jordine, Bodman and Gold, 1962; Мецик, 1967; Куковский, 1970; Kruz, Jacobs and Fripiat, 1972; Giese, 1973, 1975, 1978; Wieckowski and

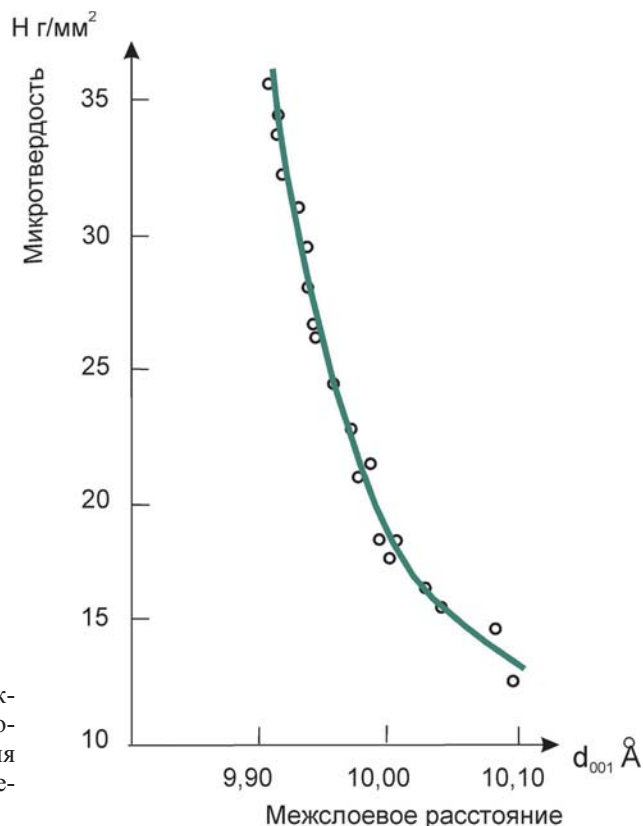
Wiewiora, 1976; Hartman, 1983 и др.). Имеющиеся данные свидетельствуют о том, что энергии связей между слоями намного слабее и разнообразнее, чем внутри слоев. Так по расчетам П.Хартмана (Hartman, 1983) энергия связи в кристалле каолинита в плоскости (020) составляет 2520 кДж/моль, а в плоскости (001) – 84 кДж/моль. Различия в энергии взаимодействия внутри слоев и между ними делает последние ответственными за основные особенности механического и физико-химического поведения глинистых минералов: значительную анизотропию физических и прочностных свойств, разбухаемость слоев, размер и габитус (толщина и длина) частиц, удельную поверхность и т.д. Эксперименты показывают, что даже самые прочные минералы слоистых силикатов – слюды, имеют прочность на разрыв в направлении перпендикулярно слоям на порядок ниже, чем параллельно слоям (Мецик, 1967). Это свидетельствует о том, что в таких структурах между слоями связь не химическая, а обусловлена существованием более слабых физических взаимодействий, получивших название вторичных сил в противоположность первичным (химическим) силам.

В структурах слоистых силикатов смежные слои отстоят друг от друга на некоторое расстояние, образуя межслоевое пространство (межслои). В зависимости от особенностей строения и несовершенств структуры ширина межслоев у различных минералов может быть неодинаковой.

Одновременно с изменением расстояния между слоями меняется прочность кристаллов вкрест простираения слоев. Так, например микротвердость слюды повышается более чем вдвое при уменьшении межслоевого расстояния на 0.2 Å (рис. 2.27) (Мецик, 1967).

Специфика межслоевых связей у глинистых минералов определяется особенностями строения их структурных слоев, величиной и характером изоморфных замещений, составом и количеством межслоевых катионов-компенсаторов, взаимодействием силикатных поверхностей и катионов с жидкой фазой. Различное сочетание перечисленных признаков обуславливает существование нескольких типов связей. На атомном и молекулярном уровне в основе таких связей лежат следующие взаимодействия (по мере снижения энергии): водородные, ион-ионные, ион-дипольные, диполь-дипольные, ион-индуцированный диполь, диполь-индуцированный диполь, индуцированный диполь-индуцированный диполь.

Наибольшей энергией взаимодействия обладают *водородные связи*. Они возникают у некоторых слоистых силикатов, когда взаимодействующие слои контактируют кислородными и гидроксильными поверхностями, а также при адсорбции молекул воды на этих поверхностях. *Ион-ионные* взаимодействия между структурными слоями следует отличать от взаимодействий в ионных кристаллах, поскольку они возникают между мозаично расположенными ионами, погруженными в гексагональные ячейки или находящимися на поверхности взаимодействующих слоев и отстоящими друг от друга на большем расстоянии, чем в ионных кристаллах. *Ион-дипольные* взаимодействия возникают между ионами одной поверхности с поляризованными атомами или молекулами соседней поверхности. Аналогичные взаимодействия возникают при гидратации катионов-компенсаторов. *Ион-индуцированный диполь* – взаимодействие между ионами-компенсаторами одной поверхности с неполяризованными атомами или молекулами примыкающей поверхности. При этом в неполяризованном атоме под влиянием иона возникает наве-



**Рис. 2.27.** Зависимость микротвердости слюды вкрест простираения слоев от изменения межслоевого расстояния (Мецик, 1967).

денный момент, и образуется взаимодействующая пара ион – наведенный диполь. *Диполь-индуцированный диполь* возникает, когда на одной из взаимодействующих поверхностей находятся поляризованные, а на другой неполяризованные атомы или молекулы, в которых возникает наведенный диполь. Наконец, взаимодействия индуцированных диполей проявляются между двумя незаряженными поверхностями за счет электромагнитных сил, возникающих в результате взаимного индуцирования мгновенных дипольных моментов.

Три вида физических взаимодействий (диполь-дипольные, диполь-индуцированный диполь и индуцированных диполей), в которых не принимают участие заряженные ионы, получили название *сил Ван-дер-Ваальса* или *молекулярных*. Взаимодействия с участием ионов (ион-ионные, ион-дипольные, ион-индуцированный диполь) принято считать *электростатическими*.

Важно отметить, что энергия перечисленных выше взаимодействий может иметь как отрицательное (притяжение), так и положительное (отталкивание) значение. Так в глинистых минералах ион-ионные и ион-дипольные взаимодействия могут вызывать как притяжение, так и отталкивание слоев, а все остальные взаимодействия обуславливают их притяжение. Таким образом, проблема изучения энергии связи между слоями в структурах слоистых силикатов заключается в оценке рассмотренных выше положительных и отрицательных эффектов и нахождении баланса между ними.



### 2.7.1. Структуры 1:1

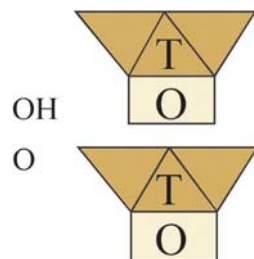
У минералов группы каолинита, исходя из особенностей их строения, можно ожидать два вида взаимодействий между слоями: водородные и молекулярные (Ван-дер-Ваальсовские). Электростатические взаимодействия изучали Р.Гиез (Giese, 1973) и П.Хартман (Hartman, 1983). Оба исследователя пришли к выводу, что из-за отсутствия изоморфных замещений и слоевого заряда электростатические взаимодействия в слоях типа 1:1 отсутствуют.

Приоритетную роль во взаимодействии слоев структур типа 1:1 играют водородные связи. Как было отмечено в разделе 2.4, два соседних слоя в таких структурах имеют разнотипные по составу плоскости, обращенные к межслоевому зазору: тетраэдрическая сетка представлена кислородной поверхностью, а контактирующая с ней поверхность октаэдрического слоя – гидроксилами. Существование на близком расстоянии кислородных и гидроксильных атомов обуславливает образование между слоями водородных связей (рис. 2.28).

Сказанное находит подтверждение в изучении каолинитов и дикитов с помощью инфракрасной спектроскопии (Sarratosa et al., 1963; Farmer, 1964; Куковский, 1970; Плюсина и Грибина, 1970, и др.). Известно, что при образовании водородных связей O-H...O частота валентных колебаний связи O-H смещается в более низкую область. Величина смещения является функцией расстояния O...O. Так в инфракрасном спектре каолинита отмечается три полосы:  $3700\text{ см}^{-1}$ ,  $3670\text{ см}^{-1}$  и  $3650\text{ см}^{-1}$ , обусловленных образованием водородных связей. Указанные спектры легко идентифицируются на фоне спектра длиной  $3742\text{ см}^{-1}$ , характерного для ОН октаэдрической сетки, не участвующей в водородной связи с соседними слоями.

Т.Виесковски и А.Уиевиора (Wieckowski, Wiewiora, 1976) уточнили спектральную картину, связанную с образованием водородных связей между слоями каолинита. Согласно их данным водороды гидроксильной поверхности могут образовывать с кислородами соседнего слоя каолинита три вида водородных связей: два вида типично водородные со спектральными частотами, соответствующими  $3650\text{ см}^{-1}$  и  $3669\text{ см}^{-1}$ , а третья связь имеет спектр в области  $3694\text{ см}^{-1}$  и, очевидно, относится к деформационной водородной связи. Расчет энергии этих связей показал, что первые две имеют соответственно энергию 4.692 и 3.993 ккал/моль, а третья – 0.634 ккал/моль. Общая величина энергии связей двух слоев в структуре каолинита, обусловленная существованием водородных связей, рассчитана П.Хартманом (Hartman, 1983) и составляет 84 ккал/моль. Ранее Т.Виесковски и А.Уиевиора (Wieckowski, Wiewiora, 1976) величину энергии водородных связей в каолините оценили равной 39 кДж/моль (9.3 ккал/моль).

Помимо водородных в структуре каолинита действуют связи, характерные для взаимодействий электронейтральных поверхностей, обусловленные молекулярными силами. Для расчета молекулярного взаимодействия двух плоских твердых тел Е.Фервей и И.Овербек (Verwey, Overbeek, 1948) предложили формулу, которая используется большинством исследователей для рас-



**Рис. 2.28.** Водородная связь между слоями в структуре каолинита.

чета суммарной энергии молекулярного взаимодействия в структурах глинистых минералов:

$$V_A = -\frac{B}{48\pi} \left\{ \frac{1}{D^2} = \frac{1}{(D+\delta)^2} - \frac{2}{\left(D + \frac{\delta}{2}\right)^2} \right\}, \quad (2.13)$$

где  $D$  – половина расстояния между слоями;  $\delta$  – толщина элементарного слоя;  $B$  – постоянная Ван-дер-Ваальса, равная  $10^{-12}$  эрг.

Расчеты показывают, что их энергия не превышает 0.02–0.2 ккал/моль. Общая энергия взаимодействия между слоями в структуре каолинита из расчета на одну структурную ячейку по данным Т.Виесковски и А.Уиевиора (Wieckowski, Wiewiora, 1976) составляет 18.638 ккал/ячейку, что заметно отличается от данных (37–56 ккал/ячейку), ранее полученных М.Крузом и др. (Kruz et al., 1972).

Образующиеся в структуре каолинита водородные и молекулярные связи оказываются достаточными для того, чтобы удерживать слои на близком расстоянии, препятствуя проникновению в межслоевое пространство молекул воды и гидратации кислородной и гидроксильной поверхностей. Гидратация поверхности не происходит еще и потому, что структурные слои практически электронейтральны, так как в структуре минералов группы каолинита отсутствуют межслоевые катионы, обладающие высокой энергией гидратации. Кроме того, расстояние между слоями (1.95 Å) меньше диаметра молекул воды, что не позволяет им проникать в межслоевое пространство.

### 2.7.2. Структуры 2:1

Связи между слоями в структурах 2:1 наиболее сложные. Несмотря на идентичность структурного мотива, минералы этих групп различаются по энергии и природе связей слоев, что обуславливает различие их свойств.

Общая черта рассматриваемых минералов – кристаллохимическая идентичность контактирующих между собой плоскостей соседних слоев, представленных базальными кислородами тетраэдрических сеток. Поэтому в отличие от минералов каолиновой группы в минералах со структурой 2:1 исключается образование между слоями водородной связи.

Другая важная особенность минералов этого типа – широкое распространение изоморфных замещений, обуславливающих значительные вариации их структурного заряда: структурный заряд слоев на 1/2 ячейки варьирует практически от нуля (пирофиллит) до 1.0 и более (мусковит, биотит). С величиной заряда связаны количество и характер распределения катионов-компенсаторов в структуре и условия гидратации межслоевого пространства минералов. Кроме того, локализация структурного заряда может быть неодинаковой у различных типов минералов. Так у смектитов большая часть заряда приурочена к октаэдрической сетке и находится внутри слоя. У гидрослюд и слюд, наоборот, основное количество зарядов локализуется в тетраэдрической сетке и располагается вблизи поверхности структурного слоя.

Наконец, важную роль в формировании связей в слоистых силикатах типа 2:1 играют катионы-компенсаторы, находящиеся в межслоевом пространстве.

Активность катионов в связывании слоев определяется их валентностью и ионным радиусом, от которых зависит гидратационная способность, избирательная адсорбция, характер их взаимодействия с контактирующими поверхностями слоев. Все это создает большое разнообразие взаимодействий между слоями, как по природе, так и величине. Поэтому для описания межслоевых взаимодействий в структурах типа 2:1 применяется несколько моделей: 1) неполяризованная (пирофиллит), 2) ионно-дипольная (слюды), 3) ионно-дипольная гидратационная (сметиты).

**Неполяризованная модель** рассматривается применительно к структуре пирофиллита, которая считается электронейтральной из-за отсутствия изоморфных замещений. Расчеты Р.Гиезе (Giese, 1975) показывают, что энергия взаимодействия слоев в пирофиллите составляет 6.5 ккал/моль. Это меньше, чем в структуре мусковита (32.2 ккал/моль), и меньше данных М.Круза и др. (Kruz et al., 1972) для каолинита. Важную роль в нейтральной структуре пирофиллита играют молекулярные силы, которые рассчитываются в соответствии с формулой Е.Фервея и И.Овербека (Verwey, Overbeek, 1948) (см. 2.7.1). Однако энергия этих взаимодействий несравненно меньше, чем 6.5 ккал/моль. Это дает основание считать, что между слоями пирофиллита помимо молекулярных сил действуют дополнительные силы, природа которых пока не установлена.

Несмотря на относительно небольшую энергию взаимодействия слоев в неполяризованной структуре пирофиллита, ее величина оказывается достаточной для того, чтобы не происходило внутрикристаллическое разбухание по двум причинам:

а) отсутствие в межслоевом пространстве катионов-компенсаторов, обладающих высокой энергией гидратации;

б) ограниченный размер межслоевого пространства в пирофиллите (2.3 Å), не позволяющий молекулам воды, имеющим размер 2.6 Å, проникать в структуру минерала.

**Ионно-дипольная модель** предусматривает существование ион-ионных и ион-дипольных взаимодействий. Она применима к истинным слюдам (мусковит, биотит), а также гидрослюдам, смешанослойным и глауконитам, содержащим неразбухающие слюдистые слои. Существующий отрицательный заряд в структурах этих минералов компенсируется положительными катионами-компенсаторами, благодаря наличию которых элементарные слои в таких структурах являются электронейтральными.

В истинных слюдах образование ион-ионных (ионно-электростатических) и ион-дипольных (дипольно-электростатических) взаимодействий связывается с изоморфными замещениями в тетраэдрах и фиксацией в кислородной ячейке тетраэдрической сетки катиона  $K^+$ . В результате замещения  $1/4$  ионов  $Si^{4+}$  на  $Al^{3+}$  один тетраэдрический кислород, входящий одновременно в октаэдрическую сетку, теряет ковалентную связь с тетраэдрическим катионом и перехватывает связь октаэдрического катиона с группой ОН. В результате гидроксильная группа внутри слоя, располагающаяся на дне кислородной ячейки тетраэдрической сетки, становится ионом  $OH^-$ , удерживаемым в слое силами водородной связи. Отрицательный заряд этой группы компенсируется ионом  $K^+$ , располагающимся в кислородной ячейке над ионом  $OH^-$  с образованием дипольной пары. Расстояние между  $K^+$  и  $OH^-$  составляет 3.8 Å. Такая диполь-

ная пара по данным М.С.Мецика имеет электрический момент равный  $18 \cdot 10^{-18}$  СГСЭ. Таким образом, кристалл слюды можно представить как структуру, образованную ковалентно связанными Si-O и Al-OH, в которой находятся ионы  $K^+$  и  $OH^-$ , создающие слоевые диполи. Это означает, что в кристалле слюды возникает диполь-электростатическое притяжение и ион-электростатическое отталкивание слоевых диполей.

Энергия диполь-электростатического притяжения двух соседних слоев слюды может быть найдена с помощью зависимости (Мецик, 1961, 1967):

$$U_0 = kn_0 \frac{2\mu^2}{r_0^3}, \quad (2.14)$$

где  $n_0$  – количество диполей на  $1 \text{ см}^2$ , равное для слюды  $4.2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ ;  $r_0$  – основное расстояние между центрами диполей двух соседних слоев, равное для слюды  $10 \text{ \AA}$ ;  $\mu$  – электрический момент слоевого диполя;  $k$  – структурный коэффициент, аналогичный коэффициенту Маделунга, определяемый как алгебраическая сумма коэффициентов парных взаимодействий диполя с его ближайшими соседями (для слюды равен 0.82).

Притяжению слоевых диполей в структурах указанных выше минералов противостоит отталкивающее действие между слоями, обусловленное наличием у каждого из них ионов внутрислоевого  $OH^-$  и катионов-компенсаторов. С учетом только ближайших взаимодействий катионов, энергия их отталкивания может быть найдена из выражения (Мецик, 1967):

$$U_0 = n_0 e \mu_{OH} \left( \frac{1}{r_1^2} - \frac{1}{r_2^2} \right), \quad (2.15)$$

где  $e$  – электростатический заряд равный  $4.8 \times 10^{-10}$  СГСЭ;  $r_1$  и  $r_2$  – ближайшее расстояние до одноименных ионов соседнего слоя, применительно к слюде равные соответственно  $4 \text{ \AA}$  и  $7.8 \text{ \AA}$ ;  $n_0$  – количество зарядов на  $\text{см}^2$ , равное для слюды  $4.2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ ;  $\mu_{OH}$  – электрический момент  $OH^-$  – диполя.

Расчеты, выполненные М.С.Мециком, показали, что суммарная энергия взаимодействия слоев в структуре слюды за счет диполь и ионно-электростатических взаимодействий составляет  $920 \text{ эрг/см}^2$ , что оказалось немного ниже, экспериментально определенной энергии расщепления двух листочков слюды (Мецик, 1961; 1967).

Наконец третий вид связи слоев, характерный для минералов с ионно-дипольной моделью, – молекулярные силы притяжения. Однако их энергия намного меньше рассмотренных выше взаимодействий и не имеет какого-либо кардинального значения при оценке прочности рассматриваемых структур.

**Ионно-дипольная гидратационная модель** – наиболее сложный тип модели, отражающий межслоевое взаимодействие в монтмориллоните и родственных ему минералах. Отличия рассматриваемой модели от ионно-дипольной определяются следующими особенностями смектитов:

а) из-за уменьшения размеров их кислородных ячеек обменные катионы – компенсаторы, в качестве которых чаще всего встречаются  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ , размещаются не в углублениях ячеек, а на кислородных поверхностях слоев; тем самым увеличивается расстояние в дипольной паре внутренний ион (гидроксил  $OH^-$ ) – катион-компенсатор;

б) величина заряда их структуры меньше, чем в слюдах; к тому же заряд локализован в основном в октаэдрической сетке, что приводит к снижению как диполь-электростатического притяжения, так и ион-электростатического отталкивания слоев;

в) межслоевое пространство смектитов возрастает до 3.6 Å по сравнению с 2.3 Å у нейтрального пиррофиллита и 3.2 Å у слюды, что позволяет молекулам воды проникать в межслоевое пространство и гидратировать межслоевые катионы и кислородные поверхности.

Особое значение для смектитов имеет последний фактор, поскольку гидратация межслоевого пространства преобразует ионно-дипольную модель в ионно-дипольно гидратационную. Энергия связи в такой модели существенно зависит от гидратации межслоевых катионов. Рассмотрим три случая:

1. *Негидратированное межслоевое пространство.* Катион-компенсаторы находятся в гексагональных ячейках подобно  $K^+$  в структуре слюды или на кислородных поверхностях, образуя слой Штерна двойного электрического слоя (ДЭС) поверхности.<sup>1</sup> Нахождение катиона в ячейке с энергетических позиций предпочтительнее, однако, вероятность его локализации там определяется радиусом катиона. За счет дипольных пар между катионами-компенсаторами и центрами локализации отрицательного заряда слоя образуется слоевой дипольный момент. Между слоями действуют дипольно-электростатические и ионно-электростатические силы, подобно тем, которые существуют в структуре слюды, отличаясь только своей меньшей энергией. Помимо этого, так же как в других структурах действуют силы молекулярного притяжения.

2. *Односторонняя координация катионов-компенсаторов и атомов кислородной поверхности молекулами воды.* Гидратация катионов идет за счет ион-дипольных, а базальных кислородов тетраэдрической сетки – водородных сил. Молекулы воды, гидратирующие катионы, образуют несимметричные оболочки вокруг катионов (см. раздел 3.1.1). При этом катионы сохраняют прочную связь с поверхностью слоя, оставаясь в слое Штерна двойного электрического слоя.

Начальная гидратация межслоевого пространства и образование гидратной прослойки близкой к монослою преобразуют ионно-дипольную модель: наряду с электростатическими и молекулярными силами появляются расклинивающие силы гидратационной природы.

3. *Полная гидратация межслоевого пространства.* При дальнейшей гидратации межслоевого пространства часть катионов приобретает симметричные (трехкоординатные) гидратные оболочки, состоящие из 1–3 слоев молекул воды, и отходят от поверхности минерала. Катионы оказываются в центре межслоевого зазора между отрицательно заряженными соседними слоями и образуют между ними связующие мостики ионно-электростатической природы (рис. 2.29).

Таким образом, происходит изменение характера сил ионно-электростатического взаимодействия слоев: наряду с силами отталкивания, в которых участвуют ионы слоя Штерна, возникают силы притяжения за счет ионов, отошедших от по-

---

<sup>1</sup> Теория двойного электрического слоя описана в разделе 3.2



верхности и располагающихся в центре межслоевого зазора. Величина последних может оцениваться с помощью известного выражения (Van Olphen, 1954):

$$E_x = \frac{4\pi\sigma^2 x}{\varepsilon}, \quad (2.16)$$

где  $\sigma$  – плотность поверхностного заряда,  $x$  – величина расстояния между базальными плоскостями,  $\varepsilon$  – диэлектрическая постоянная в зазоре между слоями.

В дальнейшем было предложено более сложное выражение для оценки этих сил (Jordine, Bodman, Gold, 1962):

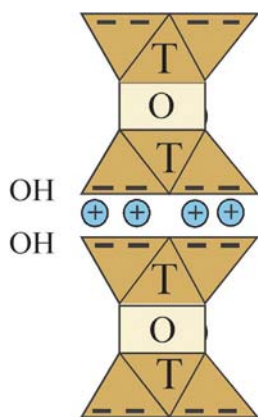
$$E_A = \frac{(K_w - K_m) v^2 e^2}{K_w (K_w + K_m) 8D} + \frac{\pi\sigma v e D}{(K_w - K_m)}, \quad (2.17)$$

где  $K_m$  и  $K_w$  – соответственно диэлектрические постоянные минерала и воды межслоевого пространства;  $\sigma$  – плотность поверхностного заряда, для монтмориллонита равная  $2.4 \cdot 10^{-10}$  элементарного электрического заряда на  $40 \text{ \AA}^2$ ,  $e$  – точечный заряд, равный  $4.80 \cdot 10^{-10}$  элементарного заряда;  $v$  – валентность катиона;  $D$  – половина расстояния между слоями.

Интересно, что ионно-электростатические силы могут менять знак в зависимости от значений  $K_m$  и  $K_w$ . При  $K_m > K_w$  действуют силы притяжения, а при  $K_m < K_w$  силы отталкивания. Если принимать в расчетах  $K_m = 20$ , а диэлектрическую постоянную монослоя межслоевой воды  $K_w = 3$ , которая постепенно повышается до 30–40 с увеличением межслоевой гидратной прослойки, то силы притяжения будут существовать только до определенной величины  $D$ , после чего они сменяются на силы отталкивания, что находится в согласии с теорией двойного электрического слоя. Действительно, расчеты по приведенной формуле показывают, что силы ионно-электростатического притяжения в структуре монтмориллонита существуют при толщине зазора между слоями

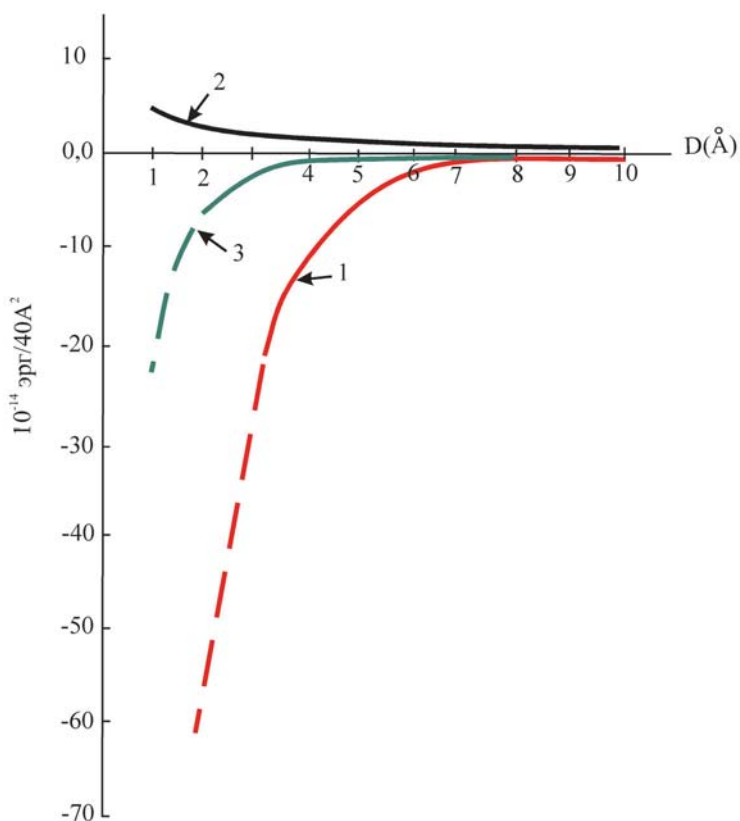
до  $15 \text{ \AA}$  ( $D = 7-8 \text{ \AA}$ ) (рис. 2.30). В дальнейшем они переходят в ионно-электростатическое отталкивание диффузных слоев ионов, формирующихся на взаимодействующих поверхностях. Для сравнения на рис. 2.30 приведены данные об изменении величины молекулярных сил притяжения между слоями монтмориллонита при увеличении расстояния между ними (кривая 3), полученные по формуле Е.Фервея и И.Овербека (Verwey, Overbeek, 1948). Видно, что при толщине межслоевого зазора  $< 15 \text{ \AA}$  силы ионно-электростатического притяжения значительно превышают молекулярные силы.

Суммарный эффект сил притяжения и расклинивания определяет энергию связи слоев в структуре минерала и его поведение при взаимодействии с водой и другими неорганическими и органическими жидкостями. Для большинства минералов на начальной стадии гидратации преобладают расклинивающие силы, с этим связано специфическое характерное для смектитов явление – их внутрикристаллическое раз-



**Рис. 2.29.** Ионно-электростатическая связь между слоями в структуре монтмориллонита и слюд.

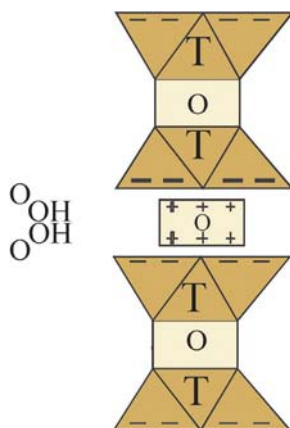




**Рис. 2.30.** Энергия взаимодействия между двумя слоями монтмориллонита в зависимости от половины расстояния между слоями ( $D$ ): 1 –  $K_w < 20$ , 2 –  $K_w = 78.5$ , 3 – силы Ван-дер-Ваальса (Jordine, Bodman, Gold, 1962).

бухание (см. раздел 3.1.2). Однако после образования 1–3 монослоев молекул воды в межслоевом пространстве устанавливается равновесие сил притяжения и расклинивания благодаря действию сил притяжения катионов, находящихся в центре межслоевого зазора. В дальнейшем расстояние между слоями остается неизменным. Исключение составляют Na и Li формы монтмориллонитов, для которых на всех расстояниях между слоями преобладают силы отталкивания. Поэтому при взаимодействии с водой в кристаллитах этих минералов полностью теряется связь между слоями, и в разбавленных дисперсиях они способны диссоциировать (распасться) на отдельные слои. Считается (Van Olphen, 1954; Norrish, Rausell-Colom, 1963), что при расстояниях между слоями более  $10 \text{ \AA}$  на базальных поверхностях формируется диффузный слой (слой Гоуи), и начинают действовать силы ионно-электростатического отталкивания, связанные с перекрытием этих слоев. Этим объясняется непрерывное разбухание Na и Li форм монтмориллонита: на начальном этапе гидратации разбухание минералов идет за счет энергии гидратации, а затем с появлением диффузных слоев за счет ионно-электростатического отталкивания.

В отличие от смектитов у минералов группы вермикулитов изоморфные замещения распределены примерно одинаково между тетраэдрической и октаэдрической сетками. Даже это небольшое различие сказывается на свойствах вермикулитов, особенно при взаимодействии с водой. Поскольку расположение заряда в тетраэдрической сетке усиливает диполь-электростатическое взаимодействие слоев, то для вермикулитов в меньшей степени характерно внутрикристаллическое разбухание. Кроме того, параметр  $b$  у вермикулитов больше, чем у монтмориллонитов, что дает возможность ряду катионов (в том числе и  $K^+$ ) погружаться в кислородную ячейку базальных поверхностей и прочно фиксироваться там. С этим эффектом связано ограниченное набухание Li-вермикулита по сравнению с Li-монтмориллонитом.



**Рис. 2.31.** Водородная и электростатическая связь между слоями в структуре хлорита.

### 2.7.3. Структуры 2:1:1

Структура хлорита содержит положительно заряженный гиббситовый слой с гидроксильными поверхностями и отрицательно заряженный слой слюдистого типа с кислородными поверхностями. Такое строение позволяет формироваться как электростатической, так и водородной связи между слоями. Отрицательно заряженные гидрослюдистые слои компенсируются положительно заряженными октаэдрическими (гиббситовыми) слоями с образованием электростатической связи внутри структуры (рис. 2.31). Одновременно между кислородными поверхностями слюдистого слоя и гидроксильными гиббситового слоя формируются водородные связи, которые еще больше усиливают энергию связи слоев в структуре хлорита. С этим связано отсутствие внутрикристаллического разбухания у этого минерала.

## 2.8. Размер, форма и удельная поверхность глинистых минералов

В природных условиях глинистые минералы встречаются в виде тонкодисперсных кристаллитов или их обломков, которые называются *глинистыми частицами*. Глинистые частицы, таким образом, являются кристаллическими телами, обладающими определенными физическими параметрами, наиболее важные из которых – размер, форма (габитус), удельная поверхность и др. При изучении физико-химических и технологических свойств глин эти параметры глинистых частиц исключительно важны и во многом определяют свойства минералов.

### 2.8.1. Факторы, определяющие размер и форму глинистых частиц

Частицы различных глинистых минералов различаются формой и размерами. К наиболее важным факторам, влияющим на эти параметры частиц, относятся структура минерала, его генезис и литогенетические преобразования.

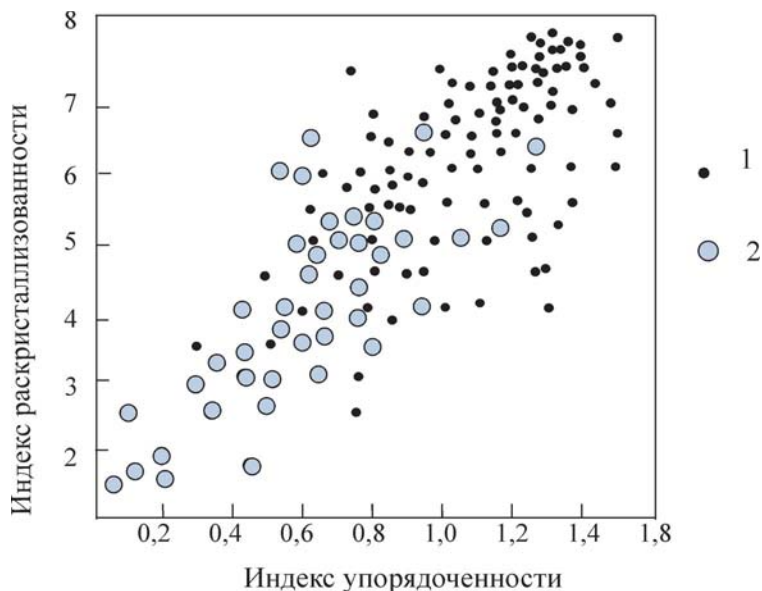
*Структура.* Как отмечалось выше, прочность кристаллитов глинистых минералов определяется прочностью энергии связи элементарных слоев в их структуре. При прочих равных условиях, чем выше энергия связи слоев, тем больше размеры кристаллитов. Наиболее прочные структуры имеют каолиниты, хлориты и гидрослюда с низким содержанием разбухающих межслоев. Перечисленные минералы имеют относительно прочные водородные или ионно-электростатические связи между структурными слоями, превышающие энергию гидратации межслоевого пространства. Сметиты и другие минералы со структурой 2:1, содержащие разбухающие слои, имеют меньшую энергию связи слоев. Поэтому частицы этих минералов обладают исключительно высокой дисперсностью.

Помимо типа структуры не меньшее влияние на размер и форму глинистых частиц оказывает степень ее совершенства. Наличие несовершенств приводит к снижению прочности структур и в итоге к уменьшению кристалличности и повышению дисперсности минерала. Для каолинита, например, со снижением степени кристалличности средний размер частиц уменьшается от 0.8 до 0.08 мкм (Cases et al., 1986). Этим определяется существование тесной связи физико-химической активности со степенью совершенства кристаллических структур глинистых минералов, что более детально рассматривается в разделе 2.9.8 настоящей главы.

*Генезис.* Кристалличность, степень совершенства и механическую нарушенность минералов во многом определяют условия образования. Наиболее высокую кристалличность и наименьшую нарушенность имеют, как правило, минералы элювиального происхождения. Однако даже среди минералов одного и того же генезиса условия для формирования кристаллов могут быть различными. Интересными в этом отношении являются данные Ю.А.Русько (1974), который изучил степень упорядоченности и раскристаллизованности частиц каолинита, образованных в корах выветривания кислых и основных пород (рис. 2.32). Он установил упорядоченность по разрешению рефлексов 020, 110 и 111 на основании определения «Индекса Хинкли». Степень кристалличности оценивалась на основе подсчета развитых граней, определяемых по электронно-микроскопическим снимкам. Результаты анализа представлены на рис. 2.32, и, как видно из полученных данных, каолиниты из коры выветривания кислых пород обладают более совершенными структурами по сравнению с каолинитами из профилей выветривания основных пород.

Взаимосвязь раскристаллизованности с дисперсностью каолинитов различного генезиса была изучена И.А.Грибиной и др. (1971). Было установлено, что наибольшей дисперсностью обладает глуховский переотложенный каолинит, что обусловлено не только низкой первоначальной раскристаллизованностью этого минерала, но и сильной механической раздробленностью его в результате переноса в водной среде и переотложения.

*Литогенетические преобразования.* Глинистые минералы находятся в термодинамическом равновесии с окружающей средой. Любые изменения геохимических условий могут спровоцировать нарушение устойчивости минералов слоистых силикатов и вызвать агградацию (улучшение) или, наоборот, дегградацию (ухудшение) их кристалличности, что сопровождается изменением размера и формы их минералов. Дегградационные преобразования обычно встречаются при эпигенетических изменениях в ходе выветривания. При попадании



**Рис. 2.32.** Величины структурной упорядоченности и раскристаллизованности каолинитов из коры выветривания кислых (1) и основных (2) пород (Русько, 1974).

в современную зону выветривания глинистые минералы, как правило, ухудшают свою кристалличность и разрушаются. Это приводит к увеличению в составе глин рентгеноаморфных компонентов и тонкодисперсных образований коллоидного типа. При процессах агградации, развивающихся, например, при прогрессивном литогенезе, наоборот, как правило, наблюдается улучшение кристалличности минералов и увеличение размеров их кристаллитов.

### 2.8.2. Морфометрические характеристики

*Форма и размер частиц* – важнейшие морфометрические характеристики глинистых минералов. Высокая дисперсность глинистых образований является их естественным физическим состоянием. Дисперсность оценивается размером частиц, для характеристики которого берется максимальная длина и толщина частиц. За максимальную длину принимается диаметр круга, описывающего контур частицы. Как правило, частицы обладают максимальной длиной в плоскости  $001$  структуры минерала, слагающего частицу. Толщина частицы определяется количеством элементарных слоев, ее слагающих, и характеризует ее размер поперек слоев.

Длина глинистых частиц изменяется в широком диапазоне: от сотых долей до нескольких микрометров (табл. 2.13). Наименьшую длину имеют частицы наименее прочных смектитов (монтмориллонитов), а наибольшую – частицы хлорита, каолинита и слюдистых минералов. Это определяется рассмотренными выше факторами. Максимальная толщина глинистых частиц обычно не превышает десятых долей микрометров (табл. 2.13), а ее нижняя граница может

Таблица 2.13

## Размеры частиц глинистых минералов

Минерал	Длина, мкм	Максимальная толщина, мкм
Каолинит	4-0.08	2-0.5
Галлуазит	2-0.1	0.2-0.05*
Монтмориллонит	0.1-0.01	0.05-0.001
Гидролюда	3-0.1	0.1-0.03
Вермикулит	0.5-0.05	0.1-0.01
Смешанослойные	1-0.05	0.1-0.01
Хлорит	8-0.1	1-0.05
Пальгорскит	2-0.1	0.1-0.05**
Сепиолит	20-3	0.2-0.3**

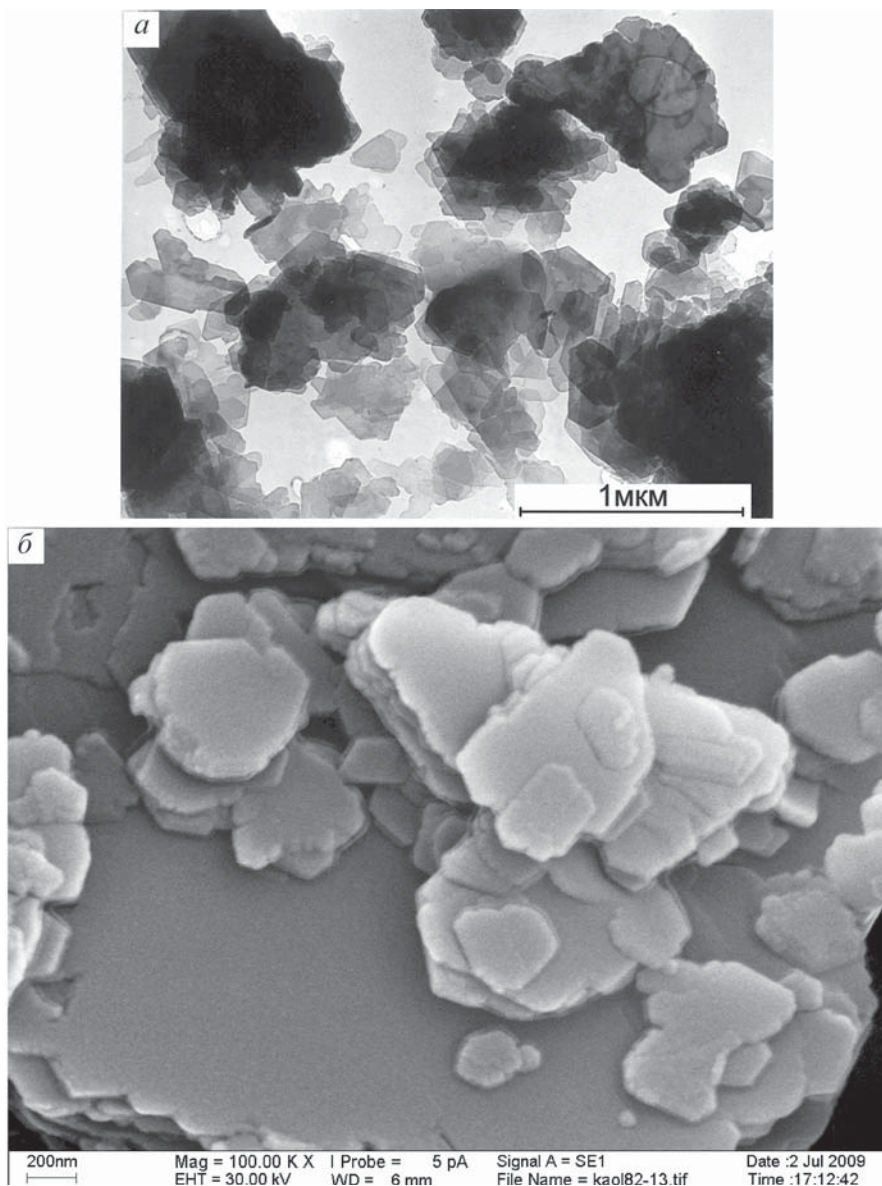
\* диаметр трубок, \*\* ширина пластинок

быть эквивалентной толщине нескольких элементарных слоев, т.е. составлять не более 1–5 нм ( $1 \cdot 10^{-3} \div 5 \cdot 10^{-3}$  мкм). Это означает, что по толщине глинистые частицы могут различаться на три порядка. Можно отметить, что длина глинистых частиц всегда значительно превышает их толщину. Это объясняется большей прочностью структуры в латеральном направлении, чем поперек распространения слоев.

Как уже отмечалось в предыдущей главе, определение размера глинистых частиц и изучение гранулометрического состава глинистых пород сложная методическая задача. Это связано с образованием микроагрегатов и различных кристаллических сростков в ходе литогенеза. Таким образом, возникают затруднения при разделении глинистых систем на первичные частицы и определении размера последних.

Важными морфометрическими характеристиками глинистых частиц являются их форма (габитус) и морфология. Глинистые частицы имеют разнообразный внешний вид: от тонких пластинок до чешуек, трубок и листообразных образований. Поэтому форма частиц часто служит важным диагностическим признаком. Наибольшую информацию о форме глинистых частиц дает просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) (Рекшинская, 1966; Beutelspacher et al., 1968; Грабовска-Ольшевска, Осипов, Соколов, 1984). Применение высокоразрешающей растровой электронной микроскопии (РЭМ) позволяет помимо других морфометрических показателей характеризовать морфологию глинистых частиц (Gillot, 1969; Pusch, 1970; Грабовска-Ольшевска, Осипов, Соколов, 1984), в том числе и количественными методами (Соколов и др., 1998).

*Частицы каолинита* обладают пластинчатой формой. Под просвечивающим электронным микроскопом они диагностируются по псевдогексагональной форме с четко выраженными всеми или несколькими гранями и углами шестигранника (рис. 2.33, а). Контуры частиц четкие, длина колеблется от 4 до 0.08 мкм, а толщина – от 2 до 0.05 мкм. Встречаются также менее окристаллизованные частицы каолинита с изометрично-пластинчатой формой и менее

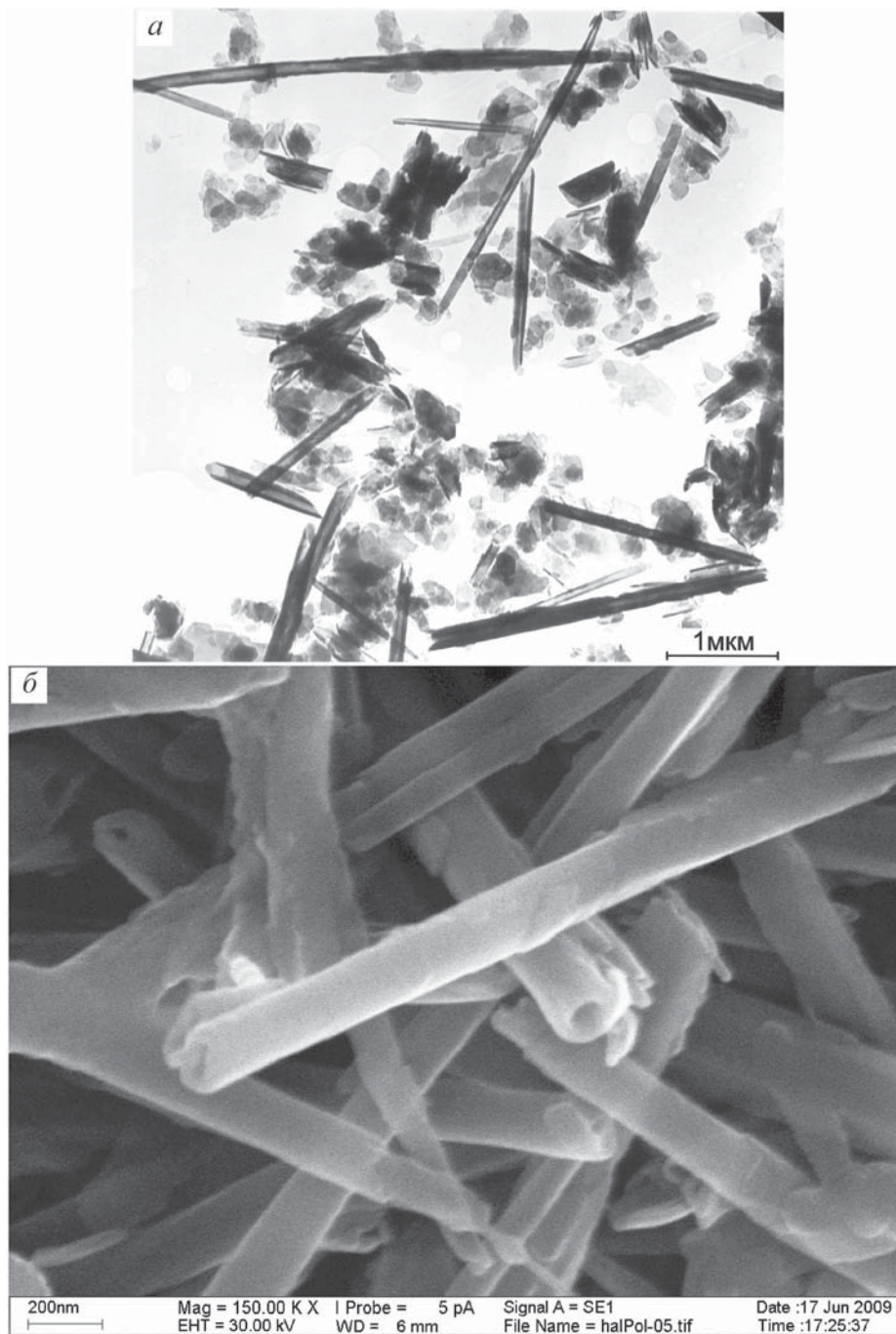


**Рис. 2.33.** Общий вид частиц каолинита. Изображения, полученные в: *a* – ПЭМ и *б* – РЭМ.

четкими очертаниями микрокристаллов, диагностика которых под электронным микроскопом затруднена. На РЭМ-изображениях также хорошо видны контуры плоских ограниченных частиц и их микроагрегатов (рис. 2.33, *б*).

*Галлуазит* надежно диагностируется с помощью просвечивающей электронной микроскопии. В отличие от каолинита микрокристаллы галлуазита имеют не псевдогексагональную, а трубчатую форму (рис. 2.34, *a, б*).





**Рис. 2.34.** Общий вид частиц галлуазита. Изображения, полученные в: *a* – ПЭМ, *б* – РЭМ.

Большинство исследователей считает, что специфическая трубчатая форма кристаллов галлуазита возникает из-за несоответствия размеров тетраэдрической и октаэдрической сеток, приводящего к появлению напряжений внутри слоя и его изгибу. Диаметр галлуазитовых частиц трубчатой формы изменяется от 0.20 до 0.05 мкм, а их длина может достигать 1–2 мкм.

В связи с очень малыми размерами, отдельные частицы *монтмориллонита* на ПЭМ-изображениях часто не просматриваются, а видны только их ультрамикроагрегаты и микроагрегаты, размер и морфология которых в значительной степени зависят от состава обменных катионов. Так,  $\text{Na}^+$ -монтмориллониты дают на ПЭМ-изображениях сплошной серый фон различной плотности с отдельными хлопьевидными сгущениями (рис. 2.35, а), на котором едва различаются контуры отдельных частиц. Размер первичных частиц в этом случае, по-видимому, не превышает 30 нм.

Монтмориллониты, содержащие в обменном комплексе катионы  $\text{Ca}^{2+}$ , выглядят иначе: частицы образуют крупные, толстые микроагрегаты различной конфигурации, часто лежащие раздельно и обычно имеющие на краях завихрения или шиповидные выросты (рис. 2.35, б). При этом контуры отдельных частиц не прослеживаются. Размер микроагрегатов может достигать нескольких микрон.

Специфическую форму имеет  $\text{Fe}^{3+}$ -монтмориллонит – нонтронит. Для него, наряду с присутствием небольших, иногда удлинённых микроагрегатов с нечеткими контурами, характерны крупные (до нескольких микрон) и достаточно толстые скопления частиц, имеющих четкие контуры и шиповидные выступы (рис. 2.35, в).

На РЭМ-изображениях микроагрегаты частиц монтмориллонита имеют вид высушенных листьев разной толщины и конфигурации со сморщенной поверхностью и слегка закрученными краями (рис. 2.35, г, д). Микроагрегаты нонтронита имеют наибольшую толщину (рис. 2.35, е) и, в свою очередь, образуют микроагрегаты глобулярной формы диаметром 15–20 мкм.

*Частицы гидрослюды* (иллита) на ПЭМ-изображениях выглядят как удлинённые или изометричные пластинки; некоторые частицы имеют форму близкую к гексагональной. Длина микрокристаллов изменяется от нескольких до 0.1 мкм, а толщина – от 0.1 до 0.03 мкм (рис. 2.36, а). Реже встречаются частицы гидрослюды шепковидной формы, длиной до нескольких микрон. На РЭМ-изображениях частицы гидрослюды хорошо диагностируются по удлинённо-пластинчатой форме (рис. 2.36, б). Значительно сложнее диагностика гидрослюды и иллита в их ассоциациях с минералами группы вермикулита и хлорита, а также с обломками крупнокристаллической слюды, частицы которой по своей форме и очертаниям сходны с частицами гидрослюды.

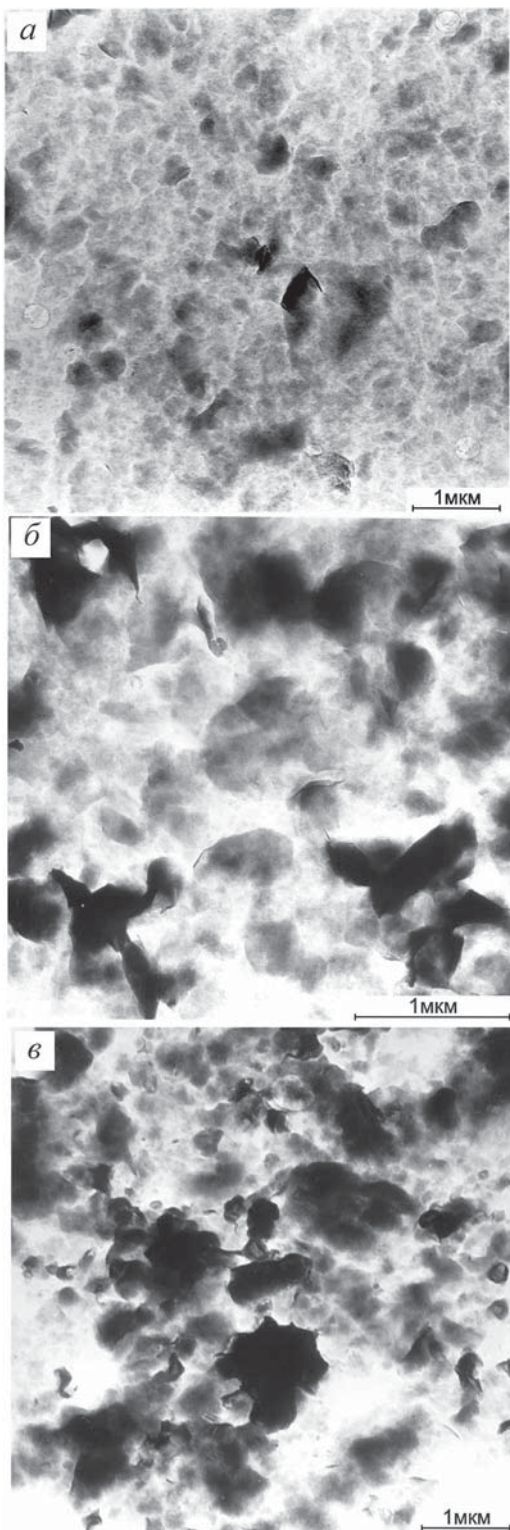
Частицы слюдистого минерала *глауконита* имеют удлинённо- и изометрично-пластинчатую форму. Длина частиц изменяется от 1 до 0.2 мкм, а толщина от 0.1 до 0.05 мкм (рис. 2.37, а). Как правило, глауконитовые частицы находятся в агрегированном состоянии и в природных глинах присутствуют в виде глобулярных агрегатов песчаной размерности (рис. 2.37, б).

На снимках, полученных с помощью ПЭМ и РЭМ частицы *вермикулита* не просто отличить от частиц слюд и хлоритов, поэтому электронно-микроскопическая диагностика его в ассоциациях со слюдистыми минералами весьма затруднительна.

**Рис. 2.35.** Общий вид ультра-микроагрегатов и микроагрегатов частиц монтмориллонита. Изображения, полученные с помощью ПЭМ: *а* – Na<sup>+</sup>-монтмориллонит, *б* – Ca<sup>2+</sup>-монтмориллонит, *в* – Fe<sup>3+</sup>-монтмориллонит (нонтронит); и РЭМ: *г* – Na<sup>+</sup>-монтмориллонит, *д* – Ca<sup>2+</sup>-монтмориллонит, *е* – Fe<sup>3+</sup>-монтмориллонит (нонтронит).

Частицы *смешанослойных минералов* очень трудно диагностируются по своим морфометрическим особенностям. Это объясняется большим структурным разнообразием этих минералов, обуславливающим изменчивость морфологического облика частиц. В зависимости от соотношения разбухающих и неразбухающих межслоевых промежутков в структуре смешанослойных минералов, например гидрослюды-монтмориллонита, внешний вид частиц может напоминать гидрослуду, монтмориллонит или обладать одновременно морфологическими особенностями того и другого минерала (рис. 2.38).

Частицы *хлорита* имеют изометричную форму с четкими контурами и многочисленными ступенями скола на базальной поверхности. Размер частиц достигает 6–8 мкм, а толщина изменяется от первых до их сотых долей. Из-за сильной изменчивости толщины, плотность частиц на ПЭМ-изображениях крайне неоднородна: от темных до светлых и совершенно прозрачных. Одновременно с уменьшением толщины частиц их облик изменяется от вытянутых пластин до





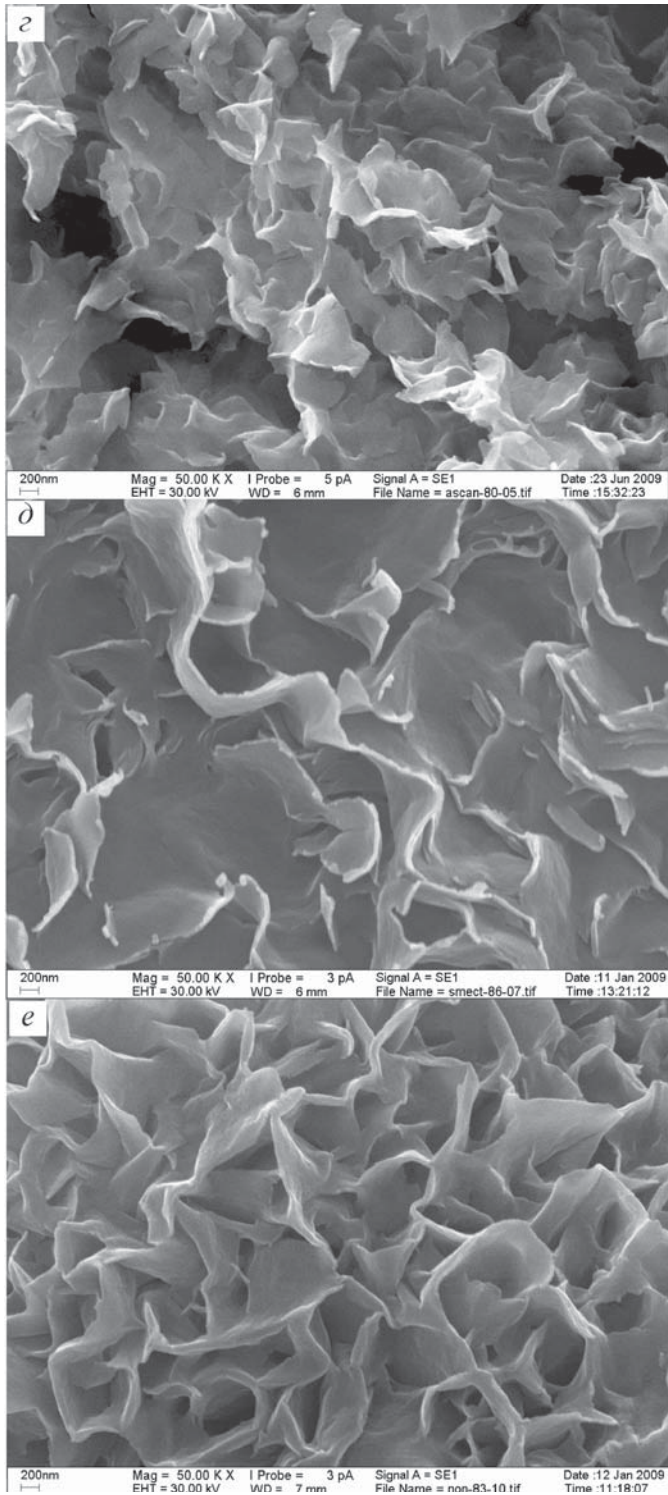
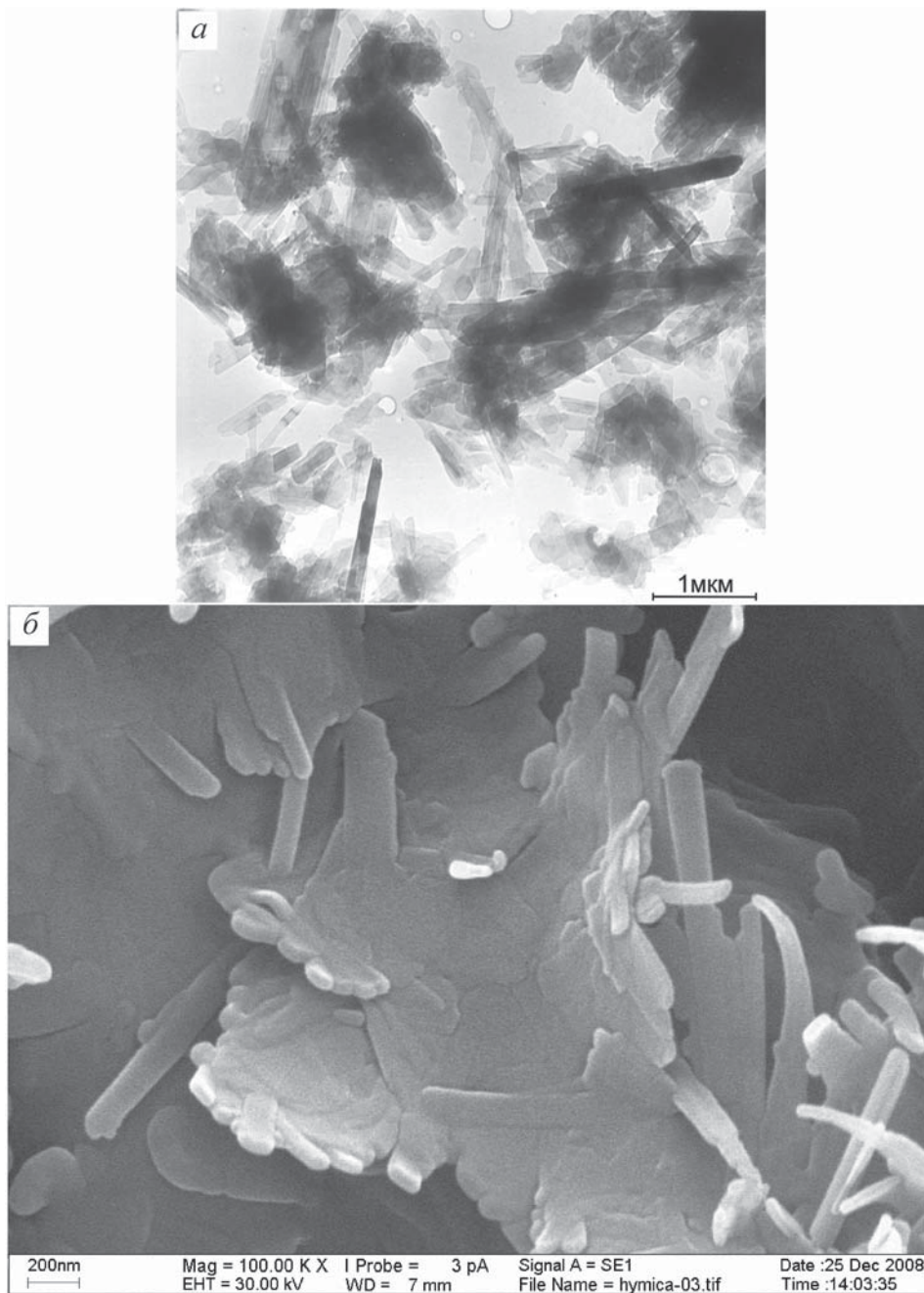
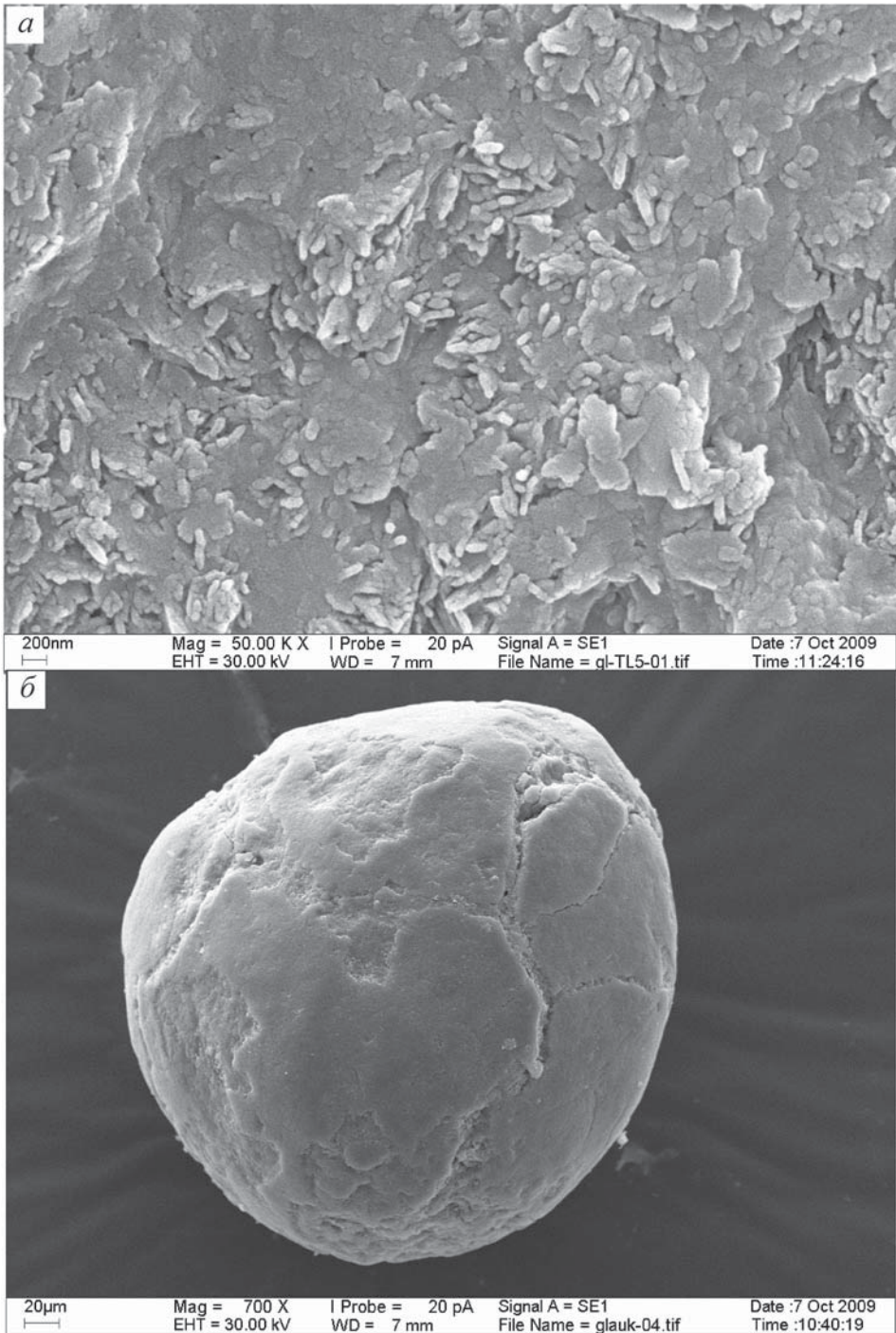


Рис. 2.35. Окончание

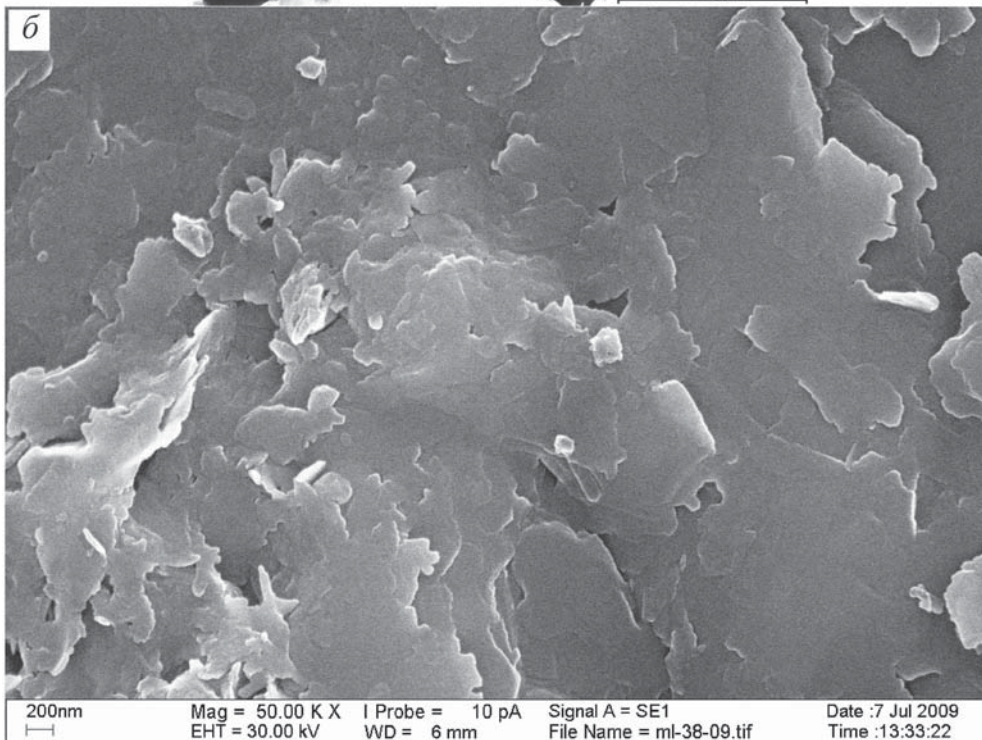
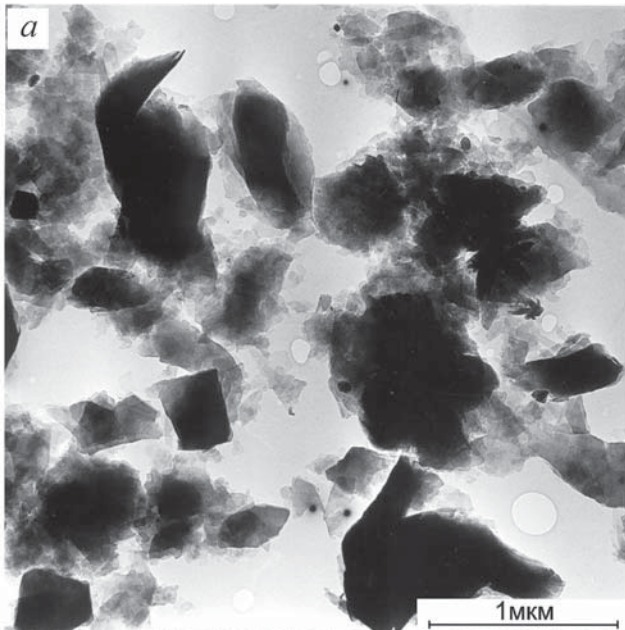


**Рис. 2.36.** Общий вид частиц гидрослюды (иллита). Изображения, полученные в: *a* – ПЭМ, *б* – РЭМ.



**Рис. 2.37.** РЭМ-изображения частиц глауконита на сколе глобулярного агрегата (*a*); глобулярный агрегат глауконитовых частиц (*б*).





**Рис. 2.38.** Общий вид частиц смешанослойных (гидрослюда-монтмориллонит) минералов. Изображения, полученные в: *a* – ПЭМ, *б* – РЭМ.

тонких чешуек со слегка вогнутой поверхностью, что видно на РЭМ-изображениях (рис. 2.39). Точная диагностика хлорита, так же как и смешанослойных минералов, возможна только при их дополнительном исследовании с применением рентгеновского метода.

Весьма специфическую внешнюю форму имеют частицы *палыгорскита*, что дает возможность хорошо идентифицировать эти минералы как в ПЭМ, так и в РЭМ. Частицы палыгорскита имеют вид вытянутых пластинок длиной до 2 мкм и шириной 0.1–0.05 мкм (рис. 2.40, а, б). По данным Л.Г.Рекшинской (1966) можно выделить три морфологические разновидности палыгорскитов: волокнистую, игольчатую и пластинчатую. Для всех трех форм характерен вытянутый габитус со значительным преобладанием продольных размеров по сравнению с их поперечными сечением.

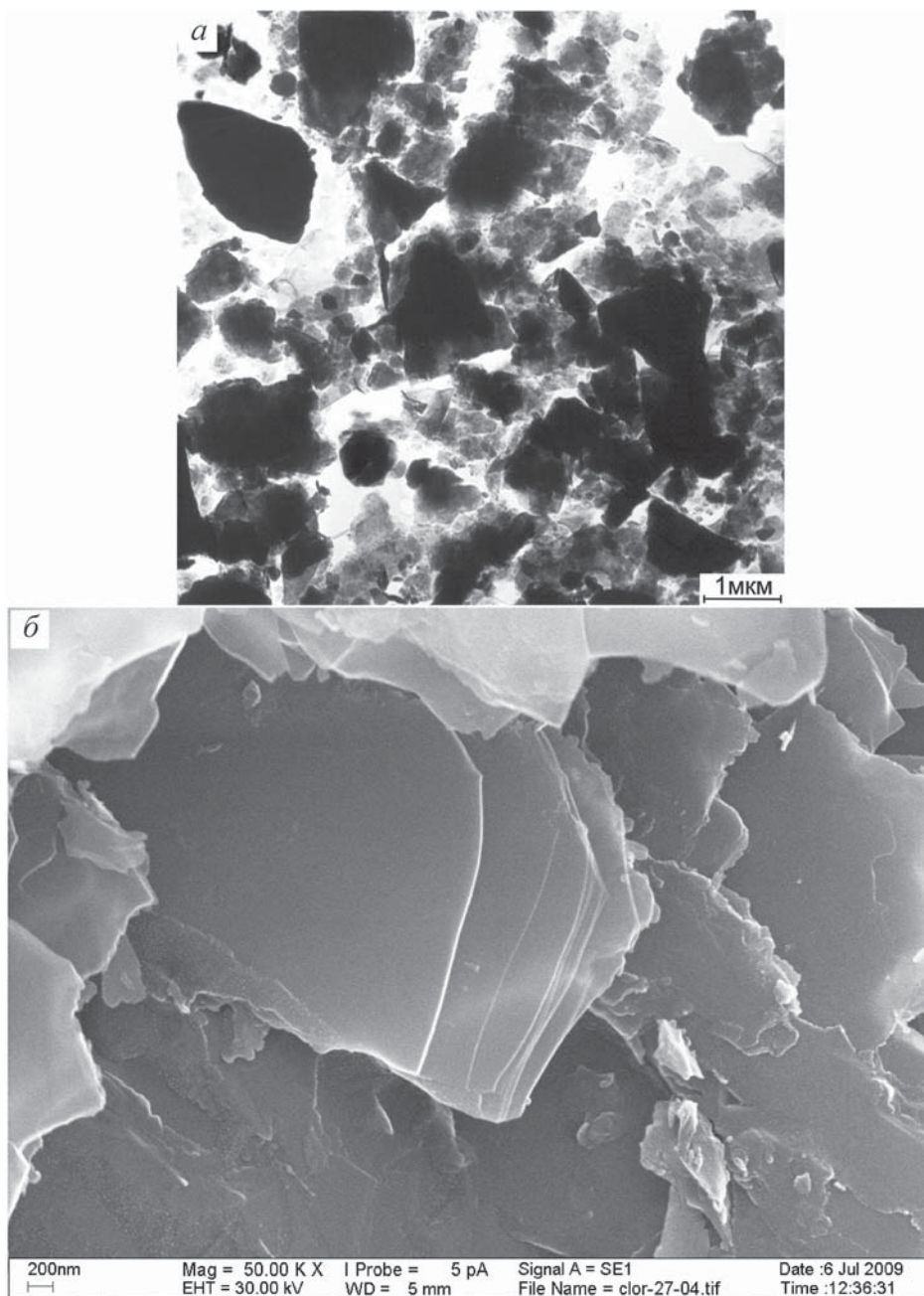
Частицы *сепиолита* под электронным микроскопом имеют вид тонких, длинных пластинок, более широких, чем у палыгорскита (рис. 2.41). Обычно их длина составляет 3–5 мкм, а ширина – 0.2–0.3 мкм. По данным Т.А.Соколовой, Т.Я.Дроновой и И.И.Толпешта (Соколова и др., 2005), максимальная длина вытянутых волокнистых частиц сепиолита может достигать 20 мкм. Длинные стороны частиц параллельны, короткие обычно срезаны под углом; ширина пластинок к концам уменьшается.

### 2.8.3. Удельная поверхность

*Удельная поверхность* ( $S$ ) характеризует суммарную площадь частиц, участвующую в физико-химических взаимодействиях с внешней средой. Ее величина измеряется в квадратных метрах на 1 г сухой навески минерала и варьирует от 10–75 м<sup>2</sup>/г у каолинитов до 550–900 м<sup>2</sup>/г у монтмориллонитов. Для минералов с неразбухающей структурой удельная поверхность определяется площадью внешних поверхностей частиц и является функцией размера последних. Внутренние поверхности и межслоевые промежутки таких минералов недоступны для молекул внешней среды и таким образом не участвуют в формировании удельной поверхности. При возрастании дисперсности минералов с неразбухающей структурой роль площади боковых сколов частиц возрастает и может достигать 30–40% от общей площади поверхности минералов (Cases et al., 1986). У минералов с разбухающей решеткой удельная поверхность образуется как за счет внешних, так и внутренних поверхностей структурных слоев и слабо зависит от дисперсности минерала. В качестве примера в табл. 2.14 приведены экспериментально найденные значения удельной поверхности каолинитов и монтмориллонитов, отобранных из различных месторождений. Средние значения удельной поверхности глинистых минералов даны в табл. 2.15.

Удельная поверхность – важный показатель физико-химической активности глинистых минералов. Поэтому определению ее величины уделяется большое внимание при оценке инженерно-геологических, технологических и других свойств глин. Известны две группы методов определения удельной поверхности: экспериментальные и расчетные.

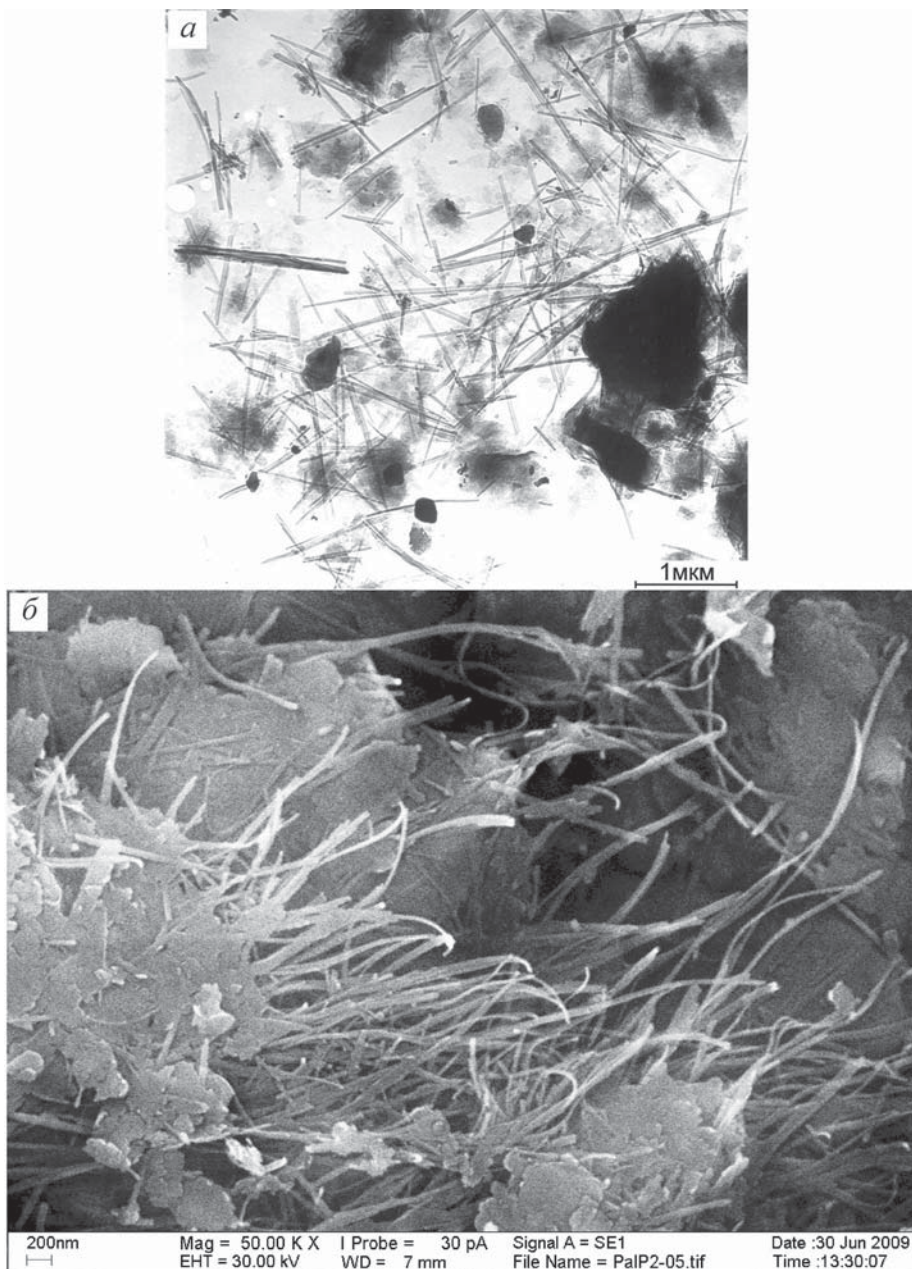
**Экспериментальные методы** основаны на нахождении активной поверхности пробы глинистого минерала с использованием процесса адсорбции молекул адсорбента на поверхности частиц (Mortland, Kempler, 1965; Van



**Рис. 2.39.** Общий вид частиц хлорита. Изображения, полученные в: *a* – ПЭМ, *б* – РЭМ.

Olphen, 1965, 1969; Mulla, Low, Roth, 1985; Güven, 1992). Оценка величины удельной поверхности осуществляется по изотерме адсорбции, из которой находят количество адсорбируемых молекул. Зная площадь, занимаемую каждой адсорбируемой молекулой на поверхности минерала, можно рас-





**Рис. 2.40.** Общий вид частиц палыгорскита. Изображения, полученные в: *a* – ПЭМ, *б* – РЭМ.

считать суммарную поверхность адсорбента. Измерения ведутся в газовой и жидкой фазах с применением в качестве адсорбируемых веществ азота, аргона, криптона, воды, аммония, гликоля, глицерина, метиленового голубого и других веществ.

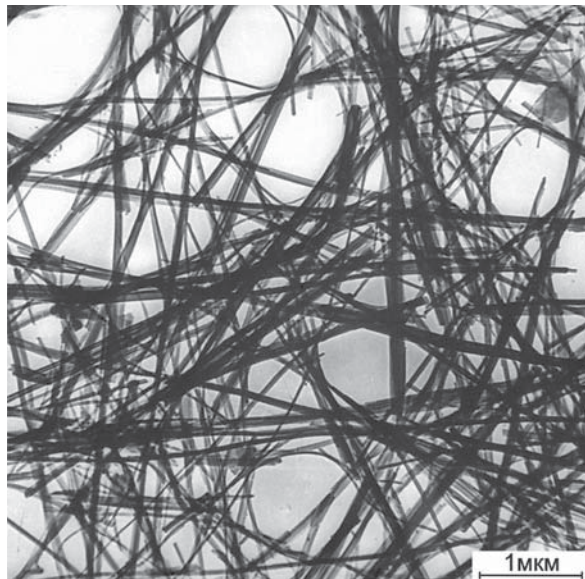


Рис. 2.41. Общий вид частиц сепиолита в ПЭМ.

Таблица 2.14

Удельная поверхность каолинитов и монтмориллонитов различных месторождений

Название минерала по месту отбора	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г
<b>Каолиниты</b>	
Глуховецкий	13
Джорджия	10
Владимирский	18
Глуховский	74
Дерманковский	13
Дубровский	27
Пологский	21
Смелянский	26
Greenbushes	24
Goomalling	28
Cornish china 436	25
US clay	13
Cornish clay	13
API-9	20
Birdwood	11
<b>Монтмориллонит</b>	
Махарадзинский (Аскангель)	824
Уайминский	823
Черкасский	565
Огланлынский	901
Махарадзинский (Асканглина)	690



Таблица 2.15

## Усредненные значения удельной поверхности частиц глинистых минералов

Минерал	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г
Каолинит	10-30
Галлуазит	35-70
Монтмориллонит	600-850
Гидролюда	65-180
Иллит	10-65
Вермикулит	870
Смешанослойные	40-600
Хлорит	10-40

Для оценки удельной поверхности минералов с неразбухающей структурой применяются как неполярные (азот), так и полярные (вода) вещества. Определение полной удельной поверхности разбухающих минералов возможно только с применением полярных веществ, поскольку неполярные соединения не проникают в межслоевое пространство и не позволяют получать представление о суммарной поверхности внешних и внутренних активных плоскостей минерала. В то же время совместное применение, например, адсорбции в воздушной среде азота и воды дает возможность отдельно оценить площадь внешних и внутренних активных поверхностей разбухающих минерала.

Расчет удельной поверхности ведется на основе уравнения

$$S = \frac{\nabla c}{r_{\max}} \cdot \frac{v}{m}, \quad (2.18)$$

где  $\nabla c$  – изменение концентрации адсорбируемого вещества в объеме  $v$  раствора после достижения равновесия над известной навеской  $m$  адсорбента;  $r_{\max} = 1/(s_1 N_A)$  – величина предельной адсорбции вещества на поверхности адсорбента, где  $s_1$  – «посадочная площадь» адсорбируемого вещества на поверхности адсорбента,  $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$  – число Авогадро.

Несмотря на широкое применение экспериментальных методов, их точность невысока. Ряд авторов отмечает низкую воспроизводимость данных, а самое главное – слабую сопоставимость результатов, полученных различными методами. Основная причина ошибок при использовании, например, воды в качестве адсорбата – неопределенность с площадью поверхности, занимаемой одной адсорбируемой молекулой воды. Эта неопределенность связана с отсутствием достоверных данных о формировании на поверхности минералов монослоя адсорбированных молекул воды, а также участия в адсорбции водородных и ион-дипольных сил, влияющих на механизм адсорбции. Установлено также существенное влияние на получаемые данные заряда слоя минерала и состава обменных катионов. По этим же обстоятельствам признано неэффективным определение удельной поверхности по адсорбции органических молекул в жидкой среде. При использовании органических катионов в качестве адсорбата была установлена сильная зависимость получаемых данных от плотности поверхностного заряда частиц и емкости обмена минералов.

**Расчетные методы** основаны на определении площади активных поверхностей минерала, исходя из параметров его структурной ячейки ( $a$ ,  $b$ ) и рентгеновских данных о количестве структурных слоев, слагающих глинистые частицы (Güven, 1992). Для минералов группы смектитов, способных проявлять внутрикристаллическое разбухание вплоть до разделения на элементарные слои, суммарная площадь силансеновых поверхностей может быть найдена из следующего выражения:

$$S = \frac{a \cdot b \cdot N_A}{\Phi B}, \quad (2.19)$$

где  $N_A$  – число Авогадро,  $\Phi B$  – формульный вес на 1/2 ячейки. Для смектита со структурной формулой  $K_{0.5}Si_4(Al_{1.5}Mg_{0.5})O_{10}(OH)_2$  и размером структурной ячейки  $5.17 \times 8.95$  Å величина формульного веса ( $\Phi B$ ) на 1/2 ячейки составляет 371.292. Подставляя значения показателей, входящих в формулу 2.19, получим

$$S = \frac{(5.17 \cdot 10^{-10})(8.95 \cdot 10^{-10})(6.022 \cdot 10^{23})}{371.3} = 751 \text{ м}^2/\text{г}.$$

При замене  $a = b/\sqrt{3}$  ( $b=6 \cdot d_{060}$ ) удельная поверхность базальных поверхностей смектита может быть рассчитана из межплоскостного расстояния  $060$ , выраженного в нм

$$S = \frac{125.2}{\Phi B} d_{060}^2 \cdot 10^5 \text{ м}^2/\text{г}, \quad (2.20)$$

$$S = \frac{1}{3} d_{060}^2 \cdot 10^5 \text{ м}^2/\text{г}. \quad (2.21)$$

Для рефлекса  $060$ , изменяющегося от 1.49 до 1.54 Å, расчет дает величину в пределах 740–790 м<sup>2</sup>/г. Полученные значения отражают максимальную теоретически возможную удельную поверхность базальных поверхностей смектита указанного состава при его полной диссоциации в водной среде на отдельные слои.

Для неразбухающих минералов, частицы которых состоят из  $n$ -го числа структурных слоев, площадь удельной поверхности рассчитывают иначе. В этом случае для определения удельной поверхности двух базальных плоскостей частиц величину  $S$ , определяемую по формуле 2.21, необходимо умножить на  $2/n$

$$S = \frac{2}{3n} d_{060}^2 \cdot 10^5 \text{ м}^2/\text{г}. \quad (2.22)$$

Так, для частицы мусковита толщиной 10 нм со структурной формулой  $K_1(Al_1Si_3)Al_2O_{10}(OH)_2$  и размером структурной ячейки  $a=5.20$  и  $b=9.00$  Å, состоящей из 10 элементарных структурных слоев с межплоскостным расстоянием  $d_{060}$ , изменяющимся от 1.49 до 1.51 Å, величина удельной поверхности будет равняться  $146 \div 152$  м<sup>2</sup>/г:

$$S = \frac{2 \cdot 0.149^2}{3 \cdot 10} 10^5 = 146 \text{ м}^2/\text{г}.$$

Если частицы биотита состоят из 30 элементарных слоев, то значение  $S$  уменьшится и составит  $48 \div 31$  м<sup>2</sup>/г.

Расчетные методы существенно проще по сравнению с экспериментальными. Однако их применение имеет ряд ограничений. Во-первых, они пригодны для чистых мономинеральных систем. В случае изучения полиминеральных систем требуется знание содержания каждого минерала, входящего в состав образца. Во-вторых, количество структурных слоев идентифицируется рентгеновским методом для частиц толщиной не менее 50–100 Å (примерно 5–10 элементарных слоев). Более тонкие частицы ведут себя подобно рентгеноаморфному веществу, что создает трудности в нахождении числа структурных слоев в них. Наконец, расчетные методы не позволяют оценивать площадь боковых сколов. Для минералов смектитовой группы это приводит к занижению величины удельной поверхности до 10%. У минералов других групп ошибка определения удельной поверхности значительно выше и возрастает с увеличением дисперсности минерала.

## **2.9. Искажения (дефекты) в структурах глинистых минералов и их влияние на свойства**

### **2.9.1. Типы дефектов**

В разделе 2.4 были рассмотрены идеальные модели структур глинистых минералов. В структурах природных глинистых минералов часто наблюдаются отклонения от этих моделей, выражающиеся в особенностях их субмикроскопической структуры (Brindley, Robinson, 1946; Звягин, 1962, 1966; Newnham, 1961; Radoslovich, 1962; Bailey, 1966; Дриц, 1966, 1971, 1975; Дриц, Звягин, Соболева, 1974).

В физике минералов полупроводников, металловедении, керамике и ряде других областей знаний хорошо известно влияние субмикроскопической структуры и дефектов кристаллов на их физические и механические свойства (Урусов, Таусон, Акимов, 1997). Теория несовершенств кристаллических решеток получила подтверждение и при изучении слоистых силикатов. Имеющиеся сейчас данные по свойствам чистых глинистых минералов, полученные параллельно с детальными исследованиями их тонкой структуры, позволяют говорить о существенном влиянии последней на дисперсность, гидрофильность, обменную способность, электрокинетический потенциал этих минералов. Очевидно, что свойства глинистых минералов зависят не только от типа кристаллической структуры, но не в меньшей степени и от имеющихся у них структурных искажений. Этим можно объяснить тот факт, что многие слоистые силикаты, обладая одним и тем же типом структуры слоя, существенно отличаются по своим свойствам. Поэтому при изучении глинистых минералов исследование их реальных структур приобретает важное практическое значение.

Большинство отклонений реальных структур глинистых минералов от их идеальных моделей выражается в:

- а) искажении октаэдрических и тетраэдрических анионных сеток;
- б) неупорядоченности наложения октаэдрических и тетраэдрических сеток внутри слоев и смежных слоев друг относительно друга;
- в) изменении размера элементарных ячеек и межслоевого расстояния в зависимости от состава катионов-компенсаторов.

Ниже рассмотрена природа искажений реальных структур глинистых минералов. При этом наибольшее внимание уделено структурно-кристаллохимическим особенностям диоктаэдрических минералов, поскольку большинство глинистых минералов имеет именно такой тип структуры.

### 2.9.2. Искажения октаэдрических сеток

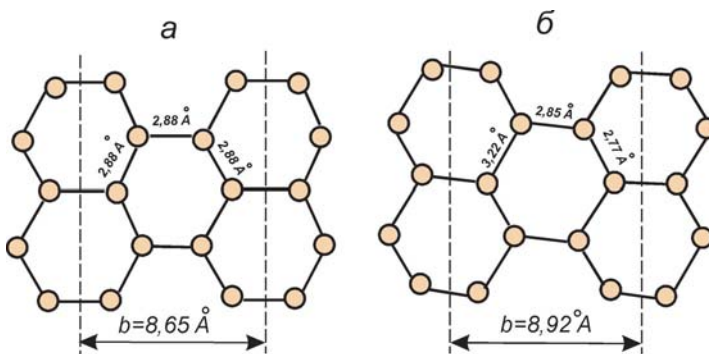
Идеальная структура слоистых силикатов предполагает гексагональный мотив кислородных атомов крышек октаэдров. В действительности же почти у всех структур эти сетки искажены и имеют более сложную конфигурацию.

Основная причина искажения октаэдрических анионных сеток у диоктаэдрических глинистых минералов – неравномерное заселение катионных позиций. Как уже говорилось, в октаэдрической сетке этих минералов заняты только  $2/3$  катионных позиций, причем занятые и пустые октаэдры упорядочено чередуются.

Такое заселение октаэдрических позиций обуславливает неравномерное распределение напряжений в октаэдрической сетке, возникающих из-за взаимного отталкивания одноименно заряженных катионов  $A1^{3+}$ . В результате этого в анионной сетке октаэдров происходит деформация длин связей  $O-O$ ,  $OH-OH$  и  $O-OH$ : общие ребра октаэдров испытывают сжимающие усилия и укорачиваются до  $2.4-2.5 \text{ \AA}$ , а неподеленные ребра, наоборот, несколько удлиняются до  $2.8-2.9 \text{ \AA}$  (Bailey, 1966).

Деформация отдельных октаэдров вызывает искажение структурного мотива всего октаэдрического слоя. Эти искажения выражаются в следующем (Newnham, 1961; Дриц, 1975):

1. Нарушается правильный гексагональный мотив кислородных атомов крышек октаэдров: из каждых трех независимых расстояний анион – анион одно расстояние (ребро крышки пустого октаэдра) удлиняется до  $3.2-3.4 \text{ \AA}$ , а два других (ребра крышек заселенных октаэдров) сжимаются до  $2.77-2.85 \text{ \AA}$ . В результате гексагональный мотив кислородных атомов в плоскости  $ab$  идеальной октаэдрической сетки (рис. 2.42, а) переходит в дитригональный мотив у реальных структур (рис. 2.42, б).



**Рис. 2.42.** Гексагональный мотив кислородных атомов крышек октаэдрической сетки в идеальной модели изолированного гидрагиллитового слоя (а) и дитригональный мотив в реальной структуре каолинитов (б) (Bailey, 1966).

2. Происходит сжатие октаэдрического слоя по оси  $c$  и расширение его по осям  $a, b$ . В структуре каолининовых минералов толщина октаэдрического слоя составляет в среднем 2.04–2.10 Å, что несколько меньше, чем толщина изолированного гидраргиллитового слоя. В то же время параметр  $b$  элементарной ячейки изменяется от 8.65 (у изолированного гидраргиллитового слоя) до 8.92 Å (в структуре каолинитов).

3. Из-за сокращения одних и расширения других ребер верхняя и нижняя крышки заселенных октаэдров повернуты относительно нормали в противоположных направлениях на угол 3–5°.

Другой фактор, приводящий к искажению анионной сетки октаэдров в результате изоморфизма, – изменение длин связей катион–анион в структуре октаэдров. В отличие от триоктаэдрических минералов в диоктаэдрических структурах расстояние катион–анион в октаэдрической сетке не постоянно, а зависит от параметра  $b$  (Дриц, 1975).

Наконец, у слюд с крупными межслоевыми катионами  $K^+$  некоторое искажение анионной сетки октаэдрического слоя возможно из-за несоответствия ее размеров параметрам тетраэдрической сетки и отсутствия условий для сокращения последней за счет разворотов тетраэдров.

Рассмотренные выше возможные искажения октаэдрических сеток в структурах диоктаэдрических глинистых минералов могут быть рассчитаны, исходя из следующих соотношений (Дриц, 1975):

$$t = \sqrt{2}d, \quad 4t = 2t_k + t_n + t_m, \quad (2.23)$$

$$d^2 = \frac{t_k^2}{3} + \frac{h^2}{4}, \quad 4d^2 = t_n^2 + \frac{4t_k^2 \cdot \cos^2(30^\circ - \beta)}{3} = \left(\frac{b^2}{3}\right)^2 + t_n^2, \quad (2.24)$$

$$d^2 = \frac{t_k^2}{3} \cos^2(30^\circ + \beta) + \frac{t_m^2}{4}, \quad t_p = 2t_k \sin(30^\circ + \beta), \quad (2.25)$$

$$d_p = \frac{t_p + t_m}{2\sqrt{2}}, \quad d_p^2 = \frac{t_p^2}{3} + \frac{h^2}{4}, \quad (2.26)$$

где среднее расстояние:  $d$  – октаэдрический катион–анион,  $d_p$  – от центра пустого октаэдра до анионов; средняя длина ребер:  $t$  – заселенных октаэдров;  $t_k$  – крышек заселенных октаэдров;  $t_p$  – длина ребер крышек пустых октаэдров;  $t_m$  – длина общих ребер:  $t_m$  – пустого и заселенного октаэдров;  $t_n$  – двух заселенных октаэдров;  $\beta$  – угол взаимного разворота верхних и нижних треугольных оснований заселенных октаэдров;  $h$  – высота октаэдрического слоя;  $b$  – параметр ячейки минерала.

У триоктаэдрических минералов вследствие заселения всех октаэдрических позиций искажения анионных сеток менее сильные. Важная особенность этих структур – средние межатомные расстояния октаэдрический катион–анион, так же как и средняя длина ребер октаэдров, есть величины постоянные (Дриц, 1971, 1975).



### 2.9.3. Искажения тетраэдрических сеток

На основании анализа структурных исследований слоистых силикатов с различной степенью изоморфных замещений Б.Браун и С.Бейли (Brown, Bailey, 1963), М.Фианцини и Л.Шиаффино (Fianzini, Schiaffino, 1963), В.А.Дриц (1971) пришли к выводу, что положение тетраэдрического катиона в структуре может меняться в зависимости от содержания  $Al^{3+}$ . В частности, при незначительном замещении  $Si^{4+}$  на  $Al^{3+}$  катион смещается из геометрического центра тетраэдра к основанию за счет ослабления его взаимодействия с вершинным кислородом. При значительных изоморфных замещениях в тетраэдрах смещение катиона идет в обратную сторону – к вершине тетраэдров, свидетельствуя об ослаблении его связи с базальными кислородами и усилении связи последних с ионами-компенсаторами.

Однако как показали исследования В.А.Дрица, в триоктаэдрических слюдах эта закономерность не всегда соблюдается. Очевидно, ее проявление зависит от ряда дополнительных факторов, включая степень и характер изоморфизма в октаэдрах. Следует ожидать, что при высокой степени изоморфных замещений в октаэдрах и небольшой ее величине в тетраэдрах будет наблюдаться сильная валентная ненасыщенность анионов, являющихся общими вершинами октаэдров и тетраэдров. По этой причине тетраэдрические катионы могут смещаться по направлению к этим вершинам. При локализации изоморфных замещений в тетраэдрических слоях можно ожидать смещения катионов к основаниям тетраэдров. Это связано с тем, что отрицательный заряд тетраэдров только частично компенсируется межслоевыми катионами. Оставшийся отрицательный заряд тетраэдров нейтрализуется за счет октаэдрических катионов. В этих условиях апикальные кислороды удовлетворяют большую часть своих валентностей за счет октаэдрических катионов, а связь их с тетраэдрическими катионами ослабевает.

Смещение катионов из центров тетраэдров при изоморфизме сопровождается изменением индивидуальных межатомных расстояний катион–кислород ( $d_i$ ) и искажением формы тетраэдров. При смещении катионов к базальным кислородам меняется расстояние его до атомов кислорода вершин ( $d_i^s$ ) и оснований ( $d_i^b$ ) тетраэдров так, что  $d_i^s > d_i^b$ . При смещении тетраэдрических катионов к вершинным кислородам, расстояние  $d_i^b$  становится больше, чем  $d_i^s$ . Несмотря на изменения индивидуальных межатомных расстояний тетраэдрический катион–кислород ( $d_i$ ), среднее расстояние  $d_i^{cp}$  зависит только от состава тетраэдров: для Si-тетраэдров диоктаэдрических структур  $d_i^{cp} = 1.61 \text{ \AA}$ , а для Al-тетраэдров  $d_i^{cp} = 1.75 \text{ \AA}$ . Для триоктаэдрических минералов эти значения равны соответственно 1.62 и 1.77  $\text{\AA}$ . Тогда для тетраэдров состава  $Si_{1-x}Al_x$  значение  $d_i^{cp}$  можно выразить формулой (Дриц, 1971):

$$d_i^{cp} = 1.61(1-x) + 1.75x \text{ для диоктаэдрических структур,} \quad (2.27)$$

$$d_i^{cp} = 1.62(1-x) + 1.77x \text{ для триоктаэдрические структур.} \quad (2.28)$$

Смещение катионов и изменение межатомных расстояний  $d_i^b$  и  $d_i^s$  приводят к искажению формы тетраэдров: по сравнению с правильными тетраэдрами с изоморфнозамещенными катионами могут быть вытянутыми или сплюснутыми. В случае смещения катионов к основанию тетраэдров ребра оснований  $l_b$  сокращаются, а боковые  $l_s$  – удлиняются, т.е. общая высота тетраэдр-

ров увеличивается. При смещении катионов к вершине тетраэдров, наоборот, идет сокращение боковых ребер  $l_6$  и удлинение оснований  $l_6$  с общим уменьшением (сплющиванием) тетраэдров по их высотам. Как показывают расчеты В.А.Дрица, при всех условиях искажения ребер тетраэдров могут быть учтены, исходя из следующих соотношений:

$$4d_t^{cp} = 3d_t^6 + d_t^6, \quad (2.29)$$

$$2l_{cp} = l_6 + l_6, \quad (2.30)$$

$$b = 2\sqrt{3} l_6. \quad (2.31)$$

Несмотря на изменение индивидуальных длин ребер тетраэдров, их средняя длина зависит только от состава тетраэдров и выражается зависимостью

$$l_{cp} = 1.633 d_t^{cp}. \quad (2.32)$$

Следовательно, при искажении тетраэдров общая сумма длин связей анион – анион при данном значении  $d_t^{cp}$  остается величиной постоянной.

Для определения размера тетраэдрической сетки по оси  $b$  Е.Радослович и К.Норриш (Radoslovich, Norrish, 1962) предложили формулу:

$$b = 9.051 + 0.254x, \quad (2.33)$$

где  $x$  – число атомов  $Al_T$  в четырех тетраэдрических позициях.

Б.Браун и С.Бейли (Brown, Bailey, 1963) на основании результатов определения структур ряда слоистых силикатов вывели следующую эмпирическую зависимость  $b$  от содержания  $Al$ :

$$b = 9.040 + 0.92Al_T. \quad (2.34)$$

Применительно к триоктаэдрическим слюдам В.А.Дриц (1971) предлагает находить  $b$  по формуле:

$$b = 9.347 - 0.177x, \quad (2.35)$$

где  $x$  определяется составом тетраэдров  $Si_{3-x} Al_{1+x}$  ( $x > 0$ ).

#### **2.9.4. Сочленение октаэдрических и тетраэдрических сеток. Условия дитригонального разворота тетраэдров**

При формировании силикатных слоев происходит сочленение октаэдрических и тетраэдрических сеток. Такое «срастание» сеток невозможно без их взаимного приспособления, поскольку размеры тетраэдрической сетки большинства глинистых минералов несколько превышают размеры октаэдрической сетки. Так, параметр  $b$  элементарной ячейки идеального тетраэдрического слоя каолинита равняется  $9.04 \text{ \AA}$ , а соответствующий параметр октаэдрического слоя не превышает  $8.92 \text{ \AA}$  (Bailey, 1966). Поскольку сцепление октаэдров в октаэдрической сетке идет по боковым ребрам, а сцепление тетраэдров в тетраэдрической сетке осуществляется только через общий кислород оснований, то структурный слой, образуемый октаэдрами, оказывается более жестким, чем слой тетраэдрической сетки. Это обуславливает ведущую роль октаэдрической сетки в формировании структурного мотива слоистых силикатов. Поэтому приспособление одной сетки к другой идет в основном за счет деформации тет-

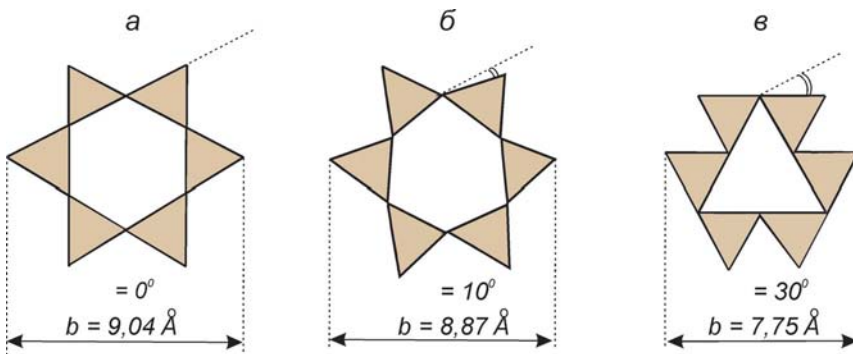
раздров. Как было показано Н.В.Беловым (1949), а затем детально проанализировано Б.Б.Звягиным (1964), такая перестройка тетраэдрической сетки идет без существенного изменения линейных размеров ребер, а за счет их разворота вокруг нормалей к плоскости оснований. Максимальная величина разворотов тетраэдров может достигать  $30^\circ$ .

По данным Б.Б.Звягина, в результате разворотов происходит переход от упаковки тетраэдров в тетраэдрическом слое по гексагональному закону к упаковке по кубическому мотиву с серией промежуточных мотивов. В каждом конкретном случае изменение угла разворота тетраэдров приводит к изменению геометрии пространства, огибаемого их основаниями. Его форма меняется от правильного шестиугольника (рис. 2.43, а) до дитригона (рис. 2.43, б) и треугольника (рис. 2.43, в).

Направление смещения оснований тетраэдров относительно идеального гексагонального мотива в двухслойных каолиновых минералах определяется силами притяжения со стороны октаэдрических катионов собственного слоя и водородных связей от групп ОН соседнего слоя. Обе эти составляющие действуют в пользу кубической упаковки анионов слоя, при которой основания тетраэдров и октаэдров противоположно ориентированы. При этом октаэдрические катионы соседнего слоя, проектируясь на плоскость  $ab$  в центры оснований тетраэдров, не оказывают какого-либо влияния на разворот последних.

У трехслойных силикатов направление и величина разворота тетраэдров обуславливаются притяжением базальных кислородов собственными октаэдрическими катионами. Последнее существенно зависит от изоморфных замещений в структурах этих минералов и типа межслоевого катиона. В отличие от структур каолинов, кислородная поверхность соседнего пакета у трехслойных слюдястых минералов не оказывает никакого влияния на угол разворота тетраэдров.

С увеличением угла разворота тетраэдров ( $\alpha$ ) в сторону кубической или гексагональной упаковки анионов размер элементарной ячейки тетраэдрической сетки в плоскости  $ab$  уменьшается, за счет чего и идет приспособление ее к октаэдрической сетке. Так, при развороте тетраэдров на  $10^\circ$  параметр  $b$ , элементарной ячейки уменьшается по сравнению с размером в недеформирован-



**Рис. 2.43.** Конфигурация тетраэдрической сетки в плоскости  $ab$  при различных углах разворота тетраэдров (по Б.Б.Звягину, 1964).

ной тетраэдрической сетке на 1.5%, при  $\alpha = 20^\circ$  на 6%, и при максимальном значении угла разворота  $\alpha = 30^\circ$  его значение уменьшается на 13.4%.

Е.Радослович и К.Норриш (Radoslovich, Norrish, 1962) предложили следующую формулу, отражающую связь изменения параметров тетраэдрической сетки при различных углах разворота тетраэдров:

$$b_s = b_t \cos \alpha, \quad (2.36)$$

где:  $b_s$  – размер деформированной тетраэдрической сетки;  $b_t$  – первоначальный параметр недеформированного тетраэдрического слоя;  $\alpha$  – угол разворота тетраэдров относительно нормали к плоскости оснований.

Однако для «срастания» тетраэдрической и октаэдрической сеток недостаточно сокращения размеров первой только за счет разворота тетраэдров вокруг нормалей. Размер двух неподеленных ребер октаэдрической анионной сетки превосходит максимальные расстояния между апикальными кислородами тетраэдрической сетки. Поэтому тетраэдры, имеющие общий кислород с октаэдрами, приспособляются к размерам последних путем небольшого наклона относительно нормали к базальной поверхности. Вследствие этого атомы кислорода оснований тетраэдров лежат не в одной плоскости, а образуют «выступы» и «впадины» на поверхности силикатного слоя.

Выше было сказано, что размеры тетраэдрической и октаэдрической сеток существенно зависят от изоморфных замещений в них. Как показывают расчеты, параметр  $b_t$  тетраэдрической сетки при отсутствии изоморфных замещений в тетраэдрах составляет 9.04 Å и увеличивается до 9.50 Å при замене двух из четырех катионов  $\text{Si}^{4+}$  на  $\text{Al}^{3+}$ . Размер октаэдрической сетки при изоморфизме возрастает от 8.65 Å у октаэдров гидраргиллитового состава до 9.36 Å у октаэдров бруситового состава. Разумеется, в зависимости от величины и локализации изоморфизма в глинистых минералах размер их элементарной ячейки, так же, как и условия сочленения тетраэдрических и октаэдрических слоев, будут меняться. Исходя из этого, Е.Радослович (Radoslovich, 1962), используя регрессионный анализ, нашел уравнение для расчета размеров элементарной ячейки монтмориллонитов по данным их химического состава:

$$b = 8.944 + 0.096\text{Mg} + 0.096\text{Fe}^{3+} + 0.037\text{Al}_T. \quad (2.37)$$

Примечательно то, что в силикатах со структурой 2:1 размер элементарной ячейки зависит не только от параметров октаэдрической сетки, но и от размера тетраэдрической сетки. Подобное явление можно объяснить присутствием двух тетраэдрических сеток в слое типа 2:1, оказывающих большее сопротивление изменению своего структурного мотива, чем это наблюдается у минералов типа 1:1, размер ячейки которых не зависит от параметров тетраэдрической сетки.

В.А.Дрицем (1971) найдена другая эмпирическая зависимость для расчета размера элементарной ячейки  $\text{K}^+$ -слюдов по их химическому составу

$$b = 8.845 + 0.099\text{K}^+ + 0.062\text{Mg}^{2+} + 0.107\text{Fe}^{2+} + 0.077\text{Fe}^{3+} + 0.166\text{Ti} + 0.08\text{Al}_T^{3+} + 0.036\text{Li}. \quad (2.38)$$

Как и в предыдущей формуле, параметр  $b$  зависит от изоморфных замещений не только в октаэдрической, но и в тетраэдрической сетках.

Таким образом, в зависимости от величины и локализации изоморфизма в структурах глинистых минералов существенно изменяются условия сочлене-

ния их тетраэдрических и октаэдрических сеток. В одном случае изоморфизм приводит к сближению параметров сочленяющихся сеток и тем самым снижает напряжения, вызванные их взаимным приспособлением между собой, в другом – наоборот, увеличивает различия в размерах тетраэдрических и октаэдрических сеток, обуславливая дополнительные напряжения при их сочленении. Разумеется, что при этом угол разворота тетраэдров может значительно изменяться тем больше, чем больше различия в размерах сочленяющихся сеток и стремится к нулю при близких значениях  $b_t$  и  $b_o$ .

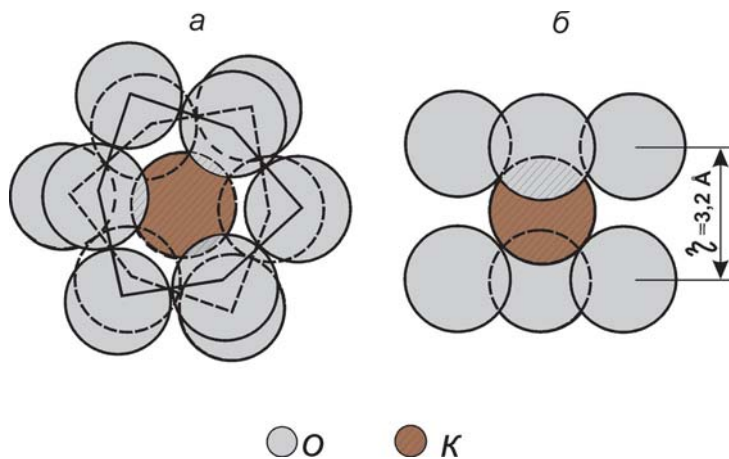
Действительно, как показывают экспериментальные данные и расчеты (Radoslovich, 1962; Weaver, 1968), для монтмориллонитов с малой величиной изоморфных замещений в тетраэдрах и значительным октаэдрическим зарядом характерен небольшой угол разворота тетраэдров ( $0-1.5^\circ$ ). По мере снижения величины октаэдрического заряда угол разворота тетраэдров в структуре монтмориллонита возрастает до  $6.5^\circ$ , а при одновременном снижении октаэдрического и увеличении тетраэдрического зарядов угол разворота достигает  $10^\circ$ . При величине тетраэдрического заряда более  $0.5-0.6$  на  $1/2$  ячейки, как это имеет место у гидрослюдов, несоответствие размеров тетраэдрических и октаэдрических сеток сильно возрастает, что обуславливает значительные углы разворота тетраэдров ( $12-13.5^\circ$ ). У железистых гидрослюдов угол разворота тетраэдров составляет  $9-11^\circ$ , а у глауконитов –  $8-10^\circ$ . Дальнейшее увеличение тетраэдрического заряда ( $> 0.6-0.7$ ) у таких минералов, как мусковит, сопровождается одновременным ростом изоморфных замещений в октаэдрах, что позволяет поддерживать определенное различие в размерах тетраэдрических и октаэдрических сеток и их сочленение при углах разворота тетраэдров, равных  $13-13.5^\circ$ .

### **2.9.5. Изменение размера элементарных ячеек и межслоевого расстояния**

Избыточный заряд слоя, возникающий у слоистых силикатов при нестехиометрических изоморфных замещениях, нейтрализуется катионами-компенсаторами. Последние располагаются на внешних гранях и в межслоевых промежутках кристаллов, примыкая к кислородным ячейкам тетраэдрических сеток. Благодаря бидитригональному мотиву кислородного окружения, образующегося при наложении дитригональных кислородных ячеек двух соседних пакетов (рис. 2.44), катионы-компенсаторы находятся в октаэдрической координации, образуя по три ионных связи нормальной длины ( $2.81 \text{ \AA}$  – для мусковита) с каждой из кислородных поверхностей. Связь катиона с остальными атомами кислородных ячеек значительно слабее и имеет длину  $3.39-3.51 \text{ \AA}$ , т.е. превышающую размеры ионных радиусов. Ионы-компенсаторы находятся в центре бидитригональной ячейки чуть выше поверхности кислородов, предотвращая, таким образом, непосредственное примыкание двух кислородных поверхностей (см. рис. 2.44, б). При этом в зависимости от угла разворота тетраэдров и размера катиона глубина погружения последнего в кислородную ячейку будет меняться, вызывая тем самым изменение межслоевого расстояния в структуре.

Е.Радослович и К.Норриш (Radoslovich, Norrish, 1962), анализируя структурные параметры слюдов, отметили важную роль межслоевого катиона как фактора, способного не только компенсировать заряд, но и влиять на размеры эле-





**Рис. 2.44.** Октаэдрическая координация межслоевого катиона  $K^+$  в бидитригональной ячейке слюды, образованной кислородными поверхностями смежных слоев. Сечение:  $a$  – по и  $b$  – вкрест плоскости  $001$ .

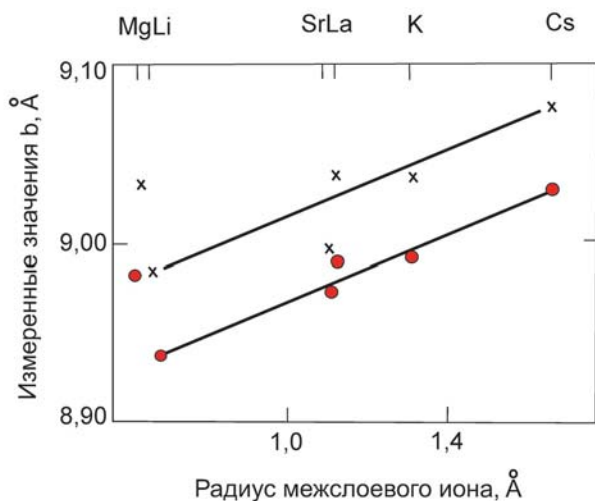
ментарной ячейки структуры. Ими установлено, что в диоктаэдрических слюдах из-за большого разворота тетраэдров размеры кислородной ячейки меньше размера катиона  $K^+$ . Занимая октаэдрическую координацию, катион  $K^+$  в таких слюдах выполняет работу по уменьшению разворота тетраэдров и растяжению октаэдрического слоя, что сопровождается увеличением размера ячейки по оси  $b$ . Наличие мелких межслоевых катионов (например,  $Na^+$  в структуре парагонита), наоборот, вызывает увеличение разворота тетраэдров и уменьшение величины  $b$  элементарной ячейки.

В дальнейшем факт изменения параметров элементарной ячейки структуры слоистых силикатов в зависимости от состава межслоевых катионов был подтвержден рядом авторов. Так, А.Барнс и И.Уайт (Burns, White, 1963) обнаружили, что при выщелачивании катиона  $K^+$  из структуры мусковита значение  $b$  уменьшается. Р.Леонард и С.Уиид (Leonard, Weed, 1967) при работе с различными катионными формами дегидратированного вермикулита установили четкую зависимость между ионным радиусом межслоевого катиона и параметром элементарной ячейки: с увеличением радиуса катиона-компенсатора размер ячейки возрастает за счет уменьшения угла разворота тетраэдров (рис. 2.45).

Важный показатель, отражающий влияние межслоевых катионов на структуру минералов, – расстояние  $r$  от центра дитригональной петли оснований тетраэдров до ближайших атомов кислорода. Как было установлено (Дриц, 1971), величина  $r$  зависит от соотношения между размерами параметра  $b_s$  структуры, найденного экспериментально, и значением  $b_t$  тетраэдрического слоя этой структуры, согласно следующей зависимости:

$$r = \frac{1}{6} [\sqrt{3b_s^2} - (b_t^2 - b_s^2)^{1/2}]. \quad (2.39)$$

Из приведенного уравнения видно, что значение  $r$  уменьшается с увеличением разности  $(b_t - b_s)$  и, наоборот, возрастает с уменьшением этой разности.



**Рис. 2.45.** Зависимость размера элементарной ячейки двух вермикулитов по оси  $b$  от ионного радиуса межслоевого катиона (Leonard, Weed, 1967).

Другая структурная характеристика, зависящая от природы катиона-компенсатора, – *размер межслоевого пространства* ( $\eta$ ) – расстояние между кислородными плоскостями соседних слоев. Исследованиями Е.Радословича и К.Норриша (Radoslovich, Norrish, 1962) найдена зависимость  $\eta$  от длины связи катион–кислород ( $R_{k-o}$ ) и расстояния  $r$ , определяемого из предыдущей формулы:

$$\eta = 2(R_{k-o}^2 - r^2)^{0,5}. \quad (2.40)$$

Рентгеновские исследования показывают, что в диоктаэдрических минералах величина межслоевого промежутка определяется в основном природой катиона-компенсатора (в первую очередь его размерами). В триоктаэдрических минералах эта зависимость носит более сложный характер. Подобное явление В.А.Дриц (1971) объясняет взаимодействием межслоевых катионов с ОН-группами октаэдрических сеток. В диоктаэдрических минералах связь Н $\leftrightarrow$ О в ОН группах направлена под некоторым углом к плоскости  $001$ , за счет чего взаимодействие межслоевых катионов с ОН-группами очень незначительно и практически не сказывается на величине  $\eta$ . В триоктаэдрических минералах связь в ОН-группах ориентирована вдоль оси  $c$ , и, таким образом, создаются условия для взаимного отталкивания межслоевых катионов и водородов гидроксильных групп октаэдрических сеток. Этим можно объяснить тот факт, что в триоктаэдрических минералах расстояние  $\eta$  больше, чем в диоктаэдрических, несмотря на то, что угол разворота тетраэдров у них относительно мал, а значение  $r$  велико.

### 2.9.6. Неупорядоченность в наложении тетраэдрических и октаэдрических сеток внутри слоев и смежных слоев друг относительно друга

Возможность различного сочетания тетраэдрических и октаэдрических сеток внутри слоя и смежных слоев относительно друг друга обусловлена следующими факторами:

а) симметричным расположением атомов на поверхности прилегающих сеток и слоев, допускающим несколько способов их взаимного наложения, мало различающихся энергетически;

б) невысокой энергией взаимодействия соседних слоев по плоскостям спайности.

Наиболее широко развиты и хорошо изучены различные варианты наложения сеток и слоев в структурах каолинитовых минералов, для которых свойственно разнообразие политипных модификаций. Как показывают структурные исследования (Brindley, Robinson, 1946; Robertson, Brindley, Mackenzie, 1954; Newnham, 1961; Звягин, 1962, 1964, 1966; Куковский, 1966), октаэдрическая сетка в структуре минералов типа 1:1 может иметь две взаимно противоположные ориентировки, для каждой из которых возможно примыкание тетраэдрической сетки тремя различными способами. Таким образом, возможны шесть разновидностей взаимного смещения сеток внутри одного слоя типа 1:1, которые ротационно идентичны и могут переходить один в другой при вращении сеток друг относительно друга из положения совмещенной плоскости симметрии на углы, кратные  $60^\circ$ . Вращение сеток приводит к их взаимному смещению по осям  $a$  и  $b$  на отрезки, равные  $a/3$  и  $b/3$ .

Взаимное наложение смежных слоев в структуре каолинитовых минералов контролируется дальними водородными связями между гидроксильными октаэдрической сетки одного слоя и атомами кислорода оснований тетраэдров смежного слоя. Образование таких связей возможно всякий раз при относительном смещении двух соседних слоев в направлении осей  $a$  и  $b$ .

Не разбирая все варианты возможных смещений в структурах каолинитовых минералов и связанные с ними политипные модификации, отметим только, что они могут носить упорядоченный и неупорядоченный характер. В первом случае смещения имеют определенный порядок, что делает структуру однородной и в кристаллографическом отношении совершенной. Однако у многих реальных структур периодичность смещения слоев нарушена (Звягин, 1964). Это находит свое выражение, во-первых, в нарушении строгой периодичности структуры по оси  $c$ , а во-вторых – в нарушении знака смещений слоев по оси  $b$  из-за чередования положительных смещений с отрицательными. Наличие неупорядоченных смещений приводит к нарушению однородности и степени совершенства структуры, обуславливая переход ее из триклинной (у совершенных каолинитов) в псевдомоноклинную (у несовершенных каолинитов).

Смещение слоев каолинита в плоскости  $ab$  приводит к возмущению водородных связей внутри структуры. Наиболее чувствительной к возмущениям оказывается полоса поглощения с частотой колебаний  $3620\text{ см}^{-1}$ , обусловленная гидроксильными группами ОН, находящимися внутри октаэдрической сетки, а также спектры с частотами  $3695$ ,  $3675$  и  $3660\text{ см}^{-1}$ , связанные с колебаниями гидроксильных групп, расположенных на поверхности октаэдрических сеток и образующих водородные связи с прилегающей кремнекислородной сеткой. Соотношение интенсивностей полос  $3620$  и  $3695\text{ см}^{-1}$  ( $R = D_{3620}/D_{3695}$ , где  $D$  – оптическая плотность в максимумах полос поглощения) рассматривается в качестве эмпирического критерия степени совершенства структуры каолинита.

Следует отметить, что в настоящее время существует точка зрения, согласно которой основные несовершенства в кристаллической структуре каолинита вдоль оси  $c$  обусловлены вхождением молекул воды в межслоевое пространство

тво и их размещением в углублении колец оснований тетраэдров. С этим связано появление в ИК спектрах полос поглощения с максимумами в области 3470–3490 см<sup>-1</sup>, тогда как молекулы воды, адсорбированные на внешней поверхности кристалла, имеют характерный максимум в области 3420 см<sup>-1</sup> (Пластинина, Куковский, 1979). Внедрение молекул воды в дитригональные кольца кислородной поверхности усиливает напряжения в решетке и изменяет энергию межслоевых взаимодействий, что приводит к снижению степени совершенства структуры.

Для глинистых минералов типа 2:1, в частности для слюды и гидрослюды, различные вариации в наложении слоев менее характерны, поскольку сочленение их идет таким образом, что смежные Si–O сетки соседних слоев совпадают в проекции на плоскость *ab*. Такое энергетически невыгодное расположение сеток с кратчайшим расстоянием между катионами кремния двух смежных слоев обуславливается наличием катионов-компенсаторов, октаэдрическая координация которых в межслоевом пространстве требует точного наложения кислородной ячейки одного слоя на кислородную ячейку другого. В связи с тем, что межслоевые катионы препятствуют относительным смещениям слоев, возможность образования политипных модификаций у трехслойных глинистых минералов намного ниже по сравнению с двухслойными структурами (Дриц, Звягин, Соболева, 1974).

Из-за высокой дисперсности и низкой структурной упорядоченности информацию о наложении 2:1 слоев в структуре смектитов можно изучить только на основе анализа дифрактограмм, полученных от порошковых препаратов. По степени упорядоченности пространственного расположения слоев выделяются два основных типа структур смектитов с турбостратической и полубеспорядочной структурами (Дриц, Коссовская, 1990).

Смектиты с турбостратической структурой характеризуются полностью неупорядоченным наложением слоев, отличающихся друг от друга как взаимными поворотами вокруг нормали к ним на произвольные углы (ориентационные дефекты упаковки), так и смещением в плоскости *ab*. Степень турбостратичности может меняться в широких пределах и зависит от кристаллохимических особенностей, степени гидратации, состава межслоевых катионов. Дифракционная картина таких смектитов содержит только базальные рефлексы *00l* и полосы двумерной дифракции. Неупорядоченные развороты последовательных слоев хорошо проявляются на микродифракционной картине, визуальное изучение которых позволяет делать выводы о природе дефектов упаковки, (Дриц, Коссовская, 1990).

Смектиты с полубеспорядочной структурой дают сравнительно острые рефлексы *hkl* с  $k = 3n$ , что свидетельствует о некоторой пространственной упорядоченности слоев. Нарушения в наложении слоев связаны главным образом с их смещением вдоль оси *b* на отрезки, кратные  $b/3$ , или с поворотами на углы, кратные  $n 60^\circ$  (Дриц, Коссовская, 1990). Степень упорядоченности в значительной мере определяется величиной отрицательного заряда тетраэдрических сеток, а также типом обменных катионов; истинные монтмориллониты с любыми катионами не обладают структурами с трехмерной упорядоченностью (Рентгенография..., 1983). Только структуры некоторых смектитов имеют достаточно упорядоченное расположение слоев в пространстве, что фиксируется появлением на дифракционных картинах пространственных рефлексов *hkl* (Brindley, 1988).

Хлориты с трехмерно-упорядоченной структурой в природных условиях встречаются крайне редко. Как правило, эти минералы имеют полубеспорядочные структуры, с дефектами упаковки, обусловленными неупорядоченными смещениями бруситоподобных слоев на отрезки, равные  $\pm b/3$  вдоль оси  $b$ . Наличие таких дефектов не нарушает водородные связи между смежными слоями, но отражения  $hkl$  с  $k \neq 3n$  на дифрактограммах порошковых образцов «исчезают». Поэтому для выявления политипных модификаций хлоритов используются положение и интенсивность рефлексов  $h0l$  (Дриц, Коссовская, 1990).

### **2.9.7. Обобщенные показатели несовершенства кристаллических структур глинистых минералов**

Рассмотренные выше несовершенства кристаллических структур глинистых минералов можно разделить на три группы (Дриц и др., 1993):

а) дефекты, связанные со структурой и химическим составом индивидуальных слоев и межслоев (различные способы изоморфных замещений, состав и распределение изоморфных катионов, возможные вариации анионного каркаса и т.п.);

б) дефекты, связанные с чередованием в кристаллах слоев разного состава и строения, приводящие к образованию смешанослойных структур;

в) дефекты, нарушающие периодичность в наложении однотипных слоев за счет трансляционных и ротационных дефектов упаковки.

Единственным способом, позволяющим выявить наличие дефектов разного типа и оценить вклад каждого из них в формирование реальных структур глинистых минералов, является расчет дифракционных кривых для моделей, которые при прочих равных условиях различаются каким-либо одним структурным параметром. Это позволяет оценить влияние каждого дефекта на распределение интенсивности, положение и профиль дифракционных максимумов. Алгоритмы расчетов и математический аппарат для оценки такого влияния, включая типы дефектов, их концентрацию и способы распределения, приведены в работе В.А.Дрица, М.Ю.Каменева и Б.А.Сахарова (1993).

Однако для практических целей такой способ не перспективен, поскольку для его реализации необходимо найти интегральные характеристики несовершенства кристаллических структур, которые бы коррелировались с показателями физико-химической активности минералов. Целесообразней выявить такие структурные особенности, которые с одной стороны, отражали бы несовершенства структур глинистых минералов и их специфические свойства, а с другой – определялись бы с помощью доступных и широко применяющихся методов, таких, как рентгеновская дифрактометрия, электронная микроскопия, инфракрасная спектроскопия. Очевидно, что эти особенности должны быть специфическими для отдельных групп глинистых минералов.

### *Каолиниты*

Особенности реальной структуры каолинита проявляются при анализе дифракционных картин небазальных отражений. Установлено (Plancon, Tchoubar, 1977) принципиальное отличие конфигурации рефлексов  $hkl$  для случаев, когда  $k$  кратно 3 ( $k=3n$ ) или не кратно 3 ( $k \neq 3n$ ). Если первые почти не зависят от



искажений структуры, интерпретируемых как дефект упаковки, то вторые быстро вырождаются в широкие асимметричные полосы двумерной дифракции (рефлексы типа  $hk$ ).

На этой основе разработан метод оценки степени кристалличности каолинитов. Интегрально разупорядоченность структуры каолинитов количественно оценивается показателем, получившим название «индекс кристалличности Хинкли» (Hincley, 1963), который рассчитывается как отношение суммы высот рефлексов  $110$  и  $1\bar{1}0$  к амплитуде превышения рефлекса  $110$  над общим фоном дифрактограммы (рис. 2.46):

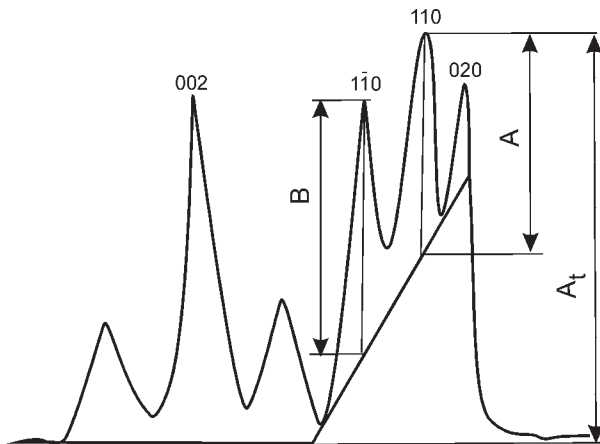
$$Ch = (A + B)/A_t \quad (2.41)$$

С ухудшением кристалличности разрешение триплета  $020$ ,  $1\bar{1}0$ ,  $110$  будет уменьшаться. При наибольшей разупорядоченности триплет вырождается в полосу двумерной дифракции  $hk$ , а значение  $Ch$  стремится к нулю.

Индекс Хинкли достаточно чувствительный показатель, но для его определения требуются особая тщательность при подготовке препарата к съемке и полная идентичность условий проведения съемки. Кроме того, с физической точки зрения нельзя объяснить зависимость изменения  $Ch$  от наличия структурных эффектов, обусловленных совершенно различными механизмами. Это не дает оснований для получения высокой корреляции  $Ch$  с показателями физико-механических свойств минералов.

К недостаткам индекса Хинкли можно отнести и то, что он слабо реагирует на дисперсность минералов группы каолинита – один из основных факторов, определяющих их физико-химическую активность. Выше отмечалось, что дисперсность каолинитов во многом контролируется структурными несовершенствами в наложении слоев, а также наличием структурных дефектов в плоскости  $ab$ . А отражения  $hkl$  слабо зависят от этих дефектов структуры и поэтому показывают близкую по величине кристалличность для частиц различных размеров.

Другой весьма информативной характеристикой структурных несовершенств минералов группы каолинита является размер области когерентного



**Рис. 2.46.** Выбор амплитуд рефлексов на рентгеновской дифрактограмме для нахождения кристалличности по Д.Хинкли (Hincley, 1963).

рассеяния (ОКР) рентгеновских лучей. Под ОКР принято считать объем кристалла, в пределах которого отсутствуют дефекты структуры в плоскости слоев и по оси  $c$ , связанные с наложением слоев и существованием дислокаций. ОКР не следует отождествлять с размером кристаллов. В одном кристалле может существовать значительное количество ОКР в виде слегка разориентированных мозаичных блоков, разделенных дефектами упаковки или дислокациями, прерывающими сплошность слоя в плоскости  $ab$  и рассеивающие рентгеновские лучи независимо друг от друга. Повышение дефектности кристалла приводит к уменьшению размера ОКР, что отражается на дифракционной картине. Следствием уменьшения размеров ОКР являются уширение рефлексов, асимметрия их профилей и смещение экстремумов (Дриц и др., 1993).

Исходя из условий брэгговской дифракции, при толщине кристалла или бездефектного блока  $L=Nd$  (где  $N$  – количество элементарных ячеек в отражающем положении,  $d$  – межплоскостное расстояние) размытие дифракционного пика будет тем больше, чем меньше значение  $L$ . Ширина пика, измеренная в радианах шкалы угла  $2\theta$ , может быть найдена по формуле Шеррера (Рентгенография..., 1983):

$$B = \lambda / L \cdot \cos \theta, \quad (2.42)$$

где  $B$  – ширина дифракционного пика на половине его высоты,  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения,  $\theta$  – угол дифракции.

Экспериментальное измерение величины  $B$  позволяет находить толщину кристалла  $L$  в Å:

$$L = M_c \cdot d_{001}, \quad (2.43)$$

$$M_c \cdot d_{001} = \lambda / (\cos \theta \cdot \beta), \quad (2.44)$$

где  $\beta$  – истинное уширение рефлекса в радианах,  $M_c$  – количество элементарных слоев в области когерентного рассеяния по оси  $c$ .

Значение  $\beta$  определяется как  $\beta = (B^2 - b_s^2)^{1/2}$ , где  $B$  – ширина рефлекса на половине его высоты,  $b_s$  – инструментальное уширение линии, определяемое как полуширина отражения эталона с «бесконечно большим» размером ОКР.

Следствием малых значений  $L$  является увеличение кажущегося межплоскостного расстояния. Для каолинита увеличение  $d_{001}$  начинается в кристаллах, имеющих в направлении нормали к базальным плоскостям 22 и менее элементарных слоев. Вначале это увеличение незначительное, однако уже при  $M_c=15$   $d_{001}=7.20$  Å (против реального 7.16 Å); для кристаллов, имеющих  $M_c=10$ ,  $d_{001}$  должно быть 7.26 Å (Дриц, Сахаров, 1976).

Величина  $\beta$  для каолинита, необходимая для расчета  $M_c$ , может быть определена по «рабочим» дифрактограммам ориентированных препаратов глинистой фракции. Как показывает опыт, для этой цели предпочтительнее использовать отражение 002 минерала. Даже если в составе фракции присутствует хлорит (отражение 004 хлорита находится близко от отражения 002 каолинита), то и в этом случае выделение профиля линии 002 каолинита не представляет больших трудностей.

Таким образом, по уширению дифракционных линий с различными индексами  $00l$  и  $hkl$  в принципе можно определить плотность дефектов структуры каолинита, как в плоскости слоя, так и в направлении нормали к базальным плоскостям, т.е. в упорядоченности наложения слоев.

Дислокации и случайные нарушения в плоскости слоя отражают условия роста кристаллов. Плотность дефектов такого рода находится в прямой зависимости от толщины кристалла (высота бездефектной субупаковки элементарных слоев). По значению  $M_c$  можно получить вполне определенное представление об общей дефектности структуры. Поэтому размер ОКР в направлении оси  $c$  (или  $M_c$ ) – более информативный показатель для практических выводов о физико-химической активности каолинитов, чем индекс Хинкли.

С целью проверки информативности рассматриваемых выше показателей – индекса Хинкли ( $Ch$ ) и размера областей когерентного рассеяния (ОКР или  $M_c$ ), В.Г. Шлыкковым (Шлыкков, 2006) были детально изучены образцы каолинитов с различной степенью кристалличности и физико-химической активности. Для исследований было взято пять каолинитов различного генезиса, степень дефектности которых повышалась при переходе от первого образца к пятому:

обр. 1 – первичный каолинит из юрской коры выветривания кислых магматических пород (Присяновское месторождение, Украина);

обр. 2 и 4 – современный каолинит из гидротермально измененных туфов и туфобрекчий среднего и кислого состава (Камчатка, Россия);

обр. 3 – каолинит из неогеновой коры выветривания магматитов кислого состава, частично переотложенный (Пологское месторождение, Украина);

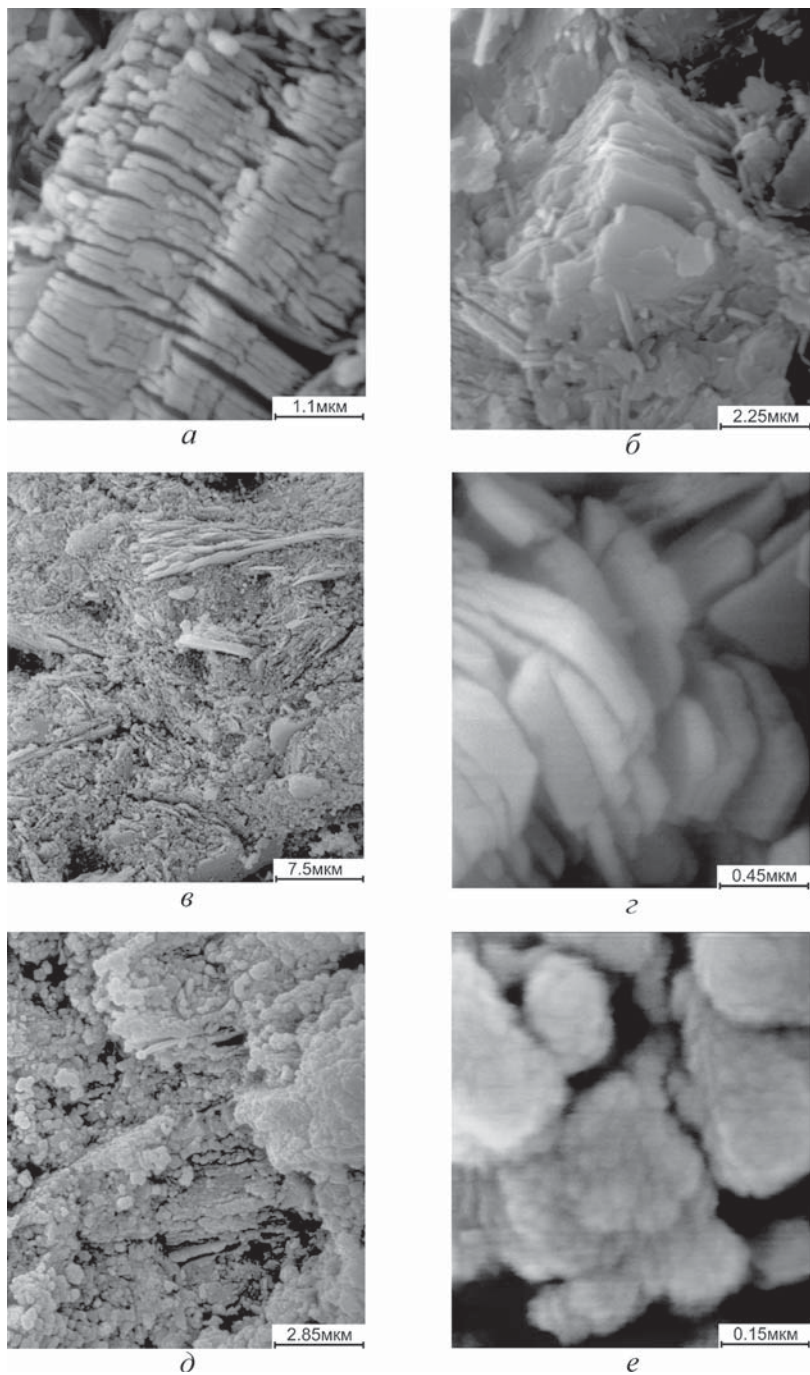
обр. 5 – каолинит из коры выветривания олигоценых базальтовых туфов (Нижняя Силезия, Польша).

Сравнение РЭМ снимков исследованных каолинитов показало, что четко ограненные по «каолинитовому типу» частицы встречаются в образцах 1 и 2 (рис. 2.47, *а, з*). При этом в обр. 1 кристаллиты более однородные по размеру, чем в обр. 2. В обр. 3 (рис. 2.47, *б*) неоднородность частиц по размеру значительная: наряду с крупными достаточно хорошо ограненными частицами содержится довольно много мелких (менее 0.2–0.3 мкм) частиц различной формы. Морфология частиц обр. 4 и 5 (рис. 2.47, *в, д, е*) ничем не напоминает типичный для кристаллитов каолинитов габитус, преобладают частицы изометричной формы разной толщины с неровными контурами.

Из полученных структурных данных (рис. 2.48 и табл. 2.16) следует, что структура просяновского каолинита – наиболее совершенная (обр.1). Высокие значения  $Ch$ , большие размеры ОКР (около 400 Å в направлении, перпендикулярном слоям, и не менее 235 Å в плоскости слоя), хорошее разрешение рефлексов общего порядка с  $k \neq 3n$ , которые чутко реагируют на любые дефекты упаковки слоев, небольшая угловая ширина рефлексов с  $k=3n$  – все это признаки относительно высокого совершенства структуры.

У гидротермального каолинита с Камчатки (обр.2) средний размер микрокристаллов самый большой из исследованных образцов. Морфология частиц также наиболее совершенная. Однако низкое значение индекса Хинкли  $Ch$  свидетельствует о значительном отклонении реальной структуры этого каолинита от идеализированной модели. На дифрактограмме минерала (рис. 2.48, *з*) рефлексы с  $k=3n$  четкие, резко очерченные, что практически говорит об отсутствии смещений типа произвольных трансляций слоев, их строгом периоде повторяемости. Вместе с тем по сравнению с обр.1 заметно уменьшение интенсивности и уширение отражений с  $k \neq 3n$ .

Пологский каолинит (обр. 3), как уже отмечалось, характеризуется значительной полидисперсностью частиц. Домены явно первичного происхождения



**Рис. 2.47.** РЭМ-изображения исследованных каолинитов: *a* – обр. 1; *б* – обр. 3; *в* – обр. 4; *г* – обр. 2; *д*, *e* – обр. 5 (описание образцов в тексте).

Таблица 2.16

## Структурные характеристики и показатели свойств исследованных каолинитов (Шлыков, 2006)

№ обр.	Параметры элементарных ячеек						Ch	$M_c$	ОКР в пл. $ab$ , L, Å	Wg, %	ЕКО мг-экв/100 г
	$a$	$b$	$c$	$A$	$\beta$	$\gamma$					
	ангстремы			градусы							
1	5.14	8.94	7.41	91.8	105	89.9	1.23	53	>235	0.7	2.7
2	5.15	8.945	7.41	91.7	105	89.9	0.63	57	280	0.6	2.0
3	5.15	8.94	7.42	91.8	104	89.9	0.59	39	≈200	1.2	5.1
4	5.15	8.92	7.44	≈90	105	-	<0.15	14	<115	5.1	24.4
5	5.16	8.95	7.43	≈90	105	-	<0.2	11	<115	5.7	32.1

Примечание: Ch – индекс кристалличности Хинкли,  $M_c$  – число элементарных слоев, образующих бездефектный блок в направлении оси  $c$ , ОКР – размер области когерентного рассеяния в плоскости  $ab$ , Wg – гигроскопическая влажность, ЕКО – емкость катионного обмена.

состоят из частиц размером около 2 мкм с типичной для каолинита морфологией. В составе образца также очень много частиц с размерами, меньшими почти на порядок. Определенный для этого образца Ch=0.59 указывает на невысокое совершенство структуры каолинита. На дифрактограмме обр. 3 хорошо разрешены рефлексы с  $k \neq 3n$ ; но ширина этих рефлексов больше, чем у обр. 1, и они заметно слабее по интенсивности. Из этого можно заключить, что в общем уменьшении совершенства структуры пологского каолинита определенную роль играют дефекты типа произвольных трансляций соседних слоев (блоков). Логично предположить, что основной вклад в отклонение «средней» реальной структуры от идеализированной модели вносят наиболее мелкие частички, которые, вероятнее всего, приобрели дефекты указанного типа в результате перерождения.

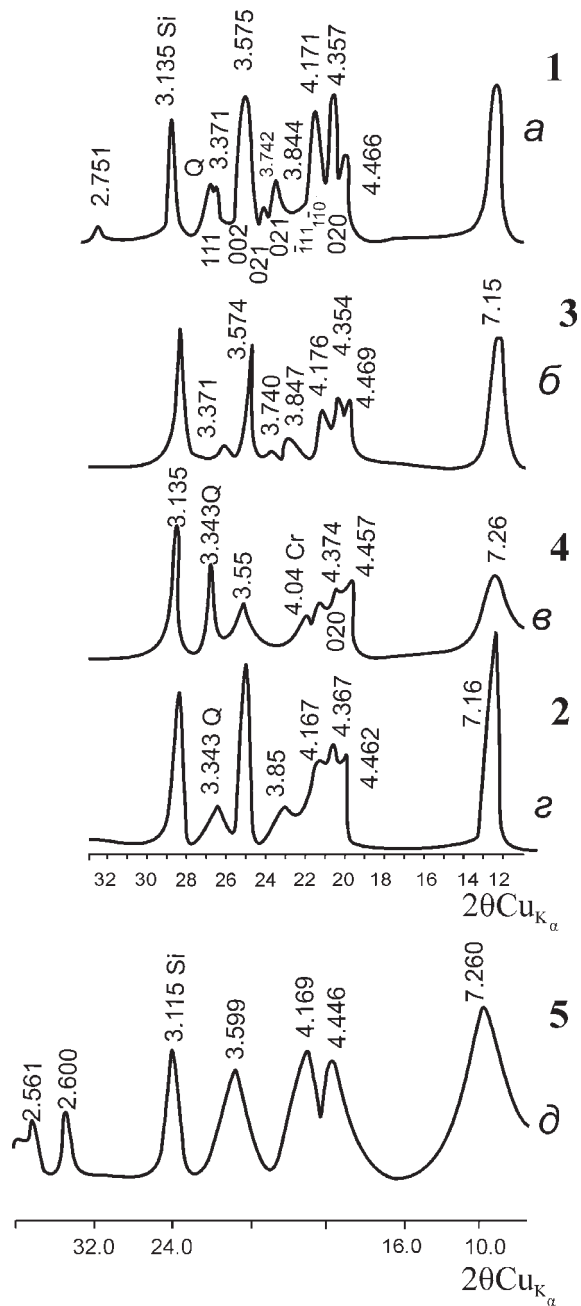
Структуры каолинитов обр. 3 и 5 по данным всех анализов весьма несовершенные. По рентгенограммам каолинитов невозможно даже приблизительно оценить вклад какого-либо вида дефектов упаковки слоев в нарушение структурной упорядоченности каолинитов.

По результатам валового химического анализа фракций <2 мкм рассчитывались структурные формулы каолинитов, которые выглядят следующим образом:

обр. 1 –  $(K_{0.02} Na_{0.02} Ca_{0.01})(Al_{3.93} Fe^{3+}_{0.03} Fe^{2+}_{0.01} Mg_{0.03})(Si_{3.95} Ti_{0.05})O_{10}(OH)_8$ ;  
 обр. 2 –  $(K_{0.01} Na_{0.02})(Al_{3.94} Fe^{3+}_{0.02} Fe^{2+}_{0.01} Mg_{0.03})(Si_{3.81} Ti_{0.19})O_{10}(OH)_8 \times 0.03H_2O$ ;  
 обр. 3 –  $(K_{0.04} Na_{0.04} Ca_{0.01})(Al_{3.80} Fe^{3+}_{0.10} Fe^{2+}_{0.01} Mg_{0.09})(Si_{3.95} Ti_{0.05})O_{10}(OH)_8$ ;  
 обр. 4 –  $(K_{0.04} Na_{0.06})(Al_{3.67} Fe^{3+}_{0.19} Fe^{2+}_{0.03} Mg_{0.1})(Si_{3.93} Ti_{0.07})O_{10}(OH)_8 \times 1.83H_2O$ ;  
 обр. 5 –  $(Na_{0.04} Ca_{0.07})(Al_{3.54} Fe^{3+}_{0.29} Fe^{2+}_{0.06} Mg_{0.11})(Si_{3.94} Ti_{0.06})O_{10}(OH)_8 \times 1.7H_2O$ .

Замещения катионов в структурах всех каолинитов в основном изовалентные, следствием чего является небольшое количество обменных катионов. Важно отметить относительно высокое содержание  $H_2O$  – 2.9 и 2.7% в обр. 4 и 5 соответственно, против 0.1–0.3% в остальных образцах, что свидетельствует





**Рис. 2.48.** Диффрактограммы порошковых образцов исследованных каолинов (фракция <2 мкм): *а* – обр. 1; *б* – обр. 3; *в* – обр. 4; *г* – обр. 2; *д* – обр. 5 (описание образцов в тексте) (Шлыков, 2006). Числа над максимумами – межплоскостные расстояния (Å), под максимумами – индексы  $hkl$ ; Si – линии внутреннего эталона; Q – кварц; Cr – кристобалит. На спектре *а* указаны высоты аналитических линий для вычисления индекса Хинкли (Ch). Диффрактограмма обр. 5 (*д*) записана на другом пишущем устройстве, поэтому приведена отдельно.

о наличии в этих каолинитах повышенного содержания внутрикристаллической воды. Наличие молекул воды в межслоевом пространстве, как известно, – один из важнейших факторов дефектности по оси  $c$ .

Приведенные выше данные показывают, что несовершенства кристаллических структур минералов группы каолинита могут достаточно хорошо идентифицироваться с помощью обобщенных показателей: индекса Хинкли и размера области когерентного рассеяния ( $M_c$ ). Оба показателя находятся по данным рентгеновской дифрактометрии. Наличие таких показателей создает предпосылки для поиска корреляционных зависимостей между характеристиками степени кристалличности (совершенства структуры) каолинитов и их физико-химическими свойствами.

### *Гидрослюды*

К характерным особенностям тонкодисперсных диоктаэдрических *слюдистых минералов* относится тот факт, что в их структурах не все межслоевые позиции заняты катионами  $K^+$ . Наряду с калием, там могут находиться молекулы  $H_2O$ , что является одной из причин дефектности структуры и повышенной гидратированности этих минералов (Слонимская и др., 1978). Важным фактором нарушения структуры гидрослюд можно считать и так называемые азимутальные (ротационные) и трансляционные дефекты упаковки слоев по оси  $c$ , а также смешанослойность, т.е. наличие набухающих слоев, существенно влияющих на размеры ОКР и дифракционную картину.

Как показывают многочисленные экспериментальные исследования (Дриц, Коссовская, 1991; Шлыков, 2000, 2006; Шлыков, Самарин, 1993) наиболее «чувствительный» параметр к перечисленным выше дефектам структур дисперсных слюдистых минералов – ширина базальных рефлексов. Ширина 10-ангстремного рефлекса на половине его высоты положена в основу определения «индекса кристалличности» гидрослюд. По фамилии автора, впервые предложившего эту методику, он получил название *индекс Кюблера* и выполняет ту же функцию, что и показатель  $M_c$  для каолинитов.

Увеличение неоднородностей субупаковок в направлении нормали к базальным плоскостям приводит к уширению линий базальных отражений; чем больше таких неоднородностей (наличие межслоев разного типа, нарушение порядка в наложении 2:1 слоев, уменьшение среднего количества элементарных слоев в микроблоках, случайные дислокации), тем больше будет ширина базальных рефлексов. По существу индекс Кюблера (полуширина рефлекса –  $B_1$ ) отражает «ультрадисперсность» слюдистых минералов, хотя морфологически частицы могут быть и относительно крупными.

Если слюдистый минерал не содержит разбухающих межслоев, то индекс Кюблера будет отражать размер областей когерентного рассеяния в направлении, перпендикулярном базальным плоскостям кристаллов, т.е. толщину бездефектных блоков, в которых элементарные слои строго параллельны друг другу. Если же слюдистый минерал содержит разбухающие межслои, то их количество и распределение также будут влиять на ширину рефлекса; последняя при прочих равных условиях должна возрастать с увеличением количества смектитовых межслоев. Поэтому рост содержания разбухающих межслоев в структуре слюдистых минералов диагностически отражается не только в увеличении значений  $\Delta d_{001}$  (разни-

ца в межплоскостном расстоянии до и после обработки образцов органическими жидкостями), но и в уширении базального рефлекса первого порядка.

Следует отметить, что наличие разбухающих слоев в структуре гидрослюдов вносит существенный вклад в физико-химическую активность этих минералов. И хотя смешанослойность отражается на интегральной величине индекса Кюблера, количество разбухающих слоев можно считать самостоятельным показателем дефектности структур гидрослюдов, который следует оценивать отдельно (наряду с индексом Кюблера).

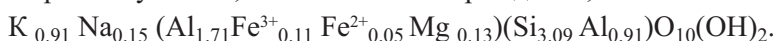
Определение количества разбухающих межслоевых промежутков в слюдистых минералах производится по изменению их межплоскостного расстояния (см. раздел 2.3.1, табл. 2.9) Установлено, что гидрослюды характеризуются значениями  $\Delta d_{001}$  от 0 до 1.0 Å. (Омельяненко и др., 1982).

С учетом сказанного рассмотрим конкретные примеры взаимосвязи индекса Кюблера и количества набухающих слоев с дефектностью реальных структур гидрослюдов. Так же как для каолинитов с этой целью В.Г.Шлыкков (2006) изучил девять образцов тонкодисперсных диоктаэдрических слюдистых минералов, различающихся по структурным характеристикам.

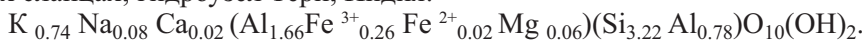
Обр. 1 – Fe-гидрослюда (гидрослюда глауконитового состава), выделенная путем отмучивания из «глауконитового песка» четвертичных отложений Черного моря:



Обр. 2 – мусковит; Витимское месторождение, Россия:



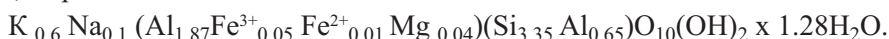
Обр. 3 – иллит – трещинный заполнитель (глинка трения) в кристаллических сланцах; гидроузел Тери, Индия:



Обр. 4 – Al-Fe-гидрослюда – продукт гидротермально измененных вулканитов; Черкасское месторождение, Украина:



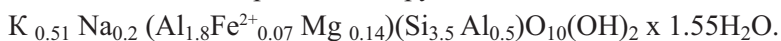
Обр. 5 – Al-гидрослюда (гидрослюда иллитового состава) – продукт гидротермально измененных вулканитов кислого состава; Береговское месторождение, Украина:



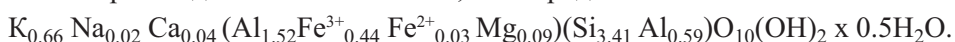
Обр. 6 – Al-гидрослюда – по генезису аналогична обр.8; Квасова Поляна, Украина:



Обр. 7 – Al-гидрослюда – продукт гидротермального изменения пирокластике; Асканское месторождение, Грузия:



Обр. 8 – Al-Fe гидрослюда с незначительной примесью хлорита из четвертичных озерно-ледниковых отложений; Новгородская обл.:



Обр. 9 – иллит (гидрослюда) – гидротермально измененные четвертичные андезито-базальты, о. Парамушир:



Политипы слюд, иллита и гидрослюды определялись по характерным отражениям  $hkl$  на порошковых дифрактограммах. По этим же дифрактограммам определялись и параметры элементарных ячеек:  $b = 6 d_{060}$ ;  $a = b/\sqrt{3}$  (Рентгенография основных типов..., 1983). Заряд 2:1 слоев ( $E_{\text{общ}}$ ) и его распределение по тетраэдрическим ( $E_T$ ) и октаэдрическим сеткам ( $E_O$ ), вычислен по приведенным структурным формулам минералов. Полуширина базальных рефлексов первого порядка  $B_1$  (индекс Кюблера) измерялась в градусах угла  $2\theta$  на дифрактограммах ориентированных препаратов в воздушно-сухом состоянии. Средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР) в направлении, перпендикулярном базальным плоскостям (или, что равноценно, среднее количество элементарных слоев  $M_c$  в бездефектных блоках) определялся по ширине второго базального рефлекса:  $M_c \cdot d_{002} = 0.91 \lambda / (2 \cos \Theta \beta_2)$ , где  $d_{002}$  – межплоскостное расстояние отражения второго порядка, Å;  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения, Å;  $\Theta$  – угол дифракции под максимумом отражения второго порядка, рад.;  $\beta_2$  – истинное уширение рефлекса, рад. Значение  $\beta_2$  определялось как  $\beta_2 = (B_2^2 - b_s^2)^{0.5}$ , где  $B_2$  – измеренная ширина второго базального рефлекса на половине его высоты;  $b_s$  – инструментальное уширение линии, определяемое как полуширина отражения эталона с «бесконечно большим» размером ОКР.

Полученные данные (табл. 2.17) свидетельствуют о том, что параметры  $M_c$  и  $W_{\text{разб}}$  взаимосвязаны между собой: с увеличением числа  $W_{\text{разб}}$  возрастает величина  $\beta_1$  и уменьшается  $M_c$ . Следовательно, рассмотренные структурные параметры могут приниматься в качестве обобщенных характеристик дефектности структур тонкодисперсных слюд, с которыми должна коррелироваться их физико-химическая активность.

### *Смектиты и смешанослойные*

Смектиты характеризуются наименьшей упорядоченностью структур среди всех глинистых минералов. С этим связана их высокая дисперсность и физико-химическая активность. Степень упорядоченности смектитов в значительной мере определяется величиной отрицательного заряда тетраэдрических сеток, а также типом обменных катионов. Истинные монтмориллониты с любыми катионами не дают структур с трехмерной упорядоченностью (Рентгенография..., 1983).

При использовании рентгеновской дифрактометрии в качестве основного метода идентификации минералов группы смектитов возникает проблема: по дифрактограммам чрезвычайно сложно отличить мономинеральные смектиты от смешанослойных минералов типа иллит-монтмориллонит с небольшим содержанием иллитовых слоев. Поэтому часто на практике к смектитам относят не только мономинеральные, но и смешанослойные иллит-монтмориллонитовые образования. Наличие в таких комплексах пакетов иллитового типа снижает общую физико-химическую активность смектитов. Это приводит к тому, что среди природных образований, относящихся к минералам смектитовой группы, наблюдаются значительные вариации показателей физико-химической активности. Так, например, емкость их катионного обмена (ЕКО) может варьировать от 80 до 150 мг·экв/100 г. Поэтому разрешение указанной проблемы заключается в установлении показателей, характеризующих структурные особенности не только мономинеральных

Таблица 2.17  
Структурная характеристика и показатели свойств исследованных слюдястых минералов (Шлыков, 2006)

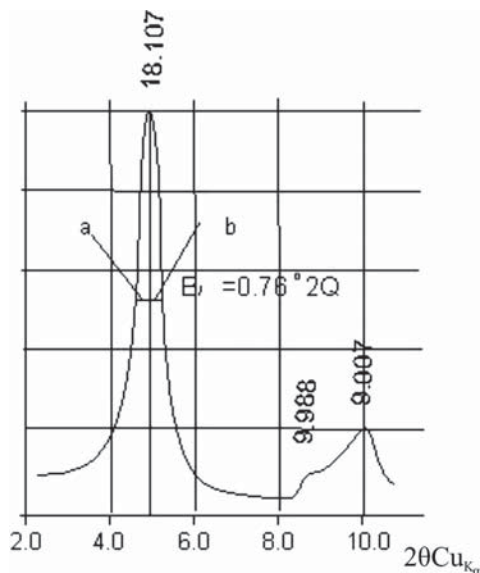
№ обр.	Характер заполнения октаэдрических сеток	Параметры элементарных ячеек,		Структурный заряд на формульную единицу			Политип	$\Delta d_{001}$ , Å	$W_{разб}$ , %	$V_f$ , град.2 $\theta$	$M_c$	$W_{г'}$ , %	ЕКО мг-экв/100 г
		<i>a</i>	<i>b</i>	$E_T$	$E_0$	$E_{общ}$							
1	Д и а к т а э д р и ч е с к е	5.25	9.09	-0.40	-0.30	-0.70	1Md	0.62	13	1.65	7	2.6	36.5
2		5.19	9.00	-0.91	-0.18	-1.09	2M <sub>1</sub>	0	0	0.20	60	0.3	16.0
3		5.21	9.02	-0.78	-0.08	-0.86	2M <sub>1</sub> >1M	0.06	3	0.30	37	0.4	11.8
4		5.23	9.94	-0.54	-0.18	-0.72	1M, 1Md	-	2-4	0.74	11	1.7	23.0
5		5.20	9.01	-0.65	-0.05	-0.70	1M	0.53	10	1.10	9	1.5	26.0
6		5.21	9.02	-0.56	-0.13	-0.69	1M	0.53	10	0.75	11	1.2	22.8
7		5.19	9.00	-0.50	-0.21	-0.71	1Md	0.75	16	1.40	6	2.0	33.0
8		5.22	9.03	-0.59	-0.14	-0.73	1M>2M <sub>1</sub>	0.28	5	0.52	20	0.9	21.2
9		5.20	9.01	-0.48	-0.32	-0.80	1M	0.16	20	0.63	22	1.3	16.4

Примечание:  $\Delta d_{001}$  – изменение межплоскостного расстояния до и после обработки органическими жидкостями;  $W_{разб}$  – количество разбухающих межслоев,  $V_f$  – полуширина базального рефлекса (индекс Кюблера);  $M_c$  – количество элементарных слоев в бездефектных блоках,  $W_{г'}$  – гигроскопическая влажность, ЕКО – емкость катионного обмена.



сметитов, но и смешанослойных минералов типа иллит-монтмориллонит с различным содержанием иллитовых и монтмориллонитовых слоев.

С этих позиций наибольший интерес представляет изучение асимметрии рефлекса первого базального отражения смектитов и смешанослойных. Известно, что у мономинеральных смектитов (особенно гидротермального происхождения) первый базальный рефлекс имеет узкий и симметричный профиль (рис. 2.49), поскольку он формируется путем наложения спектров от однородных по оси *c* кристаллов. Для смешанослойных с преобладанием разбухающих межслоев профиль первого базального отражения существенно изменяется. Для него характерна асимметрия 18-ангстремного рефлекса, которая заключается в том, что малоугловая



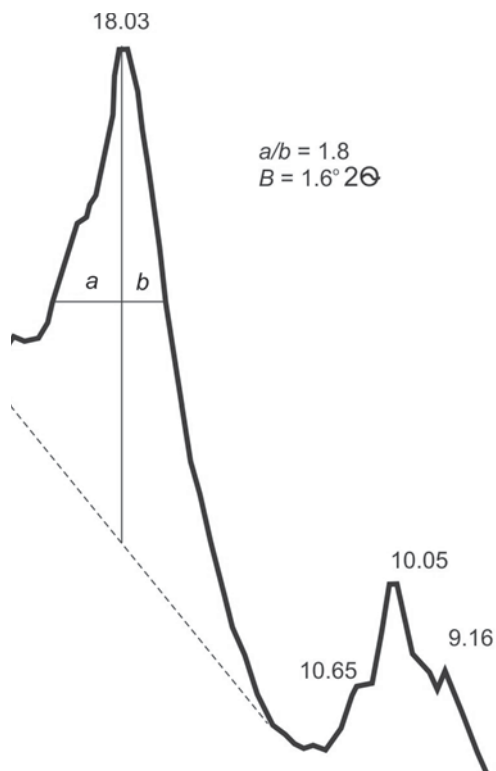
**Рис. 2.49.** Фрагмент дифрактограммы ориентированного насыщенного глицерином препарата сапонита.

ветвь рефлекса короткая и пологая, а ветвь, падающая в сторону больших углов, более крутая и длинная (рис. 2.50) (Шлыков, Талипова, Самарин, 1993).

Важно, что положение максимума рефлекса изменяется незначительно, несмотря на вариации соотношения слоев иллитового и монтмориллонитового типа ( $W_{и} : W_{м}$ ). Так на дифрактограммах образцов, насыщенных глицерином, первый базальный рефлекс при  $W_{м} = 0.8-0.9$  составляет 17.8–17.9 Å, а при  $W_{м} = 0.4-0.55$  он равен 18.1–18.6 Å (Дриц, Сахаров, 1976; Шлыков, 1991; Шлыков, Талипова, Самарин, 1993).

Установление количественного соотношения слоев разного типа в смешанослойных минералах по диагностическим отражениям на дифрактограммах не вызывает больших затруднений в том случае, если это соотношение одинаковое в объеме всего образца, т.е. при относительно однородном строении кристаллов. Чем неоднороднее состав смешанослойных образований, тем шире и асимметричнее их «суммарный» основной базальный рефлекс на дифрактограмме. Это является одним из «визуальных» отличий смешанослойных образований иллит-монтмориллонитового типа от мономинеральных смектитов. На рис. 2.51 в качестве примера приведены фрагменты дифрактограмм насыщенных глицерином препаратов фракции <2 мкм глинистого минерала выделенного из лесса (г. Волгодонск) и «чистого» монтмориллонита (Крымский кил). И хотя оба взятых минерала называются монтмориллонитами, существенные различия в их структуре не вызывают сомнений. В отличие от «чистого» монтмориллонита разбухающий глинистый минерал лёсса – смешанослойный иллит-монтмориллонитового состава, в котором имеются блоки, содержащие 10, 50 и 75% иллитовых пакетов (Шлыков, 2006).

Из приведенных примеров ясен характер изменения профиля первого базального отражения смешанослойных образований с  $W_{м} \geq W_{и}$ : чем больше структур-

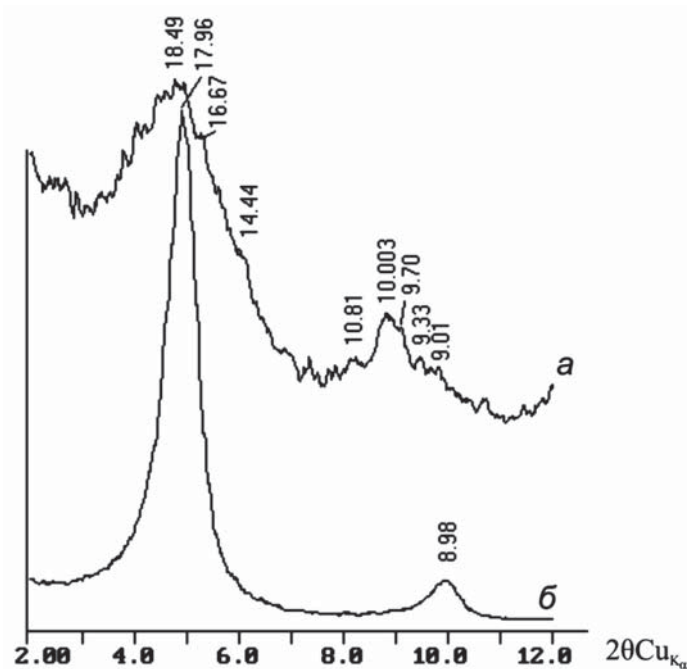


**Рис. 2.50.** Фрагмент дифрактограммы насыщенного глицерином ориентированного препарата смешанослойного иллит-монтмориллонита ( $W_{и}: W_{м}=0.3:0.7$ );  $B/2$  – ширина базального отражения первого порядка на половине высоты (градусы  $2\theta$ );  $a/b$  – асимметрия профиля этого отражения (Шлыков, 2006).

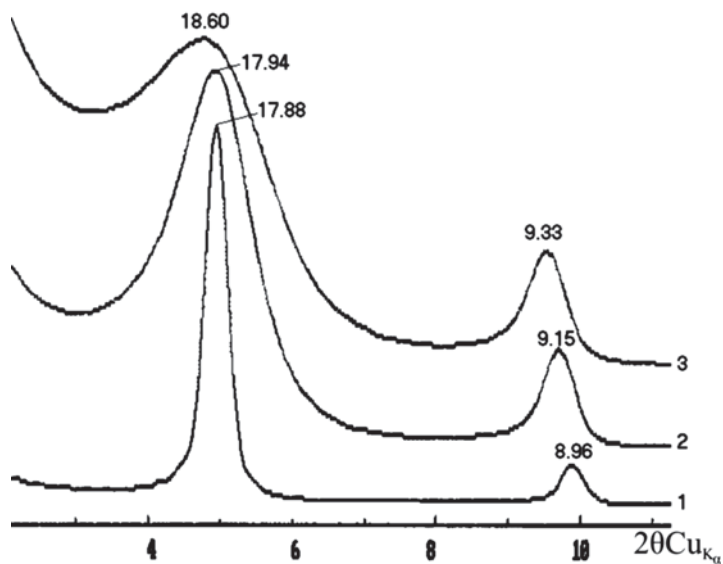
ная неоднородность кристаллитов в направлении нормали к базальным плоскостям, их гетерогенность, т.е. чем больше в их составе иллитовых слоев, тем асимметричнее и шире должно быть базальное отражение первого порядка. И наоборот, с увеличением содержания пакетов монтмориллонитового типа профиль первого базального отражения становится более симметричным и узким, что наблюдается как на рентгенограммах природных образцов, так и при моделировании смешанослойных минералов. На рис. 2.52 представлены фрагменты рассчитанных дифрактограмм смешанослойной фазы иллит-монтмориллонитового состава с беспорядочно переслаивающимися пакетами разного типа. Отчетливо видно, что по мере увеличения доли монтмориллонитовых пакетов в составе смешанослойных уменьшаются ширина и асимметрия первого базального отражения. При  $W_{и}: W_{м}=0.49:0.51$   $B/2$  составляет  $2^\circ 2\theta$ ; при  $W_{и}: W_{м}=0.2:0.8$   $B/2=0.9^\circ$ , а для «чистого» смектита ( $W_{и}: W_{м}=0.01:0.99$ )  $B/2 = 0.4^\circ$ .

### Хлориты

К структурным особенностям подавляющего большинства хлоритов следует отнести, в первую очередь, наличие дефектов упаковки, связанных со случайными смещениями бруситовых (бруситоподобных) сеток на величину  $b/3$  вдоль оси  $b$ , т.е. структура даже мало затронутых выветриванием хлоритов в основном полубеспорядочная. Этот вывод следует из того, что на порошковых дифрактограммах хлоритов отсутствуют рефлексы  $hkl$  с  $k \neq 3n$  (Диц, Коссовская, 1991). Поэтому практически всю информацию о составе и структурном состоянии хлоритов получают обычно по базальным отражениям ориентированных или порошковых препаратов. Неустойчивость хлоритов, особенно железистых или железисто-магнезиальных, – основная причина того, что в процессе выветривания разложение наиболее мелких частиц минерала обычно опережает измельчение более крупных. Видимо, поэтому в природе практически не встречаются хлориты с толщиной бездефектных блоков менее  $150 \text{ \AA}$ , т.е. менее 10–11 элементарных слоев, что соответствует уширению линии  $002$  примерно до  $1 \cdot 10^{-3}$  рад. При



**Рис. 2.51.** Фрагменты дифрактограмм насыщенных глицерином ориентированных препаратов (фракция < 2 мкм) смешанослойных минералов, выделенных из: *a* – лесса и *б* – монтмориллонита (Шлыков, 2006).



**Рис. 2.52.** Рассчитанные дифрактограммы смешанослойных образований с беспорядочным переслаиванием иллитовых ( $W_{и}$ ) и монтмориллонитовых ( $W_{м}$ ) слоев: 1 –  $W_{и}: W_{м} = 0.01:0.99$ ; 2 –  $W_{и}: W_{м} = 0.3:0.7$ ; 3 –  $W_{и}: W_{м} = 0.49:0.51$  (Шлыков, 2006).

механическом растирании магнезиального хлорита в течение 20 часов содержание окристаллизованного минерала уменьшается с 97 до 3%, но даже после такого интенсивного измельчения размер ОКР оставшегося хлорита в направлении нормали к оси  $c$  составил 140 Å. При этом значение  $d_{002}$  увеличивается с 7.07 до 7.13 Å и значительно возрастает отношение  $I_{\text{макс}}/I_{\text{фона}}$ . Одновременно значение ЕКО модифицированного хлорита возрастает с 8 до 21 мг-экв/100 г. Сказанное дает основание считать, что на физико-химическую активность хлоритов существенное влияние оказывает дисперсность их частиц, показателем которой может быть ширина профилей базальных отражений.

### **2.9.8. Влияние несовершенства структур глинистых минералов на их физико-химическую активность**

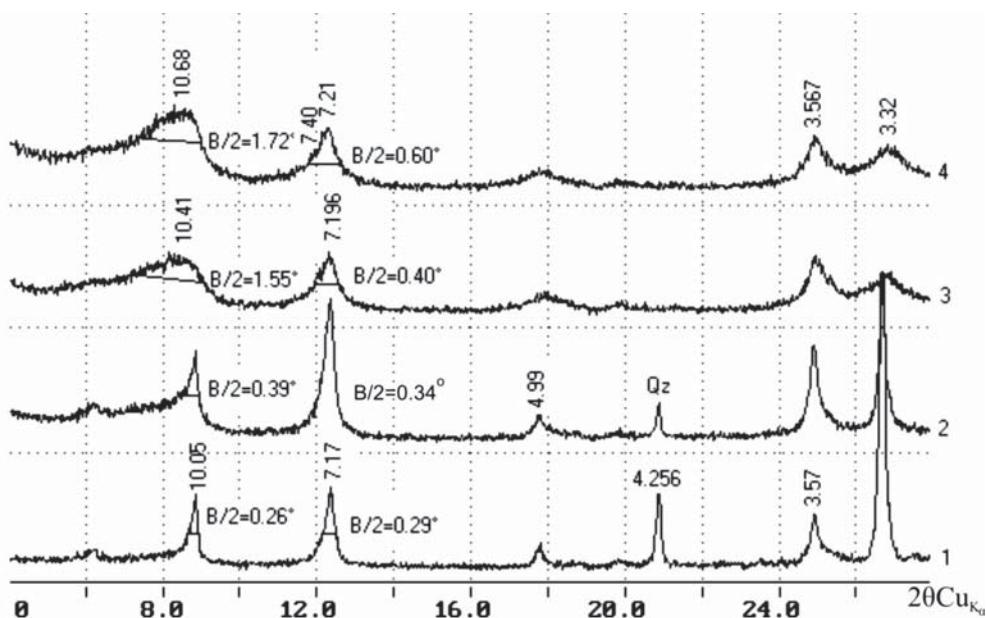
#### *Взаимосвязь дисперсности с несовершенством структур*

Физико-химическая активность глинистых минералов определяется двумя основными факторами: типом и степенью несовершенства (дефектностью) кристаллической структуры, с которыми связана плотность активных центров в единице объема кристалла, а также дисперсностью кристаллитов. Для большинства глинистых минералов рост дисперсности сопровождается увеличением их удельной поверхности, а следовательно, и физико-химической активности. Исключение составляют «чистые» смектиты, активная поверхность которых определяется межслоевыми промежутками, доступными для большинства растворов органических и неорганических соединений независимо от размера кристаллов. Даже при интенсивном дезинтегрировании удельная поверхность смектитов возрастает не более чем на 15–17% за счет увеличения количества боковых сколов.

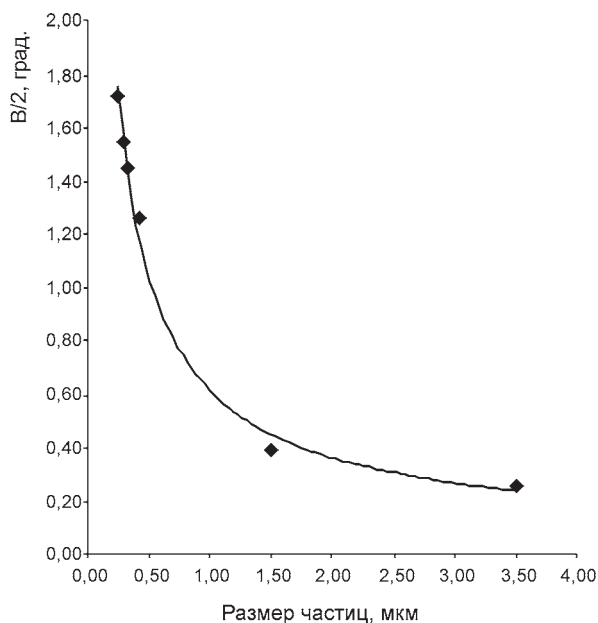
Имеется достаточно много данных, подтверждающих существование тесной связи между рассмотренными выше показателями дефектности структур и дисперсностью минералов. Это вполне естественно, если учесть, что разрушение любых минералов идет по дефектам структуры и определяется плотностью последних в единице объема кристалла. Наличие сланцеватости, включений смектитовых слоев, дислокаций, неупорядоченность в наложении слоев, величина и локализация изоморфных замещений, – все это влияет на дисперсность минералов в природных условиях.

В подтверждение сказанного В.Г. Шлыковым (2006) был поставлен специальный эксперимент по изучению полуширины базального рефлекса ( $B/2$ ) различных фракций дисперсного слюдистого минерала, выделенного из глинистой надсолевой толщи девонского возраста. Как видно из рис. 2.53 и 2.54, с увеличением дисперсности минерала закономерно возрастает и полуширина базального рефлекса, т.е. степень несовершенства кристаллов.

Аналогичные закономерности отмечаются для каолинитов, с повышением дисперсности которых наблюдается уменьшение размеров однородных блоков в кристаллах, характеризующих область когерентного рассеяния (ОКР). У смешанослойных образований с ростом дисперсности происходит смена характера чередования и количественного соотношения слоев различного типа: в составе минералов возрастает содержание разбухающих слоев, что приводит к изменению профиля (ширины и асимметрии) первого базального рефлекса (рис. 2.55).

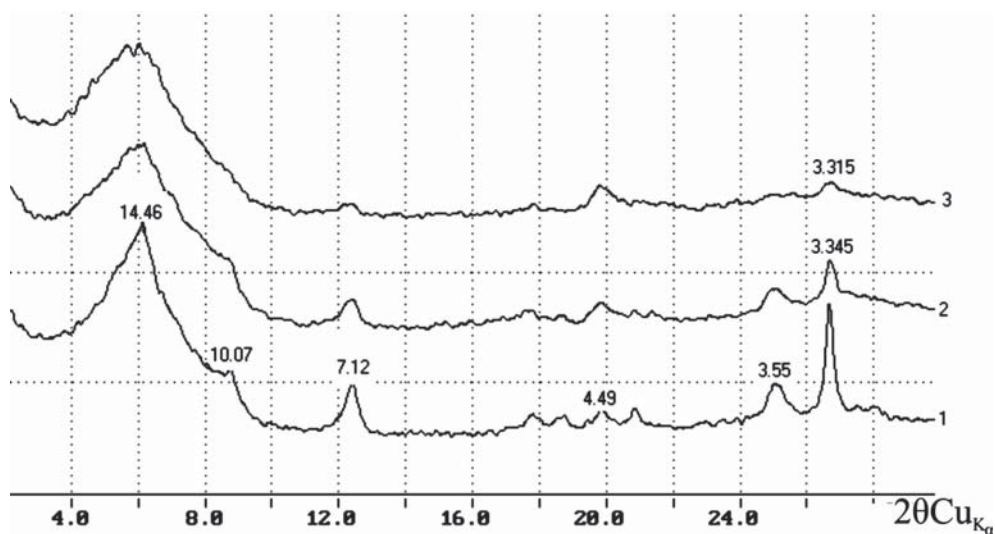


**Рис. 2.53.** Дифрактограммы ориентированных препаратов фракций гидрослюда различной размерности (Шлыков, 2006). Фракции (мкм): 1 – 5-2, 2 – 2-1, 3 – < 0.33, 4 – < 0.27;  $B/2$  – полуширина базального отражения минерала; Qz – кварц; цифры над пиками – межплоскостные расстояния, Å.



**Рис. 2.54.** Взаимосвязь полуширины базального отражения первого порядка с дисперсностью слюдястых минералов.





**Рис. 2.55.** Дифрактограммы ориентированных препаратов глинистых фракций, выделенных из суспензии лесса после отстаивания в течение: 1 – 1 сут.; 2 – 7 сут.; 3 – 22 сут. (Шлыков, 2006).

Мономинеральные смектиты – обычно продукты гидролиза или гидротермального преобразования вулканогенных пород, обладают чрезвычайно высокой дисперсностью частиц. Однако благодаря одинаковому составу и строению элементарных слоев и межслоевых промежутков, профиль их базального отражения первого порядка близок к симметричному, а ширина профиля не зависит от размера кристаллов. Для рентгеновых лучей, используемых в структурном анализе минералов, кристаллит толщиной 20 и более элементарных слоев является уже «бесконечно большим» (для смектита это 300–400 Å или 0.03–0.04 мкм). Поэтому только при переходе смектита в ультрадисперсное состояние, базальные отражения на его дифрактограмме расширяются подобно тому, как это отмечалось у других минералов.

В почвоведении, грунтоведении и механике грунтов традиционно специфические свойства глинистых минералов связывали с их дисперсностью, считая, что последняя обуславливается исключительно типом строения кристаллической решетки. Однако все попытки получить хорошую корреляцию свойств минералов с размерами их частиц не приводили к желаемым результатам. Это объясняется тем, что дисперсность минералов наряду с типом структуры определяется и ее дефектностью. Кроме того, нельзя забывать о возможном влиянии генезиса глин на размер частиц глинистых минералов. Глины элювиального происхождения могут содержать крупные минеральные отдельности, несмотря на их высокую дефектность. В то же время глины, например, осадочного происхождения при такой же дефектности структур глинистых минералов имеют более дисперсный состав, поскольку в процессе транспортировки крупные агрегаты и минеральные отдельности в них испытывали внешние механические воздействия и могли разрушаться по имевшимся дефектам на более мелкие блоки и отдельности, чем в элювиальных глинах. Поэтому высокую

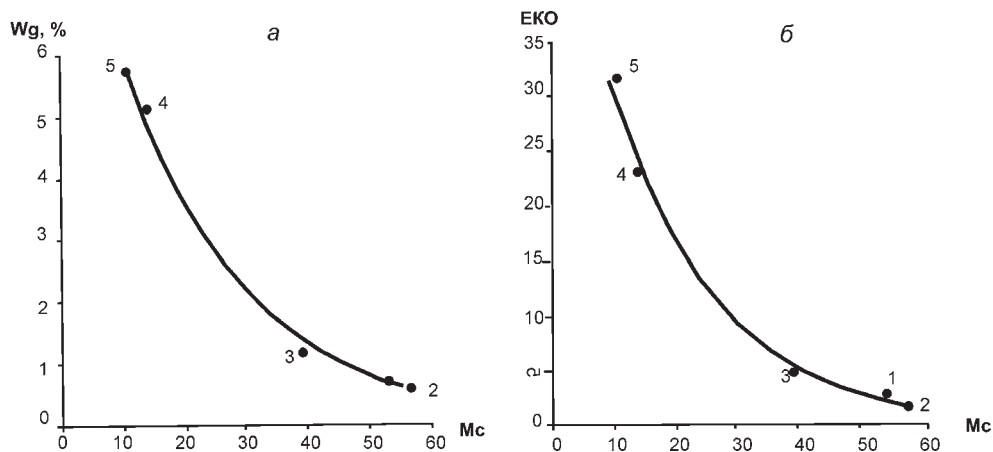
степень корреляции между показателями дефектности структуры и дисперсностью можно ожидать только среди глинистых минералов, имеющих одинаковых структурный тип и близкий генезис.

Сказанное свидетельствует о том, что дисперсность и связанная с ней удельная поверхность не могут служить надежными индикаторами физико-химической активности минералов. Это объясняется еще и тем, что поверхностные свойства минералов зависят не только от собственно площади поверхности кристаллов, но и от наличия на них активных центров, связанных, как правило, с дефектами структуры. Известно, что удельная поверхность глинистых минералов на 70–90% определяется площадью базальных поверхностей. По химической природе базальные поверхности всех глинистых минералов идентичны – сложены кислородами и гидроокислами. Поэтому различия в физико-химической активности базальных поверхностей реальных структур глинистых минералов обуславливаются исключительно их кристаллохимическими особенностями, такими, как величина и локализация изоморфных замещений, наличие обменных катионов и дислокационных ступеней и др. Эти и другие несовершенства определяют дефектность структур и находят отражение в обобщенных структурных показателях. Из этого следует, что более информативным индикатором физико-химической активности минералов должна быть не степень их дисперсности, а обобщенные показатели дефектности структур. Среди последних наиболее эффективные (информативные) – размер области когерентного рассеяния (ОКР) минералов и профиль базальных рефлексов (Шлыков, 2006).

Ниже будет рассмотрена взаимосвязь этих показателей с физико-химической активностью минералов. В качестве индикаторов последней взяты гидрофильность минералов, т.е. количество связанной воды, адсорбируемой ими в воздушно-сухом состоянии (гигроскопическая влажность  $W_g$ ), а также величина емкости катионного обмена (ЕКО). Остальные показатели физико-химической активности минералов находятся в корреляционной зависимости с выбранными.

### *Взаимосвязь физико-химической активности и дефектности*

*Каолиниты.* Достаточно однозначное представление о вероятных несовершенствах в упаковке слоев каолинита дает размер области когерентного рассеяния (ОКР) рентгеновых лучей в направлении оси  $c$ . Учитывая, что размерам ОКР в направлении оси  $c$  соответствуют «соизмеримые размеры микрокристаллов» в плоскости слоя, обусловленные наличием дислокационных стенок, можно с уверенностью утверждать что существует связь между этим показателем и количеством активных центров в единице объема минерала. Малая толщина отдельных микроблоков предполагает наличие между ними молекул воды и произвольных смещений друг относительно друга – дефекта, из-за которого резко возрастает физико-химическая активность каолинита. Учитывая влияние любых отклонений реальной структуры каолинита от идеализированной модели на размер ОКР, последний можно рекомендовать как наиболее приемлемый критерий для корреляции его со свойствами минерала. На практике удобнее пользоваться не абсолютными размерами ОКР, а количеством элементарных слоев в бездефектных блоках или субупаковках ( $M_c$ ). Сказанное подтверждается данными, представленными на рис. 2.56.



**Рис. 2.56.** Взаимосвязь *a* – гигроскопической влажности  $W_g$ , и *б* – емкости катионного обмена ЕКО каолинитов с количеством слоев в бездефектных блоках их структур: 1-5 – номера исследованных каолинитов (см. табл. 2.16).

Структурные исследования каолинитов различного генезиса параллельно с изучением их свойств позволили В.Г. Шлыкову разработать классификацию каолинитов по степени дефектности их структур и физико-химической активности (табл. 2.18). Все разновидности каолинитов по своим структурным показателям подразделяются на четыре группы: к I группе относятся минералы с наименее дефектными структурами и наименьшей физико-химической активностью. Наиболее дефектные и обладающие наибольшими поверхностными свойствами каолиниты относятся к IV группе. К этой же группе, очевидно, следует отнести природные смешанослойные образования каолинит-монтмориллонитового состава.

Из представленных данных следует, что важным классификационным параметром является значение базального отражения первого порядка. При малых значениях  $M_c$  значения межплоскостных расстояний базальных отражений первого порядка увеличиваются, что связано с особенностями рассеивания

**Таблица 2.18**

**Классификация каолинитов по степени дефектности структур и физико-химической активности (Шлыков, 2006)**

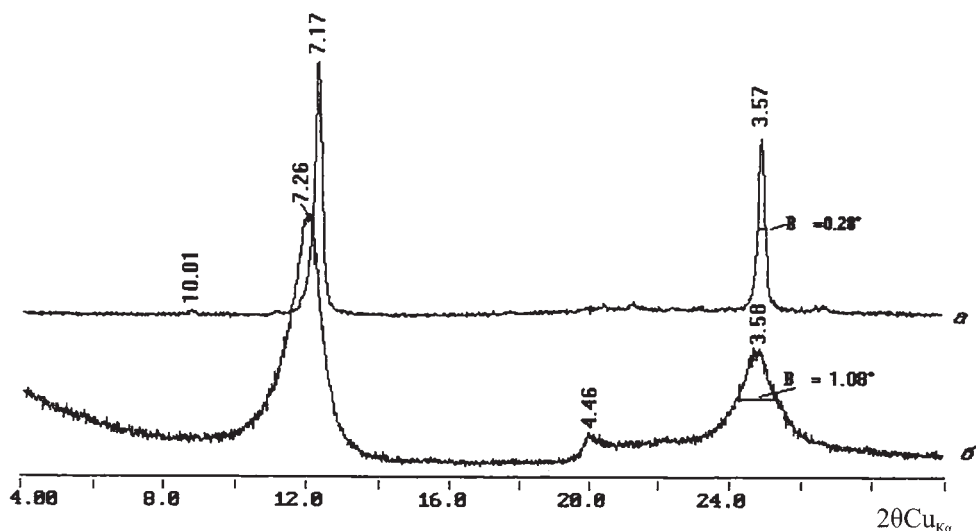
Структурные разновидности каолинитов	Кажущиеся межплоскостные расстояния, $d_{001}$ , Å	Пределы изменения, $M_c$	Гигроскопическая влажность, $W_g$ , %	ЕКО, мг-экв/100 г
I ( $K_I$ )	7.14 -7.17	>40	<1.0	2-3
II ( $K_{II}$ )	7.14 -7.17	40-25	1.0-2.2	6-11
III ( $K_{III}$ )	7.16-7.21	25-14	2.3-4.5	12-19
IV ( $K_{IV}$ )	>7.22	<14	>4.5	≥20

рентгеновых лучей тонкими кристаллами (Дриц, Сахаров, 1976). Например, для каолинитов с  $M_c \geq 25$  значение  $d_{001} = 7.15 \text{ \AA}$ ; при  $M_c = 6$   $d_{001} = 7.36 \text{ \AA}$ , а для каолинита, кристаллы которого содержат всего четыре элементарных слоя, кажущееся межплоскостное расстояние будет уже  $7.70 \text{ \AA}$ . Поэтому даже по значениям  $d_{001}$  каолинита на дифрактограммах можно приблизительно судить о физико-химической активности минерала.

При сравнительной оценке физико-химической активности различных каолинитов, учитывая зависимость величины  $M_c$  от дисперсности минералов, рентгеноструктурные исследования следует проводить для частиц менее  $1\text{--}2 \text{ мкм}$  и находить «среднее структурное состояние» минерала для этой фракции.

Несмотря на относительно небольшие абсолютные значения  $W_g$  и ЕКО, разделение каолинитов на четыре структурные разновидности имеет большое практическое значение, поскольку позволяет оценивать их физико-химическую активность по рентгеноструктурным данным, не прибегая к дополнительным анализам.

В качестве иллюстрации на рис. 2.57 приведены дифрактограммы ориентированных препаратов двух каолинитов, отличающихся по совершенству структуры. Вверху – дифрактограмма просяновского каолинита, внизу – глуховского. Записанные в одинаковом режиме съемки, спектры отличаются положением и профилями базальных отражений. Расчеты показывают, что  $M_c$  просяновского каолинита составляет не менее 60, а глуховского – всего 11. «Завышенное» значение  $d_{001}$  последнего минерала также есть следствие его высокой дисперсности. Сопоставляя полученные результаты с данными табл. 2.18, просяновский каолинит следует отнести к I структурной разновидности, а глуховский к IV. Это означает, что сорбционные свойства их отличаются как минимум в 5 раз; различия будут и в показателях других свойств. Установленные связи создают



**Рис. 2.57.** Дифрактограммы ориентированных препаратов каолинитов: *a* – первичный каолинит из кислых магматитов (Просьяновское месторождение); *б* – вторичный каолинит (Глуховское месторождение) (Шлыков, 2006).

теоретическую основу для познания закономерностей изменения свойств каолинитов, что имеет важное практическое значение для управления поведением каолинита в природных средах и технологических процессах. Кроме того, они позволяют проводить количественную оценку вклада каолинита в значения показателей ряда свойств глин.

*Гидрослоды.* Для выяснения зависимости физико-химической активности слюдястых минералов от конкретных особенностей их состава и структуры проведена обработка данных (см. табл. 2.17) и установлены коэффициенты парной корреляции между их показателями свойств и структурными характеристиками (табл. 2.19). (Шлыков, 2006).

Анализируя зависимость между физико-химическими свойствами и величиной структурного заряда слюдястых минералов, можно видеть, что относительно тесная связь проявляется между показателями свойств и величиной тетраэдрического заряда диоктаэдрических минералов:  $W_g/E_T = -0.91$ ;  $E_{КО}/E_T = -0.84$ . Это объясняется тем, что величина тетраэдрического заряда в значительной мере «контролирует» степень гидратированности межслоев – чем выше заряд, тем меньше разбухающих межслоев.

Наиболее универсальный показатель наличия и степени отклонения структуры слюдястых минералов от их идеальных моделей – уширение дифракционных линий на рентгенограмме по сравнению с аналогичными линиями эталона (бездефектной структуры). Из данных табл. 2.19 следует, что коэффициент корреляции между показателями  $W_g$  и  $E_{КО}$ , с одной стороны, и значениями  $B_1$ , с другой, очень высокие. Это же подтверждается и графиками (рис. 2.58), на которых видно, что чем значительнее отклонения реальной структуры минералов в направлении нормали к базальным плоскостям от их идеальных моделей, тем выше их физико-химическая активность. Очень важно, что обобщенный показатель дефектности слюдястых минералов – значение полуширины первого базального рефлекса ( $B_1$ ), можно определить по обычным дифрактограммам в ходе изучения минерального состава глинистых пород.

Не менее информативный показатель физико-химической активности слюдястых минералов – количество разбухающих слоев в структуре ( $W_{разб}$ ), об

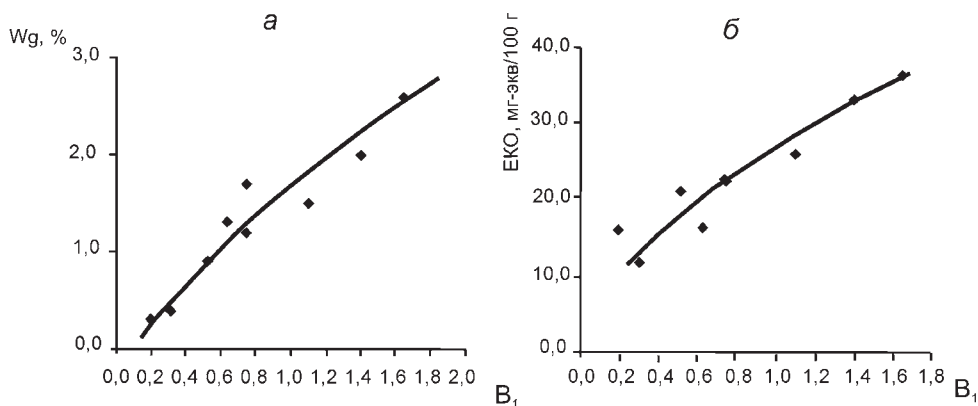
**Таблица 2.19**

**Значения коэффициента парной корреляции между показателями свойств и структурными характеристиками слюдястых минералов**

Показатель свойств	Структурные характеристики*						
	$E_T$	$E_0$	$E_{общ}$	$\Delta d_{001}$	$W_{разб}$	$B_1$	$M_c$
Гигроскопическая влажность, $W_g$ , %	- 0.91	-0.62	-0.71	0.88	0.90	0.96	-0.83
Емкость катионного обмена, $E_{КО}$ , мг-экв/100 г	-0.84	-0.66	-0.62	0.89	0.85	0.93	-0.73

\*Примечание:  $E_T$ ,  $E_0$  и  $E_{общ}$  - величина структурного заряда соответственно в тетраэдрической, октаэдрической сетках и его общая величина для слоя,  $\Delta d_{001}$  – изменение межплоскостного расстояния до и после обработки органическими жидкостями;  $W_{разб}$  – количество разбухающих межслоев,  $B_1$ , – полуширина базального рефлекса (индекс Кюблера);  $M_c$  – количество элементарных слоев в бездефектных блоках.





**Рис. 2.58.** Зависимость *а* – гигроскопической влажности  $W_g$ , и *б* – емкости катионного обмена ЕКО слюдястых минералов от полуширины базального рефлекса (индекс Кюблера).

этом свидетельствуют и высокие коэффициенты корреляции этого показателя с  $W_g$  и ЕКО (см. табл. 2.19).

На основании большого количества исследованных гидратированных слюдястых минералов различного состава, генезиса и дефектности структур В.Г. Шлыков (2006) предложил подразделение гидратированных слюдястых минералов на три группы по степени физико-химической активности. В основу подразделения взято количество гидратируемых межслоев, определяемых традиционным методом – по изменению межплоскостного расстояния  $\Delta d_{001}$  в воздушно-сухом и насыщенных глицерином состоянии (табл. 2.20).

Используя оба обобщенных показателя несовершенства структур ( $B_1$  и  $W_{разб}$ ), можно достаточно надежно прогнозировать сорбционные и другие свойства слюдястых минералов. Так, например, ЕКО, превышающую значения 30 мг-экв/100 г, имеют только гидрослюды, в то время как значения ЕКО диок-

**Таблица 2.20**

**Классификация гидрослюдястых минералов по физико-химической активности на основе показателей дефектности их структур (Шлыков, 2006)**

Структурные разновидности гидратированных слюд	$d_{001}$ , Å	$\Delta d_{001}$ , Å	$\Delta B$ , град.2θ	ЕКО, мг-экв/100 г	$W_g$ , %
Иллиты	9.97-10.20	$\leq 0.25$	$< 0.55$	$< 20$	$< 0.8$
Гидрослюды I	10.06-10.70	0.26-1.0	0.55-1.20	20-30	0.8-1.0
Гидрослюды II	10.06-10.70	0.26-1.0	обычно $> 1.20$	$> 30$	$> 1.8$

*Примечание:*  $d_{001}$  – межплоскостное расстояние первого малоуглового отражения в Å;  $\Delta d_{001}$  – разница между значениями  $d_{001}$  гидратированных слюд в воздушно-сухом и насыщенном глицерином состояниях в Å;  $\Delta B$  – уширение первого малоуглового базального рефлекса по сравнению с его эталонным значением.

таэдрических иллитов не превышают, как правило, 15–20 мг-экв/100 г. Гидрослюды I занимают в этом ряду промежуточное положение.

Следует помнить, что в иллитах и гидрослюдах осадочных пород степень разбухаемости (значения  $d_{001}$ ,  $B$ ,  $\Delta d_{001}$ ) возрастает по мере увеличения дисперсности частиц. Поэтому для сопоставления результатов необходимо анализировать фракции одинаковой размерности. Для структурной характеристики предпочтительнее использовать фракцию  $< 1$  мкм – в большинстве случаев наиболее представительную при изучении глинистых минералов.

*Смектиты и смешанослойные.* Качественной мерой дефектности структуры смектитов служит ширина базальных рефлексов, которая возрастает в результате нарушения строгой повторяемости атомных плоскостей, произвольных смещений слоев друг относительно друга, дислокаций и т.д. Однако полуширина первого базального рефлекса дает неоднозначное представление о физико-химической активности смектитов. С одной стороны, чем уже профиль этого отражения, тем однороднее структура смектита в направлении оси  $c$ , т.е. в его составе меньше иллитовых пакетов. С другой – «приближение» структуры смешанослойной фазы к структуре монтмориллонита в процессе «отрицательной трансформации» сопровождается увеличением дисперсности частиц, а это, в свою очередь, ведет к уширению профиля отражения. Поэтому более информативным структурным показателем смектитов следует считать асимметрию его базального рефлекса в насыщенном глицеринном (этиленгликолем) состоянии. Проведенные экспериментальные исследования показали, что у мономинеральных смектитов гидротермального происхождения асимметрия первого рефлекса практически отсутствует (см. рис. 2.49). Их рефлексы характеризуются небольшими величинами полуширины, свидетельствующей о хорошей раскристаллизованности минералов, независимо от размера частиц. Смектиты осадочных пород, образующиеся при трансформационном преобразовании слюдястых минералов, мономинеральные по составу или содержащие незначительное количество иллитовых межслоев (не более 10%), могут проявлять небольшую асимметрию первого базального рефлекса. При этом ширина рефлексов значительно шире, чем у мономинеральных смектитов гидротермального происхождения, что обуславливается неоднородной раскристаллизованностью кристаллитов различного размера. Такие смектиты обладают высокой физико-химической активностью ( $EKO > 85$  мг-экв/100 г), величина которой тем выше, чем уже и симметричнее базальный рефлекс насыщенного глицеринном минерала.

Для смешанослойных минералов могут использоваться оба показателя, характеризующие профиль базального рефлекса: его полуширину и асимметрию. С увеличением содержания иллитовых слоев в смешанослойном минерале типа иллит-монтмориллонит вплоть до соотношения  $W_n : W_m = 0.5 : 0.5$  наблюдается рост ширины и асимметрии рефлекса. Это обстоятельство позволяет подразделять смешанослойные по их физико-химической активности на две разновидности (табл. 2.21).

Следует еще раз подчеркнуть, что изложенное выше относится к смешанослойным с преобладанием монтмориллонитовых слоев, образование которых связано с трансформационным преобразованием слюдястого материала, в процессе которого увеличение содержания смектитовой составляющей сопровождается ростом дисперсности частиц. Смешанослойные гидротермаль-

Таблица 2.21

**Классификация диоктаэдрических смектитов и смешанослойных минералов по физико-химической активности на основе показателей дефектности структур (Шлыков, 2006)**

Вид смектитов	Структурные разновидности	Структурные характеристики			ЕКО, мг-экв/100 г
		$d_{001w/002w}$ Å (глицерин)	Асимметрия $a/b$	$W_n:W_m$	
Мономинеральные смектиты	-	8.85-9.03	1.0-1.15	0:1-0.15:0.85	>85
Смешанослойные иллит-монтмориллонит с преобладанием монтмориллонита	I	9.03-9.21	1.15-1.50	0.1:0.9-0.35:0.65	70-85
	II	9.21-9.33	>1.50	0.35:0.65-0.5:0.5	50-70

ного генезиса не проявляют зависимости содержания пакетов определенного типа от размера исследуемой фракции; состав их определяется условиями образования, но их свойства вряд ли будут отличаться от смешанослойных в осадочных породах.

Использование усредненных структурных показателей глинистых минералов, легко определяемых по «рабочим» рентгенограммам в ходе проведения анализа минерального состава грунтов, – перспективное направление исследований по установлению корреляционных связей между показателями физико-химических свойств глинистых минералов и их реальными структурами. Продолжение исследований в этом направлении позволит накопить экспериментальные данные для разработки более детальной и обоснованной классификации глинистых минералов для инженерно-геологических и технологических целей.

# Глава 3

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ С ВОДОЙ

### 3.1. Адсорбция воды

Глинистые минералы активно взаимодействуют с водой. Даже в воздушной среде они адсорбируют молекулы воды из воздуха и удерживают некоторое количество воды в физически связанном состоянии. В основе этого явления лежит адсорбция молекул воды на поверхности минералов.

Адсорбция характеризуется зависимостью количества адсорбируемого вещества от его равновесного давления в объеме при постоянной температуре. Эта зависимость выражается в виде графика, впервые полученного Лангмюром и получившего название *изотермы адсорбции*. Изучение различных адсорбентов позволило установить, что в отличие от теории Лангмюра адсорбция не ограничивается образованием молекулярного слоя адсорбируемых молекул, а приводит к формированию полимолекулярной гидратной пленки. Поэтому для большинства адсорбентов, в том числе и глинистых минералов, характерны не классические лангмюровские изотермы (рис. 3.1, *а*), а S-образные зависимости (рис. 3.1, *б*).

Общую теорию S-образных изотерм разработали С.Брунауэр, П.Эммет и Е.Теллер (сокращенно БЭТ). Ими установлено, что образование монослоя адсорбированных молекул на поверхности адсорбента соответствует участку изотермы от начала координат до точки В (см. рис. 3.1, *б*). В дальнейшем проис-

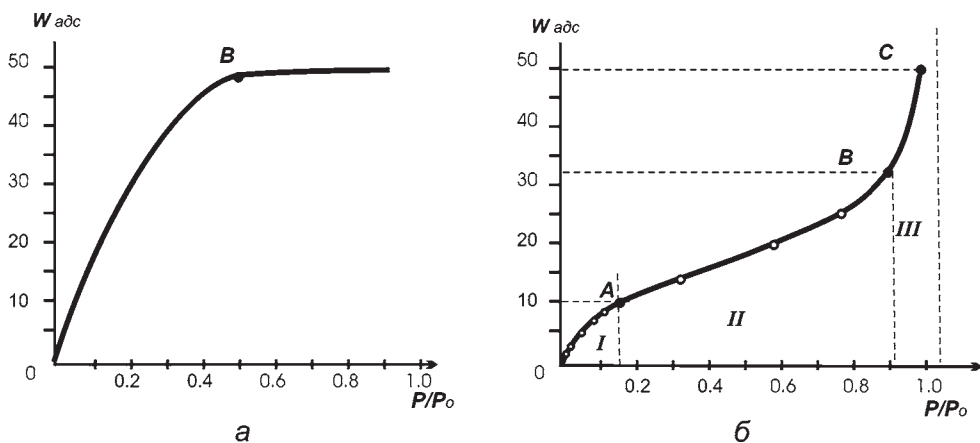


Рис. 3.1. Изотермы адсорбции: *а* – изотерма Лангмюра, *б* – S-образная изотерма.

ходит полимолекулярная адсорбция, которая может переходить в капиллярную конденсацию. Авторами БЭТ составлено уравнение для такой адсорбции:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0}, \quad (3.1)$$

где  $V$  – объем адсорбированного газа при данном давлении  $P$ ;  $P_0$  – упругость насыщенного пара;  $V_m$  – объем адсорбированного газа в монослое,  $C$  – разность между теплотой адсорбции газа в первом слое и теплотой сжижения газа:  $C = e^{\Delta\varepsilon/RT}$ , где  $\Delta\varepsilon$  – «чистая» теплота адсорбции,  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура.

Уравнение БЭТ позволяет находить величину  $V_m$  (точка В на рис. 3.1, б) и тем самым определять полную поверхность адсорбента.

Адсорбция молекул воды и образование поверхностной гидратной пленки снижают мобильность молекул воды и их свободную энергию. Поэтому адсорбция является изотермическим процессом, сопровождающимся выделением тепла. Величина тепла, выделяющегося при адсорбции воды, – важный термодинамический показатель, характеризующий энергию связи молекул воды с поверхностью.

Изучением теплоты адсорбции глинистых почв и грунтов занимался ряд исследователей, среди которых следует отметить А.В. Трофимова, П.И. Андрианова, А.В. Думанского, А.А. Роде, Ф.Д. Овчаренко, Е.М. Сергеева и многих других.

Общая величина тепла  $Q$ , выделяющегося при адсорбции, отнесенная к единице массы  $m$  вещества, получила название *интегральной теплоты адсорбции*, или *теплоты смачивания*  $Q_i = Q/m$  [Дж/г], а отнесенная к единице поверхности адсорбента  $S_o$  – *удельной теплоты адсорбции (смачивания)*  $q = Q/S_o$  [Дж/м<sup>2</sup>].

По данным Х.Ван-Ольфена (Van Olphen, 1963) удельная теплота адсорбции глинистых минералов варьирует в пределах: от 55 до 500 эрг/см<sup>2</sup>: наибольшая у каолинита – 320–500 эрг/см<sup>2</sup>, меньше у вермикулита – 160–300 эрг/см<sup>2</sup> и смектитов – 155–140 эрг/см<sup>2</sup>. Ю.И. Тарасевич и Ф.Д. Овчаренко (1975) предложили по величине  $q$  оценивать степень гидрофильности поверхности: при  $q$  больше 116 эрг/см<sup>2</sup>, поверхность считать гидрофильной, а ниже гидрофобной.

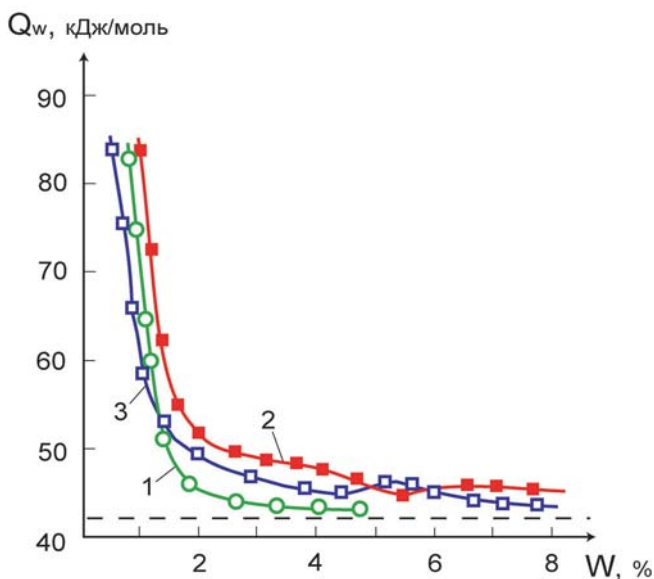
Наряду с показателями  $Q$  и  $q$  адсорбционная способность глин характеризуется величиной *дифференциальной теплоты смачивания* –  $Q_w$ , под которой понимается дифференциальное значение тепла, выделяемого при адсорбции каждой новой порции воды  $d_m$ :  $Q_w = dQ/d_m$  [Дж/моль]. По величине  $Q_w$  определяют дифференциальную энергию связи адсорбируемых молекул воды по мере наращивания толщины адсорбционной пленки. Наибольшее значение энергии связи наблюдается в начале процесса адсорбции, когда происходит непосредственное смачивание активных центров поверхности с максимальным тепловым эффектом. В конце процесса с образованием послойной пленки, адсорбция новых порций молекул воды происходит со значительно меньшей энергией (рис. 3.2).

Максимальные значения дифференциальной теплоты адсорбции для каолинита составляют 109–117 кДж/моль, а для монтмориллонита 59–88 кДж/моль (Тарасевич, Овчаренко, 1975).

### 3.1.1. Активные адсорбционные центры

Исследованием адсорбции воды на поверхности глинистых минералов занимался широкий круг отечественных и зарубежных ученых: Ф.Д. Овчаренко, Г.Б. Бо-





**Рис. 3.2.** Зависимость дифференциальной теплоты адсорбции глин от влажности: 1 – каолинит глуховецкий, 2 – гидрослюдистая (кембрийская) глина, 3 – полиминеральная глина (Королев, 1997).

кий, П.Мартин (P.Martin), П.Лоу (P.Low), Г.Спозито (G.Sposito), П.Прост (P.Prost), Ю.М. Тарасевич, Р.И. Злочевская, Е.М. Сергеев, Л.И. Кульчицкий, В.И Квливидзе, А.В. Краснушкин, К.Г. Красильников, Н.Н. Скоблинская, И.М. Райтбурд, М.В. Слонимская, Е.Г. Куковский, О.М. Мдивнишвилли, Д.Паркер (D. Parker), А.Ньюман (A.Newman), Н.Гювен (N.Guven) и др. Исходя из данных многочисленных экспериментальных исследований на поверхности глинистых минералов можно выделить следующие энергетически неэквивалентные центры адсорбции воды:

- 1) дитригональные ячейки базальных (кислородных) поверхностей,
- 2) атомы кислорода и гидроксильные группы базальных поверхностей,
- 3) катионы-компенсаторы,
- 4) ионы с несбалансированной валентностью на боковых сколах кристаллов глинистых минералов.

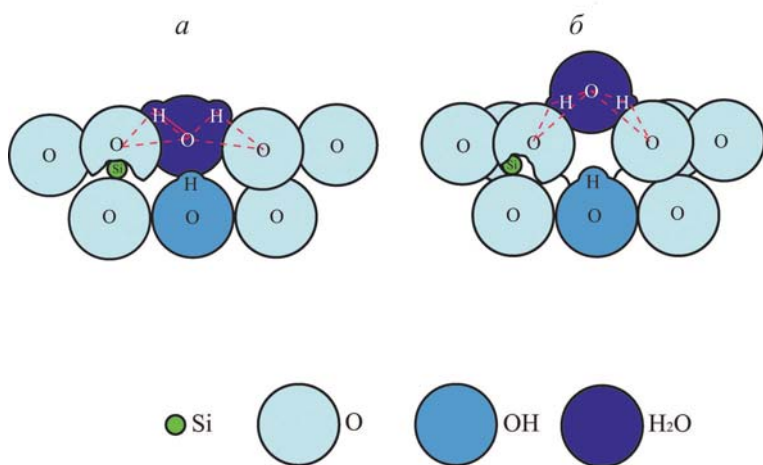
#### *Дитригональные ячейки кислородных поверхностей*

В 1961 г. Г.Б. Бокий (Бокий, 1961) высказал предположение о возможности вхождения молекул воды в дитригональные ячейки кислородных поверхностей и прочного фиксирования там. В дальнейшем эта идея была подтверждена исследованиями гидратации глинистых минералов с помощью адсорбционных методов (Martin, 1962), а также инфракрасной спектроскопии и ядерного магнитного резонанса (Тарасевич и др., 1964; Куковский, Драч, 1966; Куковский, Пластинина, Федоренко, 1969).

С помощью инфракрасной спектроскопии присутствие молекул воды в дитригональных ячейках фиксируется по спектру деформационных колебаний

в области  $1630\text{ см}^{-1}$  (Грибина, Тарасевич, 1971). Более определенная диагностика этого вида адсорбированной воды возможна по полосам в области  $3550$  и  $3280\text{ см}^{-1}$  (Куковский, 1973). Наличие двух полос объясняется, очевидно, тем, что дитригональный мотив ячейки позволяет молекулам воды образовывать два неравновесных мостика, что вызывает асимметричные валентные колебания водородных связей. При достаточно высокой степени гидратации спектры поглощения молекул воды, находящихся в дитригональных ячейках, маскируются спектрами молекул, адсорбированных на других активных центрах. Поэтому достаточно четкое выделение поглощения с частотами  $3550$  и  $3280\text{ см}^{-1}$  возможно только при небольшом заполнении поверхности минерала молекулами связанной воды.

Средний размер идеальных гексагональных ячеек кислородной поверхности глинистых минералов составляет  $2.70\text{ \AA}$ . Поэтому молекулы воды, имеющие диаметр  $2.76\text{ \AA}$ , геометрически хорошо вписываются в структуру тетраэдрической сетки и располагаются там таким образом, что кислородный атом каждой молекулы обращен внутрь слоя, а протоны образуют водородную связь с противоположными в ячейке кислородными атомами (рис. 3.3, *а*) (Куковский, 1966, 1973). При этом не исключается возможность взаимодействия кислородного атома молекул воды с протоном внутрислойного гидроокисла. В реальных структурах по мере увеличения степени разворота тетраэдров размер дитригональных ячеек уменьшается, вследствие чего молекулы воды не полностью погружены в тетраэдрическую сетку, а несколько выступают над кислородной поверхностью. Поскольку кислород молекулы воды в этом случае удален от внутрислойного гидроксила и не в состоянии образовывать с ним водородную связь, то молекула воды может быть обращена своим кислородным атомом не внутрь тетраэдрической сетки, а в обратную сторону (рис. 3.3, *б*). Благодаря этому длина связи протонов с кислородными атомами дитригональной ячейки изменяется незначительно.



**Рис. 3.3.** Расположение молекулы воды в идеальной гексагональной (*а*) и дитригональной (*б*) ячейках кислородной поверхности структурного слоя и её связь с окружающими атомами.

Центры дитригональных ячеек удалены друг от друга на расстояние около 5.1–5.2 Å, кратчайшее же расстояние между молекулами H<sub>2</sub>O в структуре воды составляет 2.6 Å. Поэтому молекулы воды дитригональных ячеек не могут образовать водородных связей между собой и создавать сплошной покров на поверхности минерала.

Интерпретация данных ЯМР (Тарасевич, Овчаренко, 1975) показывает, что молекулы воды, адсорбированные в дитригональных ячейках, принимают участие в трансляционном движении. Коэффициент их самодиффузии имеет один порядок с коэффициентом самодиффузии молекул воды, связанных координационно с обменными катионами. Очевидно, что в процессе трансляционного движения молекулы воды, адсорбированные в дитригональных ячейках, обмениваются не только между собой, но и с молекулами, составляющими координационное окружение ионов.

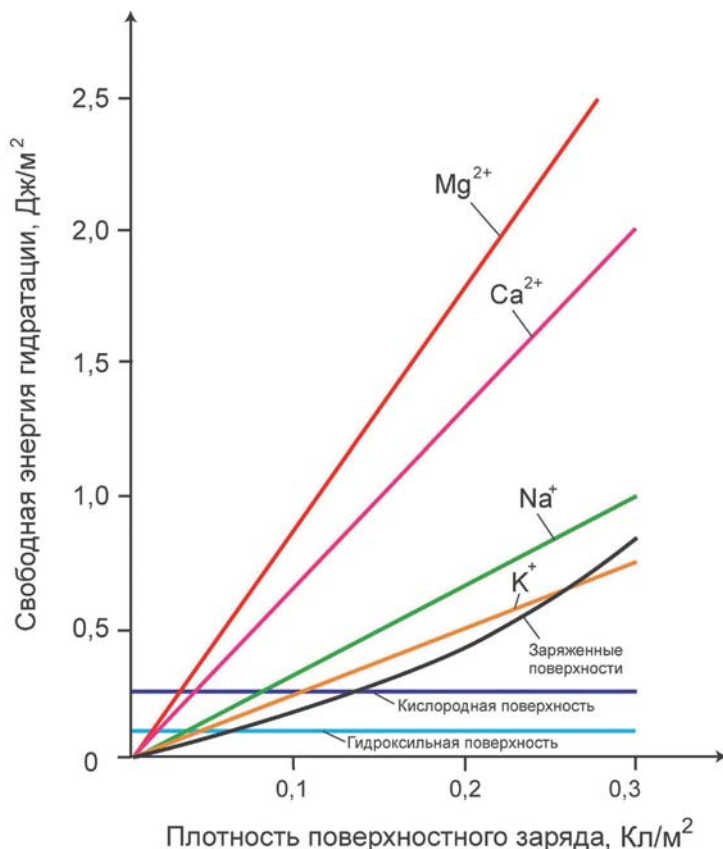
Количество молекул воды, связанных с дитригональными кислородными ячейками, зависит от особенностей кристаллохимического строения минералов. У каолинитов и пиррофиллитов из-за отсутствия изоморфных замещений все дитригональные ячейки внешних кислородных поверхностей кристаллов доступны для молекул воды. У монтмориллонитов и особенно гидрослюдов количество вакантных ячеек снижается из-за заполнения части из них катионами-компенсаторами. Соответственно уменьшается и количество адсорбированных молекул воды в кислородных ячейках.

#### *Атомы кислорода и гидроксильные группы базальных поверхностей*

Глинистые частицы имеют два типа базальных поверхностей, отличающихся по своему химическому составу: силоксановую и гидроксильную. Силоксановая поверхность состоит из базальных кислородов, принадлежащих кремнекислородным тетраэдрам и образующих псевдогексагональные или дитригональные ячейки. Гидроксильная поверхность образована ионами гидроксидов октаэдрической сетки. Частицы каолинита и других минералов со структурой 1:1 имеют структурный слой с одной силоксановой и одной гидроксильной поверхностью. У минералов со структурой 2:1 обе плоские поверхности элементарного слоя силоксановые.

Атомы кислорода и гидроксиды, слагающие базальные поверхности, следует рассматривать как активные центры, на которых происходит адсорбция молекул воды за счет водородных связей. Базальные кислороды электрически нейтральных слоев действуют как слабые электронные доноры, способные адсорбировать на себе молекулы воды и образовывать гидратные комплексы. Согласно расчетам, выполненным Г. Спозито и К. Бабкоком (Sposito, Bobcock, 1966), энергия взаимодействия молекулы воды с нейтральной гидроксильной поверхностью составляет  $1.23 \cdot 10^{-20}$  Дж, а с незаряженной кислородной поверхностями  $1.49 \cdot 10^{-20}$  Дж. Эти значения существенно ниже энергии конденсационной энтальпии ( $-\nabla H^0$ ) молекул воды, равной  $7.3 \cdot 10^{-20}$  Дж при 298°К. Следовательно, незаряженные базальные поверхности слоистых силикатов следует считать гидрофобными.

С появлением структурного заряда и его ростом энергия гидратации кислородных и гидроксильных центров возрастает. Как видно из данных Д. Паркера (Parker, 1986) (рис. 3.4), энергия взаимодействия молекул воды с атомами базаль-



**Рис. 3.4.** Энергия гидратации различных катионов-компенсаторов ( $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ) незаряженных кислородной и гидроксильной и заряженных поверхностей глинистых минералов в зависимости от плотности поверхностного заряда (Parker, 1986).

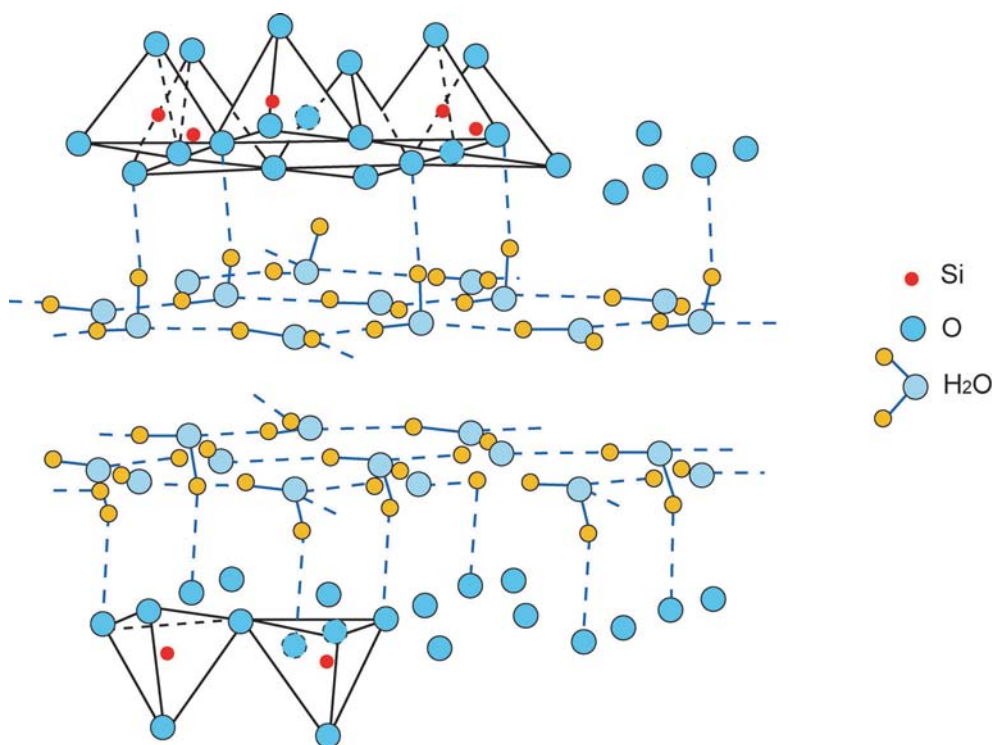
ных поверхностей слоистых силикатов возрастает с ростом заряда поверхностей и по своей величине приближается к энергии гидратации одновалентных катионов  $K^+$  и  $Na^+$ . В то же время она остается намного ниже энергии гидратации многовалентных катионов. Возрастание энергии водородных связей с заряженной поверхностью минералов объясняется тем, что заряд, образующийся внутри слоя, делает базальные атомы кислорода и гидроксидов более сильными электронными донорами. Это приводит к образованию ими более прочных водородных связей по сравнению с нейтральными поверхностями минералов.

Возможность взаимодействия молекул воды и атомов базальных поверхностей кристаллической решетки глинистых минералов с образованием водородных связей признается большинством авторов, хотя механизм адсорбции и структурный мотив образующегося гидратного покрова во многом остаются неясными. Так, С. Хендрикс и М. Джефферсон (Hendricks, Gefferson, 1938) полагали, что адсорбирующиеся молекулы воды унаследуют дитригональный мотив кислородного слоя, образуя сплошную сетку, в которой часть водородных мостиков используется на связь внутри сетки, а другая часть (четверть от

общего количества) – на взаимодействие с кислородной поверхностью (рис. 3.5). Расстояние между кислородными атомами в сетке адсорбированной воды составляет 3.0 Å; упаковка молекул в сетке рыхлая, поскольку на каждую элементарную ячейку приходится не шесть молекул воды, как в случае плотнейшей упаковки, а только четыре.

Г. Брадлей и Д. Сарратоса (Bradley, Sarratosa, 1960) на основании рентгеновского исследования процесса гидратации вермикулитов установили, что в межслоевом пространстве вермикулитов образуется сетка из двух слоев молекул воды, затравкой для которой служит кислородный мотив поверхности слоя. При этом обменные катионы магния располагаются в центре межслоевого промежутка в октаэдрическом окружении молекул воды. Молекулы  $H_2O$  в сетке связаны одновременно с кислородной поверхностью минерала при расстояниях между атомами кислорода воды и минерала 2.75 Å и с соседними молекулами воды внутри сетки при расстояниях O-O, равных 3.0 Å.

Представления об адсорбции молекул воды на кислородах и гидроксилах за счет водородных связей с расположением их по мотиву, унаследованному от базальных поверхностей, нашли свое отражение в теоретических расчетах Д. Спозито и К. Бабкока (Sposito, Bobcock, 1966). Ими было подсчитано, что при небольших значениях упругости паров ( $P/P_s < 0.4$ ) заполнение кислородной поверхности (с учетом сорбции молекул воды в вакантных дитригональных ячейках) в два раза выше, чем заполнение базальной поверхности, сложенной гидроксилами.



**Рис. 3.5.** Структурная сетка воды в межслоевом пространстве монтмориллонита (Hendricks, Gefferson, 1938).



Наряду с этими представлениями с помощью ряда независимых методов установлено, что при малых влажностях молекулы воды адсорбируются на базальных плоскостях роями с образованием не равномерного покрова, а «островной структуры» (Квливидзе и др., 1962; Слонимская, 1967; Сергеев и др., 1968). Вследствие этого, как показывают данные о дифференциальных теплотах смачивания и спектрах ядерного магнитного резонанса, образование сплошной структурной сетки связанной воды начинается при влажности, существенно превышающей влажность монослоя.

Следует отметить, что применение ядерного магнитного резонанса позволило установить характерную особенность молекул адсорбированной воды, которая признается большинством авторов, – сохранение, хотя и ограниченной, подвижности, обусловленной участием в трансляционных перемещениях (Тарасевич и др., 1964; Куковский, Драч, 1966; Райтбурд, Слонимская, 1970). Поэтому независимо от структурного мотива адсорбированной воды гидратный покров, образующийся на базальных поверхностях, следует рассматривать как динамическую систему, упорядоченность которой имеет чисто статистический характер.

### *Катионы-компенсаторы*

Большинство авторов сходятся на том, что катионы-компенсаторы, располагающиеся на внешних поверхностях и межслоевом пространстве минералов, – наиболее сильные гидратационные центры глинистых минералов (Сергеев и др., 1968; Злочевская, 1969; Красильников, Скоблинская, 1972; Кульчицкий, 1975; Sposito, Prost, 1982; Marcus, 1985; Burgess, 1988 и др.). Имеющиеся данные свидетельствуют о том, что количество адсорбированной воды в глинистых минералах зависит от состава обменных катионов в следующей последовательности:  $Al^{3+} > Mg^{2+} > Ca^{2+} > Ba^{2+} > Li^{+} > K^{+} > Cs^{+}$ , т.е. подчиняется примерно той же закономерности изменения для энергии гидратации этих катионов в свободном растворе (Самойлов, 1957).

Важно отметить, что состав обменных катионов влияет не только на общее количество адсорбированной влаги, но и на ее энергетическое состояние. Данные по термической дегидратации различных моноионных форм глинистых минералов показывают, что на фоне равномерного удаления воды наблюдается значительное увеличение скорости дегидратации при некоторой температуре, характерной для каждого катиона. Независимо от типа кристаллической структуры на термограммах  $K^{+}$ -,  $Na^{+}$ -,  $Ca^{2+}$ - и  $Mg^{2+}$ -форм отмечаются температурные эффекты, соответствующие примерно 80, 100, 140 и 280°C (Шурыгина, 1958; Слонимская, 1967; Сергеев и др., 1968; Злочевская, 1969; Куприна, 1973).

Исследование ИК-спектров глинистых минералов показывает, что с повышением поляризующей способности катионов изменяются специфические взаимодействия их с молекулами воды. Следствием этого является смещение полосы валентных колебаний молекул воды от  $3400\text{ см}^{-1}$  в сторону более низких частот (Тарасевич, Овчаренко, 1967; Грибина, Тарасевич, 1971).

Подтверждением энергетической неоднородности связанной воды, адсорбированной на различных моноионных формах глинистых минералов, являются также адсорбционные и спектроскопические исследования (Martin, 1962; Тарасевич и др., 1964; Красильников, Скоблинская, 1972; Кульчицкий, 1975).

На энергию гидратации катионов оказывает влияние плотность заряда базальных поверхностей. Как видно на рис. 3.4, при малой плотности заряда ми-

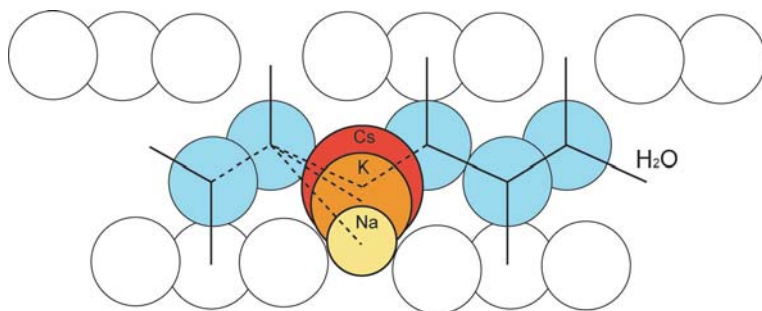
нерала энергия гидратации ионов соизмерима или даже немного ниже энергии гидратации кислородных и гидроксильных центров поверхности. Однако с ростом заряда она быстро возрастает и для всех ионов, за исключением одновалентных с большим радиусом ( $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Rb^+$ ), заметно превышает энергию гидратации кислородной и гидроксильной поверхностей.

У минералов типа слюды, гидрослюды и монтмориллонита катионы-компенсаторы с большим ионным радиусом располагаются в дитригональных ячейках кислородных поверхностей структурных слоев и удерживаются там за счет электростатического взаимодействия с атомами кристаллической структуры. Одновалентные и двухвалентные катионы, обладающие небольшими радиусами, слабее удерживаются в дитригональных ячейках по сравнению с крупными катионами и могут «вымываться» из ячеек уже на начальной стадии гидратации. Чем сильнее взаимодействуют катионы с поверхностью минерала, тем слабее они гидратируются в системе минерал–катион. Поэтому энергия гидратации обменных катионов определяется, с одной стороны, их гидратируемостью в условиях свободного раствора, с другой – энергией их взаимодействия с поверхностью минерала. Баланс энергии этих двух взаимодействий у различных катионов может складываться по-разному, что выражается в специфике их поведения при гидратации.

Интересны в этом отношении результаты Д.Меринга и Д.Бриндли (Mering, Brindley, 1967) по изучению гидратации катионов в монтмориллонитах. Из полученных ими данных следует, что различные катионы образуют в межслоевом пространстве два типа гидратных комплексов: с несимметричной и симметричной гидратной сферой. Одновалентные катионы ( $K$ ,  $Cs$ ) образуют *несимметричные гидратные комплексы*, оставаясь в гексагональной ячейке. Их гидратация происходит только с одной стороны, обращенной внутрь межслоевого пространства (рис. 3.6). При этом катионы взаимодействуют с двумя активными центрами дитригональной ячейки и прочно удерживаются на базальной поверхности слоя.

Одновалентные и двухвалентные катионы с небольшими ионными радиусами ведут себя иначе. Уже в начальный момент гидратации они образуют *симметричные гидратные комплексы*, «вымываются» из гексагональных ячеек в межплоскостное пространство и начинают взаимодействовать одновременно с контактируемыми поверхностями соседних слоев.

Значительно слабее изучена локализация обменных катионов в структуре каолинитов и их поведение при гидратации этих минералов. Существует точка



**Рис. 3.6.** Расположение одновалентных катионов с большим ионным радиусом в межслоевом пространстве монтмориллонита при его гидратации.

зрения, что из-за отсутствия у каолинитов изоморфных замещений обменные катионы размещаются в основном на боковых сколах кристаллов и не оказывают существенного влияния на их гидратацию (Райтбурд, Слонимская, 1970; Мдивнишвилли, 1972). Однако данные Ф.Д. Овчаренко (1961), Ю.И. Тарасевича и А.И. Грибиной (1970) свидетельствуют, что некоторая часть обменных катионов у каолинитов все же локализуется на базальных плоскостях, но в отличие от монтмориллонитов, у которых катионы равномерно распределены по поверхности слоя, у каолинитов они распределены по линиям, приуроченным к ступенчатым сколам элементарных слоев. С этих позиций становится понятным существенное увеличение поверхностной активности каолинитовых минералов, включая емкость обмена и гидрофильность, с повышением степени их несовершенства.

### *Валентно-ненасыщенные атомы боковых сколов*

В отличие от базальных поверхностей, где валентности атомов обычно насыщены, атомы боковых сколов кристаллов глинистых минералов имеют разорванные (ненасыщенные) валентные связи и, таким образом, являются активными адсорбционными центрами. На примере тонкодисперсного кварца и цеолитов хорошо изучена роль несбалансированных ионов Si на поверхности кристаллов в процессах гидратации этих минералов (Жданов, Киселев, 1957; Егоров, Киселев, Красильников, 1961; Киселев, 1970). Поэтому, несмотря на небольшую долю боковых сколов в удельной поверхности глинистых минералов, необходимо принимать во внимание и их вклад в гидратацию.

Согласно О.М. Мдивнишвилли (1972), на боковых сколах глинистых минералов можно выделить три типа активных гидратационных центров (рис. 3.7):

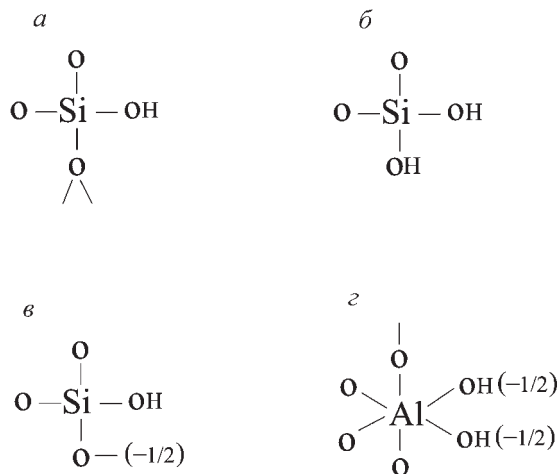
1. Одинарные и парные гидроксильные группы атомов кремния;
2. Ненасыщенные атомы кислорода на границе тетраэдрического и октаэдрического слоев;
3. Ненасыщенные парные гидроксилы при атомах алюминия.

Активные центры первого типа, образованные функциональными ОН-группами, гидратируются за счет образования водородных связей с молекулами воды, а активные центры второго и третьего типа помимо этого могут участвовать в обменных реакциях. Ненасыщенные атомы кислорода на границе тетраэдрического и октаэдрического слоев (рис. 3.7, *в*) и пара ненасыщенных гидроксильных атомов алюминия (рис. 3.7, *з*) могут удерживать около себя по одному положительному иону, которые также оказывают определенное влияние на гидратацию боковых сколов минералов.

Заслуживает внимания тот факт, что ионообменные центры боковых сколов имеют двойственную природу и могут с изменением pH среды переходить из катионообменных в анионообменные. Такие изменения сопровождаются снижением гидрофильности боковых сколов, поскольку энергия гидратации анионов значительно ниже, чем у катионов.

### **3.1.2. Внутрикристаллическое разбухание**

Минералы смектитовой и вермикулитовой групп, а также смешанослойные способны адсорбировать молекулы воды в межслойном пространстве и увеличивать расстояние  $d_{001}$  структурного слоя. Этот процесс, сопровождающийся



**Рис. 3.7.** Типы активных гидратационных центров: *а* – одинарные и *б* – парные гидроксильные группы атомов кремния, *в* – ненасыщенные атомы кислорода на границе тетраэдрического и октаэдрического слоев, *з* – ненасыщенные парные гидроксилы при атомах алюминия.

изменением параметров решетки по оси *c*, получил название *внутрикристаллическое разбухание*. Гидратация внутренних базальных поверхностей резко увеличивает объем адсорбированной воды, удерживаемой минералом.

Процессам адсорбции воды глинистыми минералами и механизму их внутрикристаллического разбухания посвящены многочисленные исследования в коллоидной химии, почвоведении и грунтоведении (Hendricks et al., 1940; Mooney et al., 1952; Norrish, 1954; Злочевская, 1969; Овчаренко, 1961; Van Olphen, 1965 и 1969; Тарасевич, Овчаренко, 1967, а, б; Райтбурд, Слонимская, 1970; Злочевская, Сергеев, 1968; Куковский, 1973; Suquet et. al., 1975; MacEvan, Wilson, 1980; Осипов, 2011) и многие другие). Наиболее интересные результаты были получены с применением спектроскопических методов, а также рентгеновской и нейтронной дифрактометрии. Обстоятельный обзор данных, полученных различными авторами, выполнен Д.Спозито и Р.Простом (Sposito, Prost, 1982).

В основе внутрикристаллического разбухания лежит баланс энергии притяжения структурных слоев и энергии гидратации силоксановых поверхностей минерала. В том случае, когда энергия притяжения слоев выше энергии гидратации, молекулы воды не могут проникнуть в межслоевые промежутки и минерал не проявляет внутрикристаллического разбухания. При превышении энергии гидратации над энергией притяжения слоев идет смачивание поверхностей межслоевых промежутков, вследствие чего минерал разбухает. Помимо этого, крайне важен размер межслоевого пространства ( $\eta$ ), определяющий расстояние между кислородными плоскостями соседних слоев. Величина зазора тесно связана с изоморфизмом и составом катионов-компенсаторов. В минералах с низкой величиной изоморфных замещений (каолинит, пирофиллит) межслоевое пространство меньше диаметра молекулы воды. Это препятствует проникновению молекул воды внутрь структуры минерала. По мере увеличе-

ния изоморфных замещений величина  $\eta$  возрастает, что способствует процессу гидратации межслоевого пространства, а также проникновению туда катионов, в том числе и с большим ионным радиусом.

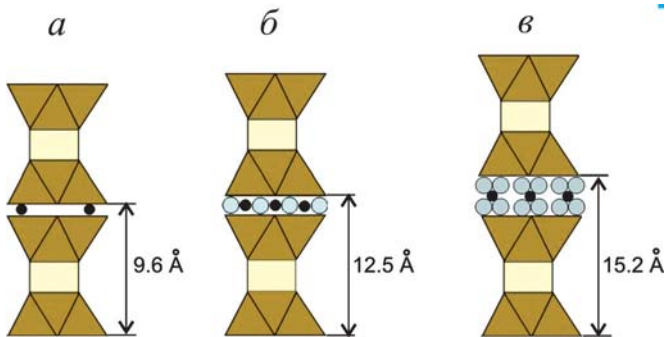
Процесс разбухания носит стадийный характер: базальное расстояние  $001$  минералов возрастает кратно одному, двум и трем гидратным слоям (рис. 3.8). Разбухание прекращается, как только устанавливается равновесие энергии притяжения слоев и энергии гидратации межслоевого пространства.

Величина и механизм действия сил притяжения соседних структурных слоев, препятствующих разбуханию минералов, рассмотрены в разделе 2.7. Ниже основное внимание уделено рассмотрению процесса расклинивающего давления, создаваемого в межслоевом пространстве адсорбируемыми молекулами воды.

Как показали исследования К.Норриша (Norris, 1954) с применением малоугловой рентгенографии, в интервале  $P/P_s$  от 0 до 0.98 межплоскостное расстояние монтмориллонита растет с увеличением влажности не равномерно, а ступенчато: образование каждого гидратного прослоя в межслоевом пространстве отмечается появлением слабонаклоненного участка на графике (рис. 3.9). Одновременно с этим изменяется интенсивность и диффузность базального отражения: разрешение его улучшается при завершении образования упорядоченного гидратного прослоя в межслоевом пространстве.

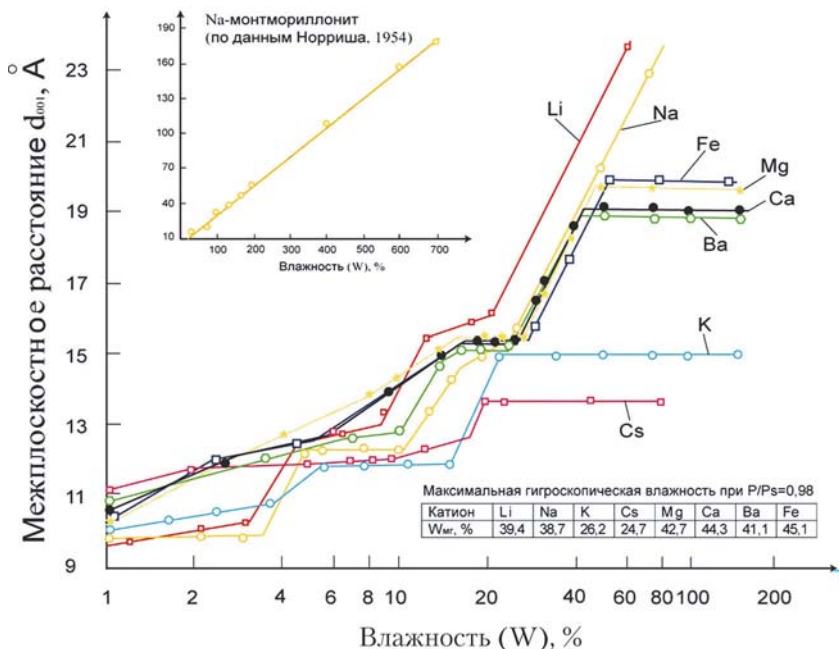
Рассмотрим зависимость межслоевого пространства монтмориллонита от состава обменного комплекса. Установлено, что для каждой катионной формы аскангеля, насыщенного катионами  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ , характерна определенная зависимость межплоскостного расстояния  $d_{001}$  от влажности (см. рис. 3.9).

При наличии в обменном комплексе одновалентных катионов с малым ионным радиусом ( $Li^+$ ,  $Na^+$ ) наблюдается непрерывная гидратация межслоевого пространства с изменением межплоскостного расстояния от 10 до 200 Å, а иногда и более. Симметричная гидратация этих катионов и их слабое взаимодействие с кислородными поверхностями обуславливает начало образования диффузных слоев ионов у контактирующих поверхностей уже при влажности, близкой к максимальной гигроскопической. Это приводит к возникновению сил ионно-электростатического отталкивания и неограниченному разбуханию кристаллической решетки монтмориллонита.



**Рис. 3.8.** Внутрикристаллическое разбухание смектитов: *а* – дегидратированное состояние, *б* – однослойная и *в* – двухслойная гидратация межслоевого пространства.



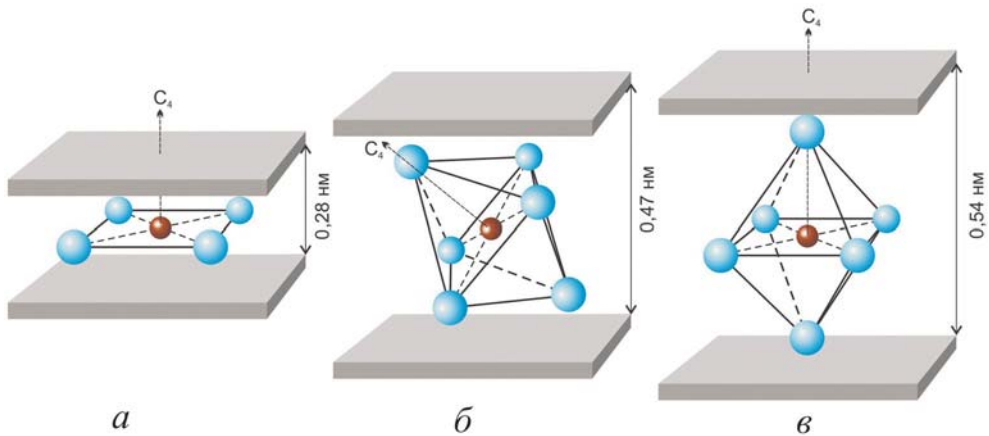


**Рис. 3.9.** Зависимость межплоскостного расстояния  $d_{001}$  катионных форм монтмориллонита от влажности.

Одновалентные катионы с большим ионным радиусом, входящие в обменный комплекс, слабо гидратируются и прочно удерживаются в гексагональных ячейках силоксановых поверхностей. Так, у  $K^+$ - и  $Cs^+$ -форм монтмориллонита увеличение межплоскостного расстояния идет до влажности, близкой к максимальной гигроскопической. При дальнейшем увлажнении межплоскостное расстояние остается неизменным и составляет соответственно 15.0 и 13.7 Å.

Иная картина наблюдается у монтмориллонита, насыщенного двухвалентными катионами ( $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ). Это связано с тем, что двухвалентные катионы с небольшим ионным радиусом в самом начале процесса гидратации «вымываются» из дитригональных ячеек, размещаются в центре межслоевого пространства, взаимодействуют одновременно с обеими отрицательно заряженными поверхностями соседних слоев и создают ионно-электростатические «мостики», удерживающие слои на фиксированном расстоянии, соответствующем 1–3 слоям молекул воды. Поэтому внутрикристаллическая гидратация этих форм прекращается вблизи  $P/P_s = 0.98$  при межплоскостных расстояниях, равных соответственно 19.8, 19.2 и 18.9 Å (см. рис. 3.9).

Н.Гювен (Güven, 1992) на основе материалов Т. Пиннавиа (Pinnavia, 1980), разработал для  $Cu$ -сметита и вермикулита модели структуры межслоевого гидратного комплекса, позволяющие объяснить образование одно-, двух- и трехслойной гидратной прослойки при гидратации их межслоевого пространства. Как видно на рис. 3.10, а, при однослойной гидратации  $Cu^{2+}$  катион образует гидратный комплекс из четырех молекул воды, ориентированных вдоль



**Рис. 3.10.** Межслоевой гидратный комплекс  $\text{Cu}^{2+}$  в смектите и вермикулите: *а* – однослойная, *б* – двухслойная, *в* – трехслойная гидратная прослойка (Pinnavia, 1980).

базальных поверхностей, и взаимодействует непосредственно с кислородными поверхностями соседних структурных слоев. Базальное расстояние для такого комплекса составляет  $12.4 \text{ \AA}$ , приращение базального расстояния за счет гидратного слоя –  $2.8 \text{ \AA}$ .

Двухслойная гидратная прослойка формируется гидратным комплексом  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  при октаэдрической координации молекул воды вокруг катиона, находящегося в центре комплекса (рис. 3.10, б). Такой комплекс ориентирован своей осью  $C_4$  под углом около  $45^\circ$  к базальной поверхности минерала. Базальное расстояние вермикулита с двухслойной гидратной прослойкой –  $14.2 \text{ \AA}$ , приращение за счет гидратных слоев –  $4.7 \text{ \AA}$ .

Наконец, трехслойная прослойка образуется за счет комплекса  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ , но с той разницей, что ориентация  $C_4$  октаэдрической конструкции молекул воды становится перпендикулярной базальным поверхностям (рис. 3.10, в). Базальное расстояние смектита с трехслойной прослойкой –  $15.0 \text{ \AA}$ , а приращение за счет разбухания структуры –  $5.4 \text{ \AA}$ . Дальнейшее образование гидратных комплексов в межслоевом пространстве не происходит, поскольку достигается равновесие между энергией гидратации катиона и его ионно-электростатического взаимодействия с контактирующими поверхностями минерала.

Описанные выше процессы гидратации и образования гидратных слоев из адсорбированных молекул воды относятся к внутренним межслоевым прослойкам глинистых минералов. Эти закономерности нельзя в точности переносить на внешние поверхности глинистых частиц, где условия образования гидратного покрова отличаются от межслоевых промежутков. Отличие заключается, прежде всего, в том, что на внешних поверхностях отсутствуют силы, препятствующие процессу гидратации и наращиванию толщины пленки адсорбированной воды. Поэтому можно полагать, что гидратация внешних поверхностей идет интенсивнее и приводит к образованию более толстого покрова адсорбированных молекул воды, чем на внутренних поверхностях. Этот вывод важен для минералов с неразбухающей решеткой, процесс гидратации которых развивается на базальных поверхностях и сколах.

### 3.1.3. Изменение параметров структур глинистых минералов при адсорбции воды

Изменение базального расстояния глинистых минералов при гидратации – важный диагностический признак, позволяющий определить тип минерала. По изменению параметра  $d_{001}$  удастся разделить минералы с неразбухающей кристаллической решеткой (группа каолинита, хлорита и большинство гидрослюдов) от минералов, разбухающих в воде (группы смектита, вермикулита, смешанослойных). При идентификации сопоставляют параметры  $d_{001}$  минерала в дегидратированном, воздушно-сухом и насыщенном органическими жидкостями (глицерином или этиленгликолем) состояниях. По величине изменения  $d_{001}$  судят о способности минерала к внутрискристаллическому разбуханию и определяют его тип.

Структурные изменения глинистых минералов при гидратации проявляются не только в увеличении межплоскостного расстояния, но и в изменении параметров элементарной ячейки по осям  $a$  и  $b$ . Впервые это явление было отмечено Р.Леонардом и С.Уидом (Leonard, Weed, 1967). Ими установлено, что размер элементарной ячейки диоктаэдрического вермикулита по оси  $b$  в воздушном сухом состоянии больше, чем после прокаливания при 350°C. Детальному изучению взаимосвязи между влажностью набухания и размером ячейки монтмориллонита по оси  $b$  посвящены работы И.Равина, П.Лоу, Д.Уайт (Ravina, Low, 1972; Low, Ravina, White, 1970), М.Эйриша и Л.Третьяковой (Eirish, Tretjakova, 1970) В.И.Осипов (1976, 1979). Авторы первой работы отметили увеличение размера ячейки монтмориллонита, а второй – наоборот, уменьшение.

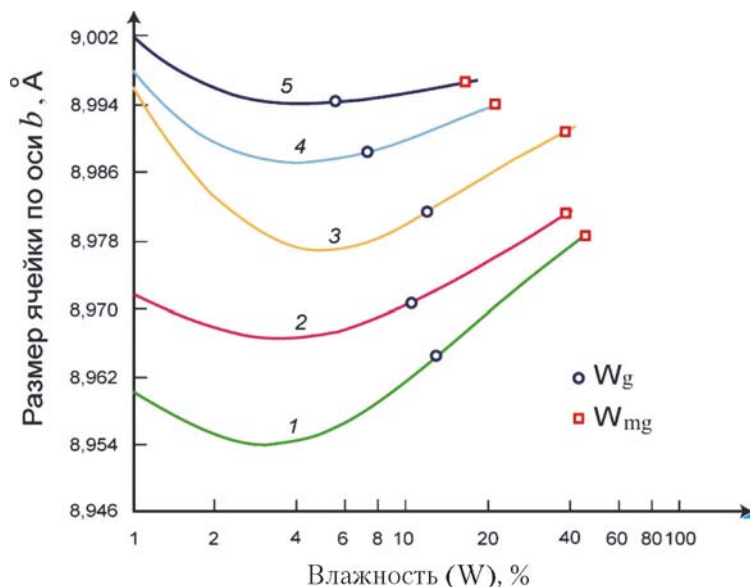
Исследования, проведенные на различных слоистых силикатах (Осипов, 1976, 1979), подтвердили факт существенного изменения параметра  $b$  минералов в процессе их гидратации и показали, что зависимость  $b=f(W)$  более сложная, чем это считалось ранее. Для всех изученных минералов были получены зависимости  $b=f(W)$  одного и того же вида: в начальный момент гидратации (при значениях  $P/P_s$  от 0 до 0.10–0.50) наблюдается уменьшение параметра  $b$ , а при дальнейшем увеличении влажности – его постепенный рост, который продолжается вплоть до максимальной гигроскопической влажности ( $W_{\text{мг}}$ ) (рис. 3.11).

Детальное рассмотрение графиков  $b=f(W)$  для минералов группы монтмориллонита позволило вскрыть следующие особенности структурных изменений этих минералов при гидратации:

- а) в дегидратированном состоянии и в начальный момент гидратации взятые минералы имеют несколько меньшие 9.0 Å, но неодинаковые значения  $b$ ;
- б) по мере гидратации размер ячеек всех монтмориллонитов вначале снижается, а затем увеличивается и стремится к значению 9.0 Å;
- в) при этом разные смектиты испытывают различные структурные изменения при гидратации; они тем больше, чем существеннее отличие размера ячейки минералов в начальный момент гидратации от 9.0 Å. Наибольшая модификация структуры отмечалась у огланлынского ( $\Delta b=0.018$  Å), а наименьшая – у черкасского ( $\Delta b=0.006$  Å) монтмориллонитов.

При гидратации силикатов с неразбухающей кристаллической решеткой (пирофиллит, гидрослюда, мусковит) изменения параметра  $b$  весьма незначительны и сопоставимы с точностью его измерения рентгеновским методом.

Таким образом, характер изменения размера элементарной ячейки по оси  $b$  слоистых силикатов при адсорбции воды обуславливается их кристаллохими-



**Рис. 3.11.** Изменение размера ячейки по оси  $b$  Na-форм монтмориллонитов от их влажности. Монтмориллониты: 1 – огланлынский, 2 – уайомингский, 3 – асканский (аскангель), 4 – асканский (асканглина), 5 – черкасский.  $W_g$  – гигроскопическая влажность,  $W_{mg}$  – максимальная гигроскопическая влажность.

ческим строением. Как будет показано ниже, полученные данные позволяют по-новому трактовать механизм адсорбции молекул воды слоистыми силикатами (Осипов, 1979, 2011).

### 3.1.4. Механизм адсорбции воды

В начальный момент адсорбции взаимодействие молекул воды идет с наиболее активными центрами – координационно-ненасыщенными атомами боковых склов и кислородными ячейками базальных поверхностей. С заселением последних, очевидно, связаны деформации структуры решетки на начальном участке кривой  $b = f(W)$ . Механизм этих деформаций может быть следующим. Молекулы воды, входя в структуру тетраэдрического слоя, образуют две водородные связи с противоположными в ячейке кислородными атомами (см. рис. 3.3). Образование таких связей создает дополнительные напряжения в структуре, которые должны приводить к увеличению дитригонального разворота кислородной ячейки и сжатию структуры по оси  $b$ . Исходя из этих соображений, легко объяснить уменьшение параметра  $b$  на первых стадиях адсорбции у исследованных слоистых силикатов. Очевидно, что отмеченный эффект должен зависеть от количества вакантных кислородных ячеек, доступных для заселения молекулами воды, а также «жесткости» структуры минерала, т.е. способности сопротивляться внешним воздействиям. Поэтому уменьшение параметра  $b$  неодинаково у разных минералов. Прекращение уменьшения параметра  $b$  наступает не сразу после предполагаемого заполнения кислородных ячеек, а

несколько позже, когда образуется сплошной гидратный покров из 1–3 условных монослоев молекул воды на базальных поверхностях минералов.

Дальнейшая гидратация минералов приводит к постепенному росту значений  $b$  (см. рис. 3.11). Увеличение размера ячейки при  $W \approx W_g$ , очевидно, обусловлено началом образования структурной сетки адсорбированной воды и ее влиянием на структуру минерала. Возможность образования структурированных объемных сеток из молекул воды на поверхности слоистых силикатов доказана экспериментально (Мецик, 1972; Киселев, Лиопо, Мецик, 1972; Parshley, Quirk, 1989; Parshley, Israelashvili, 1984, а, б). Основой их структурного мотива служат функциональные группы (атомы кислорода и гидроксильных) поверхности минералов. Поскольку молекулы воды обладают полярными свойствами, то причиной структурирования их граничных слоев могут быть не только дальнедействующие вандерваальсовские силы поверхности минералов, но и близкодействующие водородные связи, способные передаваться от слоя к слою по эпитаксиальному механизму (Дерягин, Федякин, Талаев, 1967).

Сопоставление свойств жидких и твердых граничных слоев дает возможность рассматривать их с единой позиции электрической структуры реальных поверхностей твердых тел (Дистлер, 1972). В частности, образование жидких граничных слоев можно сопоставлять с эпитаксиальным нарастанием твердых слоев на поверхности кристаллов.

При эпитаксиальном росте ориентирующее действие подложки сказывается на значительном расстоянии от ее поверхности, вызывая направленную кристаллизацию вещества-покрытия. Так, по данным Г.И.Дистлера и С.А.Кобзаревой (1967) эпитаксиальное нарастание над поверхностью слюды распространяется на расстояние до 150 нм, а над поверхностями кварца и кремния – на еще большие расстояния.

Одной из разновидностей эпитаксии считается явление *поверхностного псевдоморфизма*, заключающееся в приспособлении кристаллической структуры поверхностной пленки к структуре подложки под влиянием поверхностных сил последней (Chopra, 1969). На границе срастающихся фаз возникают напряжения, которые распространяются в глубь как первой, так и второй структуры, обуславливая их взаимное приспособление. Разумеется, что псевдоморфное срастание кристаллов возможно при условии близости их структурных мотивов, в ином случае механизм срастания кристаллических тел будет определяться другими процессами.

Согласно теории псевдоморфизма (Van der Merwe, 1964), распространение напряжений внутрь структуры срастающихся тел может достигать определенной критической величины, равной десяткам нанометров. Эта критическая глубина зависит от величины несоответствия структур контактирующих тел, энергии взаимодействия между ними и «жесткости» или упругости их решеток. Из двух срастающихся кристаллов наибольшие объемные изменения при псевдоморфизме испытывает тот кристалл, у которого величина энергии кристаллической решетки наименьшая или толщина которого значительно меньше толщины другого.

Наличие псевдоморфизма у кристаллических тел установлено экспериментально (Matthews, Jesser, 1967; Heavens, 1970). По аналогии с твердыми телами И.Равина и П.Лоу (Ravina, Low, 1972) предположили, что явления псевдоморфизма могут возникать при взаимодействии граничного слоя воды с поверхностью слоистых силикатов. Необходимыми условиями для этого должны



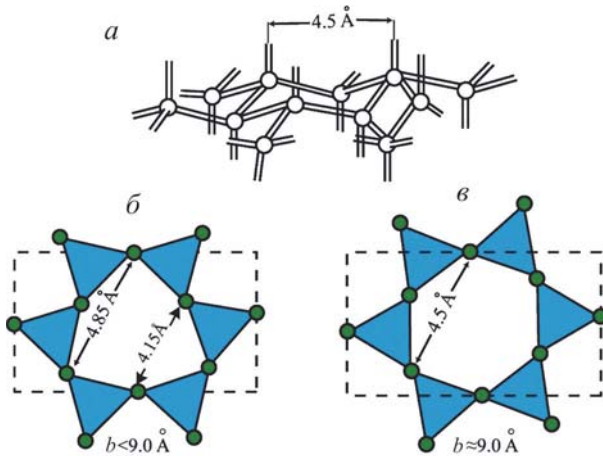
быть: а) повторение структурных мотивов воды и кристаллических поверхностей, на которых она адсорбируется; б) незначительное различие параметров их элементарных ячеек.

Многие исследователи отождествляют структуру воды со структурой кристаллического льда I, в той или иной мере размытой тепловыми движениями молекул (Самойлов, 1957; Достовалов, Кудрявцев, 1967; Блох, 1969; Савельев, 1971). Основное отличие воды от льда заключается в количестве трансляционных перемещений молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , которые характеризуют стабильность структуры. Если у льда при температуре  $0^\circ\text{C}$  происходит в среднем  $\sim 10^5$  трансляций в секунду, то у воды при той же температуре их количество возрастает до  $\sim 10^{11}$  в секунду (Eisenberg, Kauzmann, 1969). Это приводит к различию фазовых состояний льда и воды, хотя последняя продолжает сохранять элементы структуры льда.

Лед I в обычных условиях имеет гексагональную структуру. Молекулы воды, образующие его ячейку, располагаются по двум плоскостям, близко прилегающим друг к другу. Расстояние между ближайшими молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  в каждой плоскости составляет  $4.5 \text{ \AA}$  (рис. 3.12, а).

Если сопоставить структуру льда I со структурой кислородных поверхностей глинистых минералов (рис. 3.12, б, в), то легко обнаружить их сходство. В идеализированной тетраэдрической сетке глинистых минералов без какого-либо разворота тетраэдров ( $\alpha \approx 0$ ) допускается существование правильной гексагональной кислородной ячейки со стороны равностороннего дитригона, равной  $4.5$ , и параметром  $b = 9.0 \text{ \AA}$ . При адсорбции молекул  $\text{H}_2\text{O}$  на такой поверхности параметры ее структуры полностью совпадают с размерами кислородной ячейки тетраэдрической сетки, вследствие чего не происходит структурная модификация ни минерала, ни образующегося гидратного покрова.

Однако реальные структуры слоистых силикатов имеют дитригональный мотив кислородной ячейки. Поэтому истинный размер их ячейки, как правило, меньше  $9.0 \text{ \AA}$ , а атомы кислорода образуют два равносторонних дитригона со



**Рис. 3.12.** Структурный мотив льда I (а) и кислородной поверхности глинистых минералов при  $b < 9.0 \text{ \AA}$  (б) и  $b \approx 9.0 \text{ \AA}$  (в) (Ravina, Low, 1972).

сторонами, например, у монтмориллонита 4.85 и 4.15 Å (рис. 3.12, б). Таким образом, между реальными структурами слоистых силикатов и воды существуют небольшие различия, которые могут обуславливать явление псевдоморфизма.

При адсорбции воды на поверхности глинистых минералов происходит деформация водородных связей и изменение структуры воды. По мере заполнения поверхности минерала новыми молекулами  $H_2O$  и при образовании гидратной пленки, соответствующей максимальному количеству адсорбированной воды, влияние поверхности кристалла на структуру воды полностью прекращается и ее свойства все больше приближаются к таковым свободной воды.

Благодаря образованию достаточно прочных водородных связей между молекулами воды и кислородами базальных поверхностей глинистых минералов напряжения, возникающие на границе минерал–вода за счет эффекта псевдоморфизма, передаются в глубь не только гидратной пленки, но и кристаллической решетки минерала. При этом если размер ячейки структуры минерала меньше 9.0 Å, то он испытывает растягивающие напряжения, а гидратная пленка, наоборот, сжимающие. Под влиянием возникающего напряжения угла разворота тетраэдров ( $\alpha$ ) уменьшается, а размер ячейки по оси  $b$  увеличивается. Именно этим, очевидно, можно объяснить постепенный рост параметра  $b$  у всех диоктаэдрических минералов начиная от момента образования, по крайней мере, одного условного монослоя молекул воды на поверхности минерала и кончая завершением формирования гидратной пленки адсорбированной воды. Если размер ячейки минерала больше 9.0 Å, то структура минерала будет испытывать при гидратации сжимающие напряжения, а гидратная пленка растягивающие. Следовательно, у таких минералов можно ожидать не увеличение параметра  $b$  при  $W \geq W_g$ , а его уменьшение.

Величины изменений в структуре минерала во многом зависят от свойств самого минерала. У минералов с разбухающей решеткой трансформация структуры идет под влиянием воды, адсорбирующейся не только на внешних гранях, но и в межслоевом пространстве. Поскольку толщина структурного слоя таких минералов весьма незначительна (~10 Å) и может уступать толщине образующегося гидратного покрова, то при гидратации происходит заметное изменение значений  $b$  кристаллов и приспособливание их к параметрам структуры воды. Действительно, как показывают экспериментальные данные (см. рис. 3.11), при увлажнении Na-форм монтмориллонитов их параметры стремятся приблизиться к размеру ячейки воды, равному 9.0 Å.

Таким образом, анализ экспериментальных данных о структурных изменениях глинистых минералов в процессе их гидратации позволяет считать, что поверхность минерала играет важную роль в структурировании гидратного слоя адсорбированных молекул воды. В основе механизма образования структурированной граничной пленки воды со специфическими свойствами лежит явление псевдоморфизма, заключающееся в постепенном приспособлении структуры воды к структуре минерала путем последовательных трансформаций водородных связей. Возникающие на границе минерал–вода напряжения распространяются внутрь как слоя адсорбированной воды, так и кристалла, вызывая модификацию структур и воды, и минерала. Последняя фиксируется по размеру элементарной ячейки минерала, величина изменений которого определяется степенью несоответствия параметров ячеек воды и минерала, а также упругими свойствами решетки минерала.

Изложенные выше представления о процессе гидратации справедливы при отсутствии на поверхности минералов катионов-компенсаторов. Наличие катионов – мощных гидратационных центров, вносит существенные изменения в механизм гидратации поверхности и структурирования адсорбированной воды. Под влиянием катионов снижается роль базальных поверхностей в процессе гидратации и их структурирующее воздействие при формировании гидратных оболочек. Это объясняется тем, что значительная часть молекул воды координируется катионами, и тем самым нарушается эпитаксиальный механизм гидратации минералов. Деструктурирующий эффект обусловлен структурным зарядом и разбухаемостью структуры минерала. По мере увеличения плотности заряда и разбухаемости структуры минерала увеличивается количество катионов-компенсаторов, удерживаемых на внешней и внутрислоевых базальных поверхностях, что приводит к доминирующей роли катионов в процессе гидратации. В результате структурирующая роль поверхности минерала снижается.

Очевидно, что многовалентные катионы оказывают наибольшее влияние на гидратную пленку базальных поверхностей минералов. Поэтому, несмотря на возрастание общего количества адсорбированной воды у минералов, содержащих в обменном комплексе высоковалентные катионы, толщина *структурированной* (ориентированной) пленки адсорбированной воды на поверхности таких минералов должна снижаться.

### **3.1.5. Кристаллохимические закономерности адсорбции воды**

Приведенные выше экспериментальные данные свидетельствуют о зависимости процесса адсорбции воды глинистыми минералами от их кристаллохимических особенностей, а именно: а) величины и характера изоморфных замещений в структурах минералов, б) параметров элементарной ячейки по оси *a* и *b* и упругости структуры, в) количества и состава катионов-компенсаторов. От изоморфных замещений зависит способность минералов к гидратации межслойного пространства и внутрикристаллическому разбуханию минералов. С параметрами элементарной ячейки и упругостью структуры тесно связан псевдоморфизм молекул воды на базальных поверхностях минерала и эпитаксиальный рост толщины адсорбируемой пленки воды. Величина и состав обменных катионов влияет как на первую, так и на вторую особенность минералов, и таким образом также оказывает влияние на их гидратацию.

Оценка влияния указанных особенностей минералов на их способность адсорбировать воду проводилась на 14 различных глинистых и родственных им минералах со структурами типа 2:1 и 1:1 (Осипов, 1976). Все минералы, за исключением биотита, имели диоктаэдрический тип структуры. При подборе образцов смектитов учитывалась их гидрофильность. Пиррофиллит, мусковит и биотит использовались в качестве крайних членов изоморфного ряда минералов со структурой 2:1. В структуре пиррофиллита изоморфные замещения практически отсутствуют, а у мусковита и биотита развиты значительно сильнее, чем у каких-либо других минералов с такой структурой.

Чтобы снизить влияние дисперсности и состава обменных катионов, образцы природных мономинеральных глин отмучивались в воде с выделением из них фракции <1 мкм, которая в дальнейшем насыщалась ионом  $\text{Na}^+$ . Тонкие фракции пиррофиллита, мусковита и биотита были получены путем мокрого

помола в агатовой мельнице крупнокристаллических образцов этих минералов с последующим отмучиванием фракции <1 мкм и насыщением ее  $\text{Na}^+$ . Все взятые минералы тщательно исследовались химическим, рентгеновским и электронно-микроскопическим методами. По результатам анализа составлялась структурная формула минералов, оценивались величина и характер изоморфных замещений, находились размер элементарных ячеек, удельная поверхность и величина влажности при относительной упругости паров  $P/P_s \approx 0.98$ . Полученные параметры приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1

**Структурные и адсорбционные характеристики Na-форм слоистых силикатов (фракция <1 мкм)**

Минерал	Структурный заряд на $\frac{1}{2}$ ячейки	Размер ячейки по оси $b$ , Å	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Влажность при $P/P_s \approx 0.98$ , %	Толщина пленки адсорбированной воды ( $\Delta h$ ), нм
Каолинит (Глуховское месторождение, Украина)	-	8.917	12.9	5.21	4.0
Каолинит (Джорджия, США)	-	8.919	9.7	3.6	3.7
Каолинит (Владимирское месторождение, Украина)	-	8.917	18.3	6.8	3.7
Каолинит (Глуховское месторождение, Украина)	-	8.926	73.6	25.3	3.43
Пирофиллит (Калифорния, США)	-0.07	8.921	19.3	5.6	2.9
Мусковит (Витимское месторождение, Россия)	-1.09	8.990	39.0	7.4	1.9
Гидролюда (Береговское месторождение, Украина)	-0.74	8.965	103	13.6	1.32
Монтмориллонит (Огланьинское месторождение, Туркмения)	-0.39	8.954	901	45.0	0.50
Монтмориллонит (Аптон, Уайоминг, США)	-0.34	8.967	823	39.6	0.48
Монтмориллонит «аскангель» (Асканья, Грузия)	-0.35	8.976	824	38.7	0.47
Нонтронит (Липовское месторождение, Россия)	-0.58	9.046	895	32.2	0.47
Монтмориллонит «асканглина» (Асканья, Грузия)	-0.35	8.988	690	20.7	0.30
Монтмориллонит (Черкасское месторождение, Украина)	-0.34	8.994	565	17.4	0.31
Биотит (Приполярный Урал)	-1.37	9.276	26	18.8	7.23

Существующие сведения о влиянии заряда слоя на способность глинистых минералов адсорбировать воду противоречивы. Так, И.Куирк и Б.Тенг (Quirk, Theng, 1960) установили, что способность монтмориллонита адсорбировать воду падает с уменьшением плотности слоевого заряда. Дж.Баршад (Barshad, 1950), М.Фостер (Foster, 1955), М.Роберт (Robert, 1973), наоборот, отметили увеличение адсорбции воды монтмориллонитами при уменьшении их слоевого заряда. М.Коисуми и Р.Рой (Koizumi, Roy, 1959), а затем Р.Кернс и Ч.Манкин (Kerns, Mankin, 1968) не выявили какой-либо четкой корреляции между величиной общего заряда и количеством адсорбированной воды, хотя и отметили увеличение гидрофильности с ростом заряда в октаэдрах.

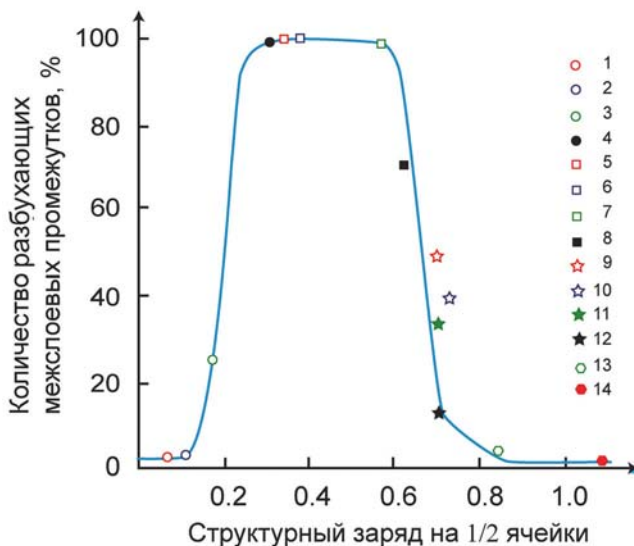
Все перечисленные работы были выполнены на монтмориллонитах, заряд слоя которых изменялся в небольших пределах (от 0.30 до 0.50 на 1/2 ячейки), что в значительной степени осложняло нахождение общей зависимости гидрофильности минералов от плотности заряда их слоя. Поэтому ниже приводятся данные по изучению влияния этого фактора на различных трехслойных силикатах с широким диапазоном изменения плотности заряда (Осипов, 1976, 1979).

Кроме природных минералов, насыщенных катионом  $\text{Na}^+$ , в эксперименте использовали несколько модифицированных образцов, полученных путем обработки природного монтмориллонита, гидрослюда и мусковита в расплаве  $\text{LiNO}_3$  по методике, описанной Д.Уайтом (White, 1956). В результате обработки удалось искусственно изменить величину заряда слоя исходных минералов. Была получена серия смешанослойных образований типа монтмориллонит-пирофиллит, гидрослюда-монтмориллонит, мусковит-гидрослюда минералов со структурой типа 2:1, величина заряда которых изменялась от 0.07 (пирофиллит) до 1.09 (мусковит) на 1/2 ячейки. Изменение общего заряда структурного слоя происходило в основном за счет тетраэдрического заряда, заряд октаэдрической сетки у взятых минералов изменялся незначительно (в пределах 0.02–0.25).

Процентное содержание набухающих межслоевых промежутков в структурах исследуемых минералов определялось по межплоскостным расстояниям. Из полученных данных видно (рис. 3.13), что зависимость количества гидратируемых межслоевых промежутков от величины заряда слоя сложная. При значениях структурного заряда ( $E$ ) от 0 до 0.12 элементарного заряда на 1/2 ячейки исследованные силикаты не содержат разбухающих прослоев. В интервале значений  $E$  от 0.12 до 0.30 развита смешанослойная фаза типа монтмориллонит-пирофиллит, количество разбухающих прослоев у которой быстро растет с увеличением заряда. При  $E \approx 0.30$  количество разбухающих прослоев достигает 100%. Дальнейший рост заряда ( $E > 0.60$ ) вновь приводит к появлению в структуре неразбухающих прослоев и образованию вначале смешанослойного комплекса типа монтмориллонит-гидрослюда, а затем гидрослюды (при  $E \approx 0.8-0.9$ ) и полностью ненабухающего минерала мусковита ( $E > 0.9$ ).

Установленная закономерность кристаллического разбухания минералов объясняется изменением характера межслоевых связей от величины структурного заряда. При низком заряде слоя минерала и отсутствии межслоевых обменных катионов преобладают связи молекулярной природы (пирофиллит), величина которых благодаря максимальному сближению слоистых пакетов достаточна для того, чтобы противостоять кристаллическому разбуханию. Увеличение структурного заряда





**Рис. 3.13.** Зависимость количества разбухающих межслоевых промежутков у Na-форм диоктаэдрических слоистых силикатов со слоями типа 2:1 от величины структурного заряда: 1 – пирофиллит; аскангель: 2, 3 – модифицированный; 4 – природный; монтмориллонит: 5 – уайомингский; 6 – огланльинский; 7 – нонтронит липовский; гидрослюда береговская: 8, 9 – модифицированная; 10 – природная; 11 – мусковит модифицированный; гидрослюда: 12 – иллинойская; 13 – железистая (Прибалтика); 14 – мусковит природный.

приводит к появлению в межслоевых промежутках обменных катионов-компенсаторов и ион-электростатических сил притяжения. Одновременно идет увеличение расстояния между слоями и уменьшение молекулярного компонента межслоевых связей. Последнее, а также высокая энергия гидратации катионов-компенсаторов приводят к появлению при  $E > 0.12$  гидратируемых межслоевых промежутков. Количество таких промежутков растет с увеличением заряда и достигает максимального значения при  $E \approx 0.30$ . При  $E > 0.6$  постепенно увеличивается влияние ион-электростатических сил притяжения между слоями, которые начинают преобладать над расклинивающими силами, что вызывает вначале частичное, а затем полное исчезновение разбухающих прослоев в структуре силикатов. Образованию слюдястых минералов с неразбухающей структурой во многом способствуют фиксация ионов  $K^+$  и переход их в необменный межслоевой комплекс.

Таким образом, при величине заряда 0–0.12 на 1/2 ячейки минералы со структурой 2:1 не разбухают, при величине заряда 0.12–0.30 ограниченно разбухают, при  $E \approx 0.30$ –0.60 полностью разбухают, а при дальнейшем росте заряда ( $E \approx 0.60$ –0.80) вначале вновь ограниченно разбухают, а затем полностью становятся неразбухаемыми (при  $E > 0.80$ ) (табл. 3.2).

#### *Влияние размера элементарной ячейки и жесткости структуры*

Как было показано в экспериментах Д.Равина и П.Лоу (Ravina, Low, 1972) и В.И.Осипова (1976, 1979), дальное действие псевдоморфных изменений (а ины-

Зависимость разбухаемости минералов со структурой 2:1 от величины структурного заряда

Минерал	Заряд $\frac{1}{2}$ ячейки	Набухание
Пирофилит	0-0.12	Не набухает
Смешанослойные	0.12-0.30	Ограниченно набухают
Монтмориллонит	0.30-0.60	Набухает
Смешанослойные	0.60-0.80	Ограниченно набухают
Иллит и мусковит	>0.80	Не набухают

ми словами, толщина пленки адсорбированной воды на поверхности слоистых силикатов) зависит от кристаллохимических особенностей минералов и прежде всего от степени несоответствия параметров структуры воды и минерала. При незначительном различии их структурных параметров толщина адсорбционной пленки минимальна, а по мере увеличения различий она возрастает.

Расчеты толщины пленки воды адсорбированной различными монтмориллонитами при  $P/P_s \approx 0.98$  подтверждают этот вывод. Как видно на рис. 3.14, с увеличением размера элементарной ячейки Na-монтмориллонитов по оси  $b$  и приближении его к  $9.0 \text{ \AA}$  (размер гексагональной ячейки структуры воды) толщина адсорбционной пленки воды ( $\Delta h$ ) снижается от  $0.50 \text{ нм}$  (огланлынский монтмориллонит) до  $0.30 \text{ нм}$  (асканский монтмориллонит).

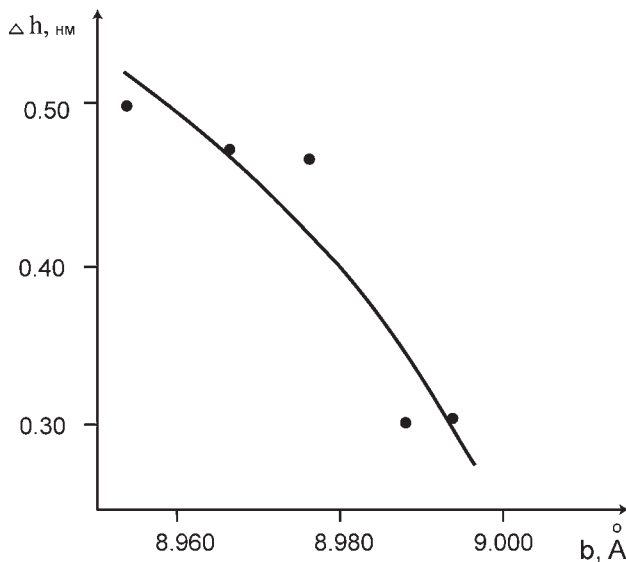


Рис. 3.14. Зависимость толщины пленки воды, адсорбированной Na-монтмориллонитами при  $P/P_s \approx 0.98$ , от размера их элементарной ячейки по оси  $b$ .

Аналогичные расчеты, проведенные для каолинитов, показали, что закономерность возрастания удельной гидратируемости для этих минералов сохраняется такой же, как у монтмориллонитов, однако толщина пленки адсорбированной воды у каолинитов почти на порядок больше, чем у монтмориллонитов (см. табл. 3.1). Это следует объяснить несколькими причинами. Во-первых, разница в размерах элементарной ячейки и структуры воды у каолинитов больше, чем у монтмориллонитов, а во-вторых, толщина частиц каолинита намного превосходит размер элементарной ячейки монтмориллонита по оси  $c$ , что делает структуру каолинита намного более жесткой и менее деформируемой, чем структура монтмориллонита.

Интересны результаты, полученные для Na-пирофиллита и кристаллических слюд (мусковита и биотита). Все три минерала, так же как и смектиты, обладают структурой 2:1, но не разбухающей при гидратации и сохраняющей свою высокую жесткость. Поэтому по способности адсорбировать воду эти минералы стоят ближе к каолинитам, чем к смектитам: толщина пленки воды при  $P/P_s \approx 0.98$  составляет у пирофиллита 2.9 нм, мусковита 1.9 нм, а биотита – 7.23 нм. Разница размера ячейки этих минералов по сравнению с размером гексагональной ячейки воды ( $\Delta b$ ) составляла у пирофиллита 0.079, мусковита 0.010, а у биотита 0.276 Å. При этом у мусковита эта разница имеет обратный знак, т.е. размер ячейки мусковита превосходит размер условной ячейки воды. Поэтому при гидратации этого минерала, очевидно, происходит не растяжение, а сжатие решетке.

### *Влияние катионов-компенсаторов*

Влияние катионов-компенсаторов на адсорбцию воды проявляется за счет: а) гидратации катионов, находящихся на внешних гранях и межслоевом пространстве минералов; б) участия катионов в образовании ионно-электростатических связей между структурными слоями и влияния на разбухание структуры; в) изменения параметра  $b$  структурной ячейки минералов.

Изучение процесса гидратации различных катионных форм монтмориллонита показало, что обменные катионы не только компенсируют структурный заряд минерала, но и влияют на размер его ячейки (Осипов, 1979). Если диаметр обменного катиона меньше размера дитригональной кислородной ячейки, то присутствие катиона может увеличивать разворот тетраэдров и уменьшать размер ячейки. В результате гидрофильность поверхности монтмориллонита возрастает. При введении в обменный комплекс катиона с диаметром, равным или большим размера дитригональной ячейки, может наблюдаться обратный процесс – уменьшение разворота тетраэдров и увеличение размера элементарной ячейки, что приводит к снижению гидрофильности поверхности. Действительно, размер ячейки у одновалентных форм аскангеля в дегидратированном состоянии изменяется по следующей закономерности  $Cs^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$ , т.е. в той же последовательности, в какой изменяется ионный радиус этих катионов, в то время как способность адсорбировать воду у этих форм монтмориллонита изменяется в обратном порядке.

### **3.1.6. Толщина адсорбционных пленок воды**

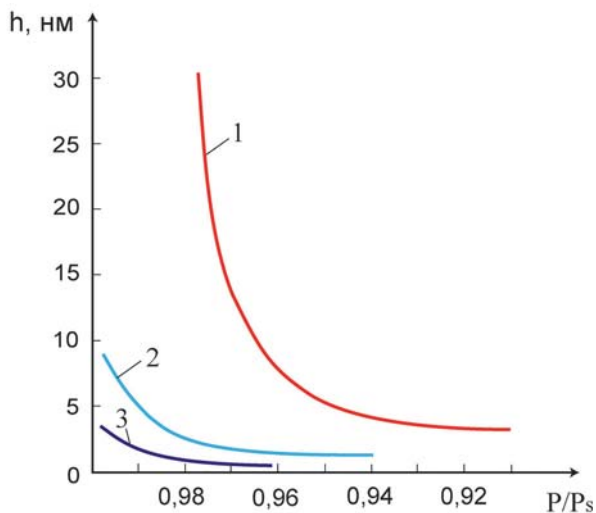
Прямое определение толщины адсорбционных пленок было осуществлено Б.В.Дерягиным и М.М.Кусаковым (1936), Б.В.Дерягиным (1952), А.Риидом и

Д.Китченером (Read, Kitchener, 1969), М.Аронсом и Х.Принсенем (Aronson, Prinsen, 1978) и др. путем адсорбции водяного пара на плоских поверхностях стекла, кварца и слюды с одновременным эллипсометрическим измерением толщины образующейся полимолекулярной пленки. Представленные на рис. 3.15 данные свидетельствуют о сильном влиянии поверхности на толщину адсорбционного слоя. Р.Пэшли и Д.Китченер (Pashley R.M., Kitchener J.A., 1979), добившиеся наиболее высокой степени очистки поверхности кварца, получили толщину адсорбционной пленки 20–30 нм при  $P/P_s=0.975$  (рис. 3.15, кривая 1). Кривые 2 и 3 были получены в аналогичных условиях для слабоочищенных поверхностей того же кварца. Значения толщин пленки снизились до 4–10 нм как результат загрязнения поверхности, ведущего к ее гидрофобизации.

Интересные экспериментальные данные по изучению толщины адсорбционных пленок получены с применением спектральных методов (ИК спектроскопии, ЯМР, ЭПР). С помощью ЯМР установлена толщина тонких пленок на различных силикатных поверхностях (Тарасевич, Овчаренко, 1975; Квливидзе, Краснушкин, 1975; Тарасевич, 1980; Sermon, 1980). В зависимости от гидрофильности подложки она изменялась от 1.5 до 30 нм.

Р.Паршлеем и Д.Куирком (Parshley, Quirk, 1989), а затем Р.Паршлеем и Д.Израелашвилли (Parshley, Jsraelachvilli, 1984 а, б) проведены эксперименты по изучению расклинивающего действия адсорбционных пленок в зазоре между двумя гладкими поверхностями слюды. Было установлено, что расклинивающее действие проявляется при толщине пленки, равной 10–15 монослоям воды, т.е. 2.5–5 нм.

Применительно к глинистым минералам толщина адсорбционных пленок находилась расчетным путем (Осипов, 1976, 1979). Расчет проводился для различных слоистых силикатов, для которых были получены изотермы адсорбции



**Рис. 3.15.** Экспериментальные значения толщины пленок адсорбированной воды при различных значениях относительной упругости пара ( $P/P_s$ ): 1 – для очищенной поверхности кварца; 2, 3 – для слабо очищенных (гидрофилизованных) поверхностей кварца (Pashley and Kitchener, 1979).

и рассчитана масса адсорбированной воды на единицу массы минерала при относительной влажности  $P/P_s \approx 0.98$ . Одновременно была найдена удельная поверхность изучаемых минералов. На основании этих данных рассчитана толщина адсорбционных пленок (см. табл. 3.1).

Согласно полученным данным толщина пленки изменяется от 0.3 до 7.2 нм. При этом имеется взаимосвязь толщины пленки с кристаллохимическими особенностями минералов. В частности, на поверхности кристаллов каолинита образуется пленка адсорбированной воды значительно большей толщины, чем у монтмориллонита. У различных каолинитов она составляет 3.4–4.0 нм, а у монтмориллонитов 0.3–0.5 нм. Гидрослюды имеют промежуточное значение (1.3 нм). Эти данные согласуются с величинами удельной теплоты смачивания, значения которых наибольшие для каолинита и более низкие у вермикулита и смектитов (Van Olphen, 1963).

Важно отметить, что толщина пленки существенно зависит от наличия на поверхности адсорбента инородных активных центров, нарушающих геометрию расположения активных центров кристаллической решетки минерала. К таким «загрязнителям» относятся катионы адсорбционного слоя двойного электрического слоя частиц, оказывающие деструктурирующее действие на адсорбционную пленку молекул воды. С увеличением заряда минерала и количества катионов в адсорбционном слое толщина пленки адсорбированной воды снижается. Этот факт, а также различие в жесткости структуры минералов являются причинами того, что смектиты имеют меньшую по толщине пленку структурированной воды, чем минералы группы каолинита.

Таким образом, увеличение количества и валентности катионов в двойном электрическом слое минералов, с одной стороны, увеличивает общее содержание физически связанной воды вблизи минеральной поверхности за счет гидратных комплексов катионов, а с другой – снижает толщину структурированного слоя адсорбированной воды со структурой, отличной от структуры свободной воды.

### ***3.1.7. Плотность глинистых минералов***

Глинистые минералы с разбухающей кристаллической структурой при гидратации проявляют специфическое свойство – способность уменьшать свою плотность. Масса таких минералов при гидратации остается неизменной, а их объем возрастает из-за адсорбции молекул воды на внутренних базальных поверхностях и их расклинивающего действия. В результате расстояние между структурными слоями возрастает, объем минерала увеличивается, а его плотность снижается. При этом связь между структурными слоями сохраняется, минерал остается единым физическим телом.

Адсорбированная вода, находящаяся в межплоскостном пространстве в физически связанном состоянии, не входит в состав минерала, т.е. не увеличивает его массу. Отметим, что межслоевое пространство не относится к поровому объему глинистых пород, так как находится внутри кристалла, хотя и заполняется молекулами воды. Таким образом, в результате кристаллического разбухания в глинах образуется специфическое внутрикристаллическое пространство, заполненное адсорбированной водой и не являющееся активными порами. Это создает ряд проблем, связанных с оценкой истинной (активной)



пористости глинистых пород, ответственной за флюидо-, газопроницаемость и сжимаемость глин.

Известны результаты изучения изменения плотности глинистых минералов в результате их гидратации. Наибольший интерес заслуживают данные В.Г.Шлыкова и П.В. Трапезникова (2002), которые установили, что у минералов смектитовой группы при их увлажнении до гигроскопической влажности плотность снижается на 21% по сравнению с плотностью в дегидратированном состоянии. По данным японских ученых, уменьшение минеральной плотности монтмориллонита при аналогичных условиях составляет 27% (Wada, Wada, 1977). Еще раньше расчет плотности глинистых минералов в воздушно-сухом состоянии провели Е.К.Лазоренко и О.Н.Вынар (1975). Ими установлено, что плотность каолинита составляет 2.58–2.61 г/см<sup>3</sup>, монтмориллонита 2.0 г/см<sup>3</sup>, вермикулита 2.4–2.7 г/см<sup>3</sup>, нонтронита 2.3 г/см<sup>3</sup>, хлорита 2.6–3.4 г/см<sup>3</sup>. Недавние исследования В.И.Осипова (2011) показали, что снижение плотности при гидратации монтмориллонитов может составлять в среднем 48%, а ее величина достигать 1.40 г/см<sup>3</sup>.

Точное определение минеральной плотности имеет важное практическое значение при оценке деформационных, фильтрационных, термических и других свойств глинистых пород и поэтому заслуживает тщательного рассмотрения в теоретическом и методическом отношениях.

#### *Методические аспекты*

С методических позиций выявление роли адсорбированной воды важно при определении плотности глинистых минералов. Предлагалось воду, адсорбированную на внешних и внутренних плоскостях, относить к массе минерала (Вялов, 1978; Цытович, 1983; Столяров, 2010). С физической точки зрения такое утверждение несостоятельно, так как физически связанная (адсорбированная) вода в отличие, например, от конституционной воды гипса ( $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ ), не входит в состав минерала и не может считаться его частью. Кроме того, ее масса переменна и зависит от физико-химических и термодинамических свойств среды.

Не менее важен вопрос о плотности прочносвязанной воды. Казалось бы, что модификация структуры воды тонких адсорбционных пленок должна сопровождаться изменением ее плотности. Однако косвенные данные свидетельствуют о том, что этого не происходит или вариации плотности незначительны (Тарасевич, 1980; Квливидзе, Краснушкин, Злочевская, 1988). Тщательное измерение показателей преломления тонких (7 нм) пленок на кварце и прослоев воды толщиной 5–10 нм между пластинами слюды не показало существенных отклонений плотности связанной воды по сравнению со свободной водой (Hall, 1970). Имеющиеся расчетные значения позволяют считать, что плотность адсорбированной воды вблизи твердой подложки не превышает 1.017 г/см<sup>3</sup>. По мере удаления от подложки она становится близкой к плотности свободной воды (Toxvaerd, Praestgaard, 1977; Silivan, Steel, 1978). Поэтому в практических целях можно считать, что плотность прочносвязанной воды идентична плотности воды в свободном состоянии.

Этот вывод имеет принципиальное значение при определении минеральной плотности слоистых силикатов в воде. Согласно методике, применяемой в на-

стоящее время при определении минеральной плотности, находят массу пикнометра с суспензией ( $m_1$ ) и с дистиллированной водой ( $m_2$ ). На основании этого рассчитывается масса взвешенного в воде минерала ( $m_0 = m_1 - m_2$ ). Поскольку плотность связанной воды близка к ее плотности в свободном состоянии, то масса воды, адсорбированная на внешних поверхностях и в межслоевых промежутках разбухающих глинистых минералов, не учитывается при нахождении  $m_0$ . В результате на основании получаемых значений  $m_0$  и плотности воды  $\rho_w = 1 \text{ г/см}^3$  определяют объем негидратированного минерала.

В то же время в природных условиях глинистые минералы находятся всегда в гидратированном состоянии. Поэтому реальный объем минералов с разбухающей решеткой превышает объем негидратированного минерала на суммарный объем межслоевых промежутков. Отсюда следует важный вывод – при определении плотности твердой компоненты глинистых пород по общепринятой методике с применением воды получают завышенные значения плотности. При этом ошибка определения возрастает с увеличением в породе глинистых минералов с разбухающей структурой.

Определение плотности разбухающих минералов в инертных жидкостях дает, как правило, иные результаты по сравнению с определениями в воде. Это объясняется тем, что каждой жидкости соответствует специфический параметр межслоевого пространства ( $d_{001}$ ), зависящий от размеров органических молекул и их адсорбируемости, который отличается от аналогичного показателя при адсорбции воды. Поэтому плотности минералов, определенные с применением инертных жидкостей, будут отличаться от тех, которые характерны для этих минералов, находящихся в природных условиях. В связи с этим определение плотности разбухающих минералов в инертных жидкостях лишено смысла. Применение последних оправдано только для целей идентификации минералов.

Важно отметить, что образование адсорбционной пленки воды в межслоевом пространстве разбухающих минералов идет до максимальной гигроскопической влажности ( $P/P_s \approx 0.98\%$ ). Поэтому минимальное значение плотности, соответствующее их природному состоянию, достигается при  $W_{mg}$ . Этот факт необходимо учитывать при расчете плотности разбухающих минералов в гидратированном состоянии. В.Г.Шлыков и П.В.Трапезников (2002), рассчитавшие плотность монтмориллонита, получили  $\rho_m$  равную  $2.15 \text{ г/см}^3$ . Однако эта величина не минимальная, так как определялась при гигроскопической влажности минерала. При увлажнении до  $W_{mg}$  плотность монтмориллонита уменьшается еще больше (табл. 3.3) и достигает величины, соответствующей ее значению в природных условиях.

### *Расчет плотности*

В минералогической практике плотность глинистых минералов рассчитывается в атомных единицах, исходя из структурных формул минералов и их рентгеновских показателей для негидратированного (сухого) минерала. Для расчета плотности используется следующее выражение:

$$\rho_m = \frac{M}{VN_A}, \quad (3.2)$$

где  $\rho_m$  – плотность минерала,  $M$  – молекулярная масса элементарной ячейки минерала,  $V$  – объем элементарной ячейки,  $N_A$  – число Авогадро, равное

$6.022 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>. Объем элементарной ячейки равен произведению ее параметров по осям  $a$ ,  $b$  и  $c$ , значения которых находят из данных рентгеновского анализа:  $a = b/\sqrt{3}$ ,  $b = 6d_{060} \approx 2d_{020}$ ,  $c = d_{001}$ .

В табл. 3.3 приведены результаты расчета плотности негидратированных слоистых силикатов со структурой 1:1, 2:1 и 2:1:1 по формуле (3.2). Для каждого минерала был определен валовый химический состав, рассчитана структурная формула, найдены параметры элементарной ячейки. Как следует из полученных данных, плотность негидратированных минералов изменяется в зависимости от химического состава от 2.60 г/см<sup>3</sup> (каолинит) до 2.98 г/см<sup>3</sup> (нонтронит), проявляя тенденцию к возрастанию с увеличением содержания тяжелых элементов.

Минимальная минеральная плотность ( $\rho_m'$ ), которую приобретают глинистые минералы с разбухающей решеткой при гидратации, может быть найдена расчетным путем на основе рентгеновских данных или по результатам определения удельной поверхности и максимальной гигроскопической влажности. В первом случае находят структурную формулу и параметры кристаллической решетки минерала по осям  $a$ ,  $b$  и  $c$  при влажности  $W = P/P_s \approx 0.98\%$ . После этого рассчитывается  $\rho_m'$  с использованием формулы (3.2). В табл. 3.3 приведены значения  $\rho_m'$  для основных глинистых минералов, полученные таким путем. Для расчета использовались значения  $d_{001}$ : для монтмориллонита 19.2 Å, вермикулита 15.0 Å, нонтронита 19.0 Å, гидрослюда 10.7 Å, иллита 10.25 Å.

В том случае, когда отсутствуют данные о химическом составе глинистых минералов и их структурных формулах, расчет минимальной плотности минералов ( $\rho_m'$ ) может быть произведен на основе их удельной поверхности и массы воды, адсорбированной единицей массы минерала при относительной влажности  $P/P_s \approx 0.98\%$ . Удельную поверхность определяют расчетным или экспериментальным путем. Расчеты показывают, что суммарная площадь внутренних (базальных) поверхностей 1 г, например, сухого монтмориллонита при толщине структурного слоя 0.96 нм составляет 760 м<sup>2</sup>. Площадь боковых сколов зависит от дисперсности минерала. Для неразбухающих минера-

Таблица 3.3

**Плотность глинистых минералов в негидратированном и гидратированном состояниях**

Минерал	Структурная формула	Плотность, г/см <sup>3</sup>	
		негидратированный ( $\rho_m$ )	гидратированный ( $\rho_m'$ )
Каолинит	$Al_2(Si_4O_{10})(OH)_2$	2.60	2.60
Монтмориллонит	$K_{0.33}(Al_{1.67}Mg_{0.33})Si_4O_{10}(OH)_2$	2.72	1.40
Вермикулит	$K_{0.7}(Al, Si)_4Mg_3O_{10}(OH)_2$	2.73	1.86
Гидрослюда	$K_{0.6}Na_{0.1}(Al_{1.87}Fe_{0.01}Mg_{0.04})(Si_{3.35}Al_{0.65})O_{10}(OH)_2$	2.76	2.68
Иллит	$K_{0.62}Ca_{0.08}Na_{0.30}(Al_{1.66}Fe^{3+}_{0.02}Fe^{2+}_{0.1}Mg_{0.22})(Si_{3.52}Al_{0.48})O_{10}(OH)_2$	2.75	2.72
Нонтронит	$K_{0.33}Fe^3(Si_{3.69}Al_{0.33})O_{10}(OH)_2$	2.98	1.57
Хлорит	$(Si_{3.11}Al_{0.89})(Al_{1.90}Fe^{3+}_{0.32}Fe^{2+}_{1.79}Mg_{1.32})O_{10}(OH)_8$	2.94	2.94

лов она составляет 30–40% от общей площади удельной поверхности (Cases et al., 1986). У минералов с разбухающей решеткой роль боковых поверхностей значительно меньше. Даже у самых грубых по дисперсности разностей разбухающих слоистых силикатов площадь боковых сколов не превышает 15% от общей удельной поверхности. В расчетах ее можно принимать равной 5–10%. Поэтому общая теоретически возможная удельная поверхность разбухающих минералов составляет не более 800–830 м<sup>2</sup>/г. Вместо теоретически рассчитанной допускается использование экспериментально определенной величины удельной поверхности.

Знание удельной поверхности позволяет расчетным путем найти толщину гидратной пленки на базальных поверхностях ( $\Delta h$ ), образующейся при максимальной гигроскопической влажности (см. табл. 3.1). Значение  $\Delta h$  можно получить также с помощью дифрактограммы. Так, например, для монтмориллонита  $\Delta H = d_{001} - 0.96$  нм, где  $\Delta H = 2\Delta h$ .

Если принять, что вода адсорбируется в межслоевом пространстве ровным слоем, покрывающим все базальные поверхности, то образование гидратной прослойки молекул воды толщиной  $\Delta h$  в разбухающих минералах приводит к адсорбции следующей массы воды ( $m_w$ ):

$$m_w = S^* \Delta h \rho_w, \quad (3.3)$$

где  $\rho_w$  – плотность адсорбированной воды равная 1 г/см<sup>3</sup>,  $S^*$  – удельная поверхность за вычетом площади внешних поверхностей минерала,  $\Delta h$  – толщина адсорбционной пленки воды на базальной поверхности минерала ( $\Delta h = \Delta H/2$ ).

Зная массу воды, адсорбированной в межслоевом пространстве минерала ( $m_w$ ), а также массу ( $m$ ) и плотность негидратированного минерала ( $\rho_m$ ), плотность воды ( $\rho_w$ ), можно найти плотность гидратированного минерала ( $\rho_m'$ ):

$$\rho_m' = \frac{m}{\frac{m}{\rho_m} + \frac{m_w}{\rho_w}}. \quad (3.4)$$

Рассчитанные таким образом плотности для различных монтмориллонитов приведены в табл. 3.4.

Из полученных данных следует, что ошибка определения реальной плотности монтмориллонита по традиционной методике в воде составляет от 32 до 55%. Даже в том случае, когда в составе исследованных глин содержится, например, 10, 30 и 50% смектитовых минералов, максимальная ошибка определения плотности твердой компоненты грунта может достигать соответственно 5, 16 и 30%.

Помимо монтмориллонитов изменение плотности при гидратации происходит у вермикулитов и смешанослойных, содержащих разбухающие слои. Значения  $\rho_m'$ , рассчитанные для смешанослойных минералов иллит-монтмориллонитового состава в зависимости от содержания неразбухающих иллитовых слоев, приведены в табл. 3.5

Существенное влияние на реальную плотность разбухающих глинистых минералов оказывает состав обменных катионов. Это связано с зависимостью размера межслоевого пространства от состава обменного комплекса (см. рис. 3.9). Очевидно, что для Li<sup>+</sup> и Na<sup>+</sup> форм монтмориллонита понятие «плотность минерала» не имеет физического смысла, поскольку эти формы минерала при увлажнении непрерывно разбухают и перестают существовать как единое тело,

Таблица 3.4

Значения плотности монтмориллонитов при относительной влажности  $P/P_s \approx 0.98$ 

Минерал	Удельная поверхность*, м <sup>2</sup> /г	Влажность при $P/P_s \approx 0.98$ , %	Толщина пленки адсорбированной воды ( $\Delta h$ ), нм	Плотность минерала, $\rho_m'$ , г/см <sup>3</sup>
Монтмориллонит (Огланлынский месторождение, Туркмения)	850	45	0.50	1.22
Монтмориллонит (Аптон, Уайминг, США)	780	39.6	0.48	1.34
Монтмориллонит «аскангель» (Асканья, Грузия)	780	38.7	0.47	1.34
Монтмориллонит «асканглина» (Асканья, Грузия)	650	20.7	0.30	1.77
Монтмориллонит (Черкасское месторождение, Украина)	540	17.4	0.31	1.86

\*С учетом поправки на площадь боковых сколов.

Таблица 3.5

Зависимость плотности гидратированных смешанослойных минералов иллит-монтмориллонитового состава от количества иллитовых слоев

Количество иллитовых слоев, %	Плотность ( $\rho_m'$ ), г/см <sup>3</sup>
10	1.52
20	1.66
30	1.80
40	1.93
50	2.05
60	2.04
70	2.32
80	2.46

распадаясь на элементарные структурные слои, которые хотя и сохраняют исходную структуру, но по своему состоянию больше походят на гелеобразное вещество.

Для других катионных форм монтмориллонита реальная плотность минерала в природных условиях будет отвечать состоянию его кристаллической решетки при полной гидратации межслоевого пространства, достигаемого при максимальной гигроскопической влажности ( $P/P_s \approx 0.98$ ). Рассчитанные значения  $\rho_m'$  для различных катионных форм монтмориллонита из месторождения Асканья (Грузия) представлены в табл. 3.6.

Плотность катионных форм монтмориллонита

Катионная форма	$d_{001}$ при $P/P_s \approx 0.98$ , нм	Толщина гидратной межслоевой пленки, ( $\Delta H$ ), нм	Плотность минерала ( $\rho_m$ ), г/см <sup>3</sup>
K <sup>+</sup>	1.50	0.52	1.75
Cs <sup>+</sup>	1.37	0.39	1.93
Mg <sup>2+</sup>	1.98	1.00	1.32
Ca <sup>2+</sup>	1.92	0.94	1.36
Ba <sup>2+</sup>	1.89	0.91	1.38
Fe <sup>3+</sup>	1.98	1.00	1.32

### Плотность твердой компоненты глинистых пород

В настоящее время в грунтоведении используются значения плотности твердой компоненты глинистых грунтов, определяемые пикнометрическим методом с применением воды или инертных жидкостей (керосина, метанола, ацетона, бензола и др.). Считается, что средние значения  $\rho_s$  для супесей равно 2.70 г/см<sup>3</sup>, суглинков – 2.71 г/см<sup>3</sup> и для глин – 2.74 г/см<sup>3</sup>. Указанные значения не соответствуют расчетным данным. Кроме того, они не уменьшаются, а возрастают с увеличением глинистости пород. Применяемые значения являются завышенными, что приводит к серьезным ошибкам при расчете пористости, коэффициента пористости и других показателей глинистых пород.

Наиболее достоверный метод определения  $\rho_s'$  основан на проведении количественного минерального анализа глин (Шльков, Трапезников, 2002). В этом случае представляется возможным нахождение интегральной величины  $\rho_s'$ . Исходя из количественного содержания каждого минерала и табулированного значения его минеральной плотности в природных условиях, можно найти реальную величину  $\rho_s'$ :

$$\rho_s' = \sum_i^i \rho_i' X_i, \quad (3.5)$$

где  $\rho_i'$  - плотность  $i$ - минерала с учетом его разбухаемости,  $X_i$  – содержание минерала в породе.

С помощью программных средств в расчетах можно использовать значения  $\rho_m'$  глинистых минералов, получаемые на основании конкретных значений  $d_{001}$ .

Однако этот метод расчета труднореализуем из-за отсутствия надежных методов количественного анализа минерального состава пород. Поэтому для практических целей необходимо использование более простых приемов нахождения  $\rho_i'$ . При массовых определениях такой подход может быть оправданным, даже несмотря на снижение точности определения значений  $\rho_s'$ . В основу могут быть взяты данные по общему содержанию глинистых минералов в породе и присутствию среди них минералов с разбухающей решеткой. Наиболее чувствительные индикаторы того и другого – максимальная гигроскопическая влажность и показатели пластичности. Поэтому задача заключается в установлении корреляции между  $\rho_s'$  и этими показателями.



Авторами приведены расчеты по нахождению корреляции между значениями плотности твердой компоненты породы ( $\rho_s'$ ), рассчитанными по формуле (3.4), и значениями числа пластичности ( $I_p$ ) и верхнего предела пластичности ( $W_L$ ). Для расчета использовались данные по анализу минерального состава глинистых пород, опубликованные ранее для глин различного генезиса и возраста (Грабовска-Ольшевска, Осипов, Соколов, 1984). Графики рассеяния коррелируемых параметров показаны на рис. 3.16.

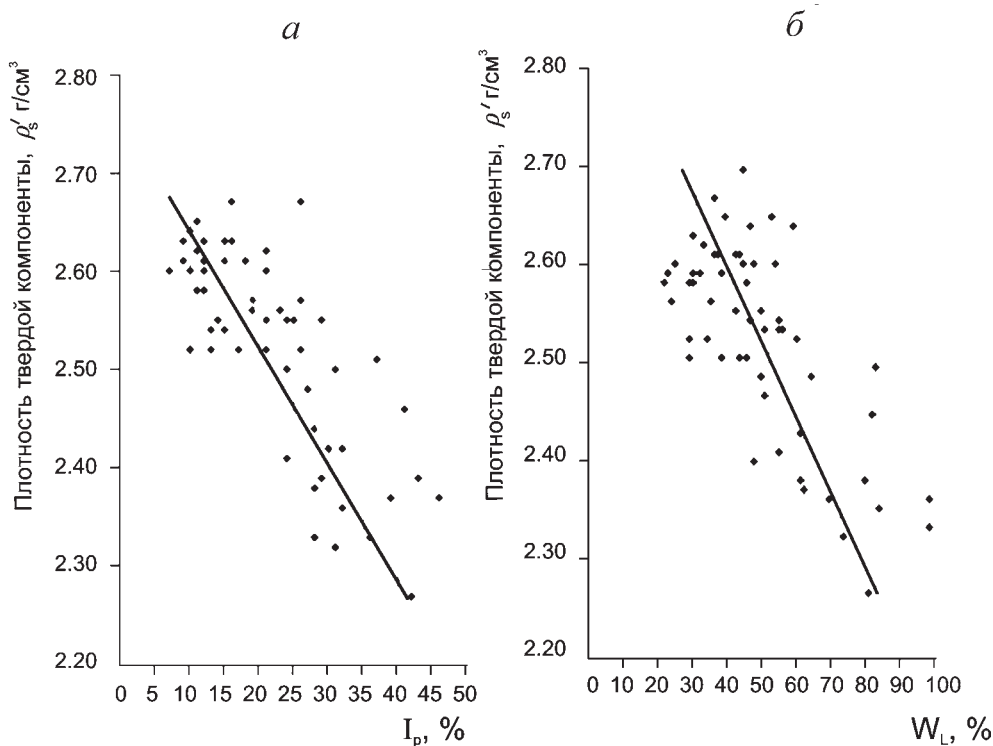
Несмотря на невысокую точность полуколичественного анализа минерального состава глинистых пород, представленные графики свидетельствуют о наличии отчетливой корреляции значений плотности твердой компоненты с показателями пластичности пород. Коэффициент корреляции для значений  $\rho_s'$  и  $I_p$  составил  $-0.77$ , а для  $\rho_s'$  и  $W_L$   $-0.72$ . Соответствующие уравнения корреляции для указанных пар имеют следующий вид (Осипов, 2011 б):

$$\rho_s' = 2.76 - I_p/76.8, \quad (3.6)$$

$$\rho_s' = 2.91 - W_L/121. \quad (3.7)$$

С повышением точности количественного минерального анализа глинистых пород возможно получение более тесной корреляции.

Полученные результаты свидетельствуют о закономерном снижении плотности твердой компоненты пород с повышением их глинистости. Учитывая



**Рис. 3.16.** Графики рассеяния значений плотности твердой компоненты глинистых пород от числа пластичности (а) и верхнего предела пластичности (б).

более тесную корреляционную связь плотности твердого компонента с числом пластичности, зависимость (3.6) может быть рекомендована для оценки  $\rho_s'$ .

Для практических целей можно использовать табличные значения плотности твердой компоненты для отдельных разновидностей глинистых грунтов, как это делалось ранее. Для этих целей в табл. 3.7 приведены усредненные данные, полученные для супесей, суглинков, легких и тяжелых глин.

Разделение собственно глин на легкие и тяжелые связано с тем, что диапазон изменения  $\rho_s'$  для этой разновидности пород существенно возрастает с увеличением их глинистости. Согласно полученным данным для практических целей рекомендуется использовать следующие усредненные значения плотности твердой компоненты породы: для супесей 2.71 г/см<sup>3</sup>, суглинков 2.60 г/см<sup>3</sup>, легких глин 2.45 г/см<sup>3</sup> и тяжелых глин 2.36 г/см<sup>3</sup>.

### *Пористость глинистых пород*

Разбухание глинистых минералов и изменение плотности твердой компоненты пород имеет непосредственное отношение к оценке их пористости. Образуемое при разбухании межслоевое пространство формирует специфический вид внутрикристаллических пор, которые по размеру следует относить к ультрамикropорам. Важно, что они заполнены жидкой фазой, находящейся в специфическом структурном состоянии и не входящей в состав минералов. Пленки адсорбированной воды, заполняющие внутрикристаллические ультрамикropоры, обладают расклинивающим давлением, что делает их практически несжимаемыми в обычных термодинамических условиях. Кроме того, пленки затрудняют миграцию жидкой фазы и растворов в ультрамикropорах глин и обуславливают существование начального градиента фильтрации. Изменение количества внутрикристаллических ультрамикropор возможно только в геологическом масштабе времени при достижении определенного давления и температуры в процессе литогенеза в результате трансформации глинистых минералов и преобразования разбухающих разновидностей слоистых силикатов в неразбухающие.

Таким образом, внутрикристаллические ультрамикropоры образуют закрытое (неактивное) поровое пространство глин, которое практически не участвует в массопереносе и деформационных процессах, происходящих в активном (не занятом жидкой фазой с особыми свойствами) поровом пространстве. Это

**Таблица 3.7**

**Усредненные значения плотности твердой компоненты глинистых пород**

Глинистая порода	Число пластичности, $I_p, \%$	Интервал изменения плотности твердой компоненты, г/см <sup>3</sup>	Среднее значение плотности твердой компоненты ( $\rho_s'$ ), г/см <sup>3</sup>
Супесь	1–7	2.75–2.67	2.70
Суглинок	7–17	2.66–2.54	2.60
Легкая глина	17–27	2.53–2.41	2.45
Тяжелая глина	>27	<2.45	2.36

обстоятельство следует иметь в виду при оценке емкостных параметров глинистой толщи и ее сжимаемости при деформировании. Поэтому оценка и учет внутрикристаллической ультрамикropористости глин важны при решении многих практических задач.

Исходя из изложенного, представляется необходимым, наряду с оценкой общей (тотальной) пористости глин, как это делалось ранее, определять межкристаллическую (межчастичную) и межагрегатную пористость ( $n_o$ ), которая равняется общей пористости ( $n$ ) за вычетом суммарной величины внутрикристаллических ультрамикropор ( $n_s$ ):  $n_o = n - n_s$ . Величина общей пористости учитывается при оценке степени водонасыщения пор водой, включая связанную воду, в то время как межчастичная и межагрегатная пористость может включать открытую (активную) и пассивную (закрытую) пористость. Первая используется при изучении компрессии и консолидации глин, а также решении фильтрационных, ресурсных и других задач.

Определение количества внутрикристаллических ультрамикropор ( $n_s$ ) можно проводить на основании выражения:

$$n_s = \frac{\rho_s - \rho_s'}{\rho_s} \times 100\%, \quad (3.8)$$

где  $\rho_s$  – плотность твердой компоненты породы, найденная стандартным (пикнометрическим) методом в воде,  $\rho_s'$  – аналогичное значение, полученное по расчетной формуле (3.4). Полученные значения сведены в табл. 3.8.

Таблица 3.8

**Количество внутрикристаллических пор в различных глинистых породах**

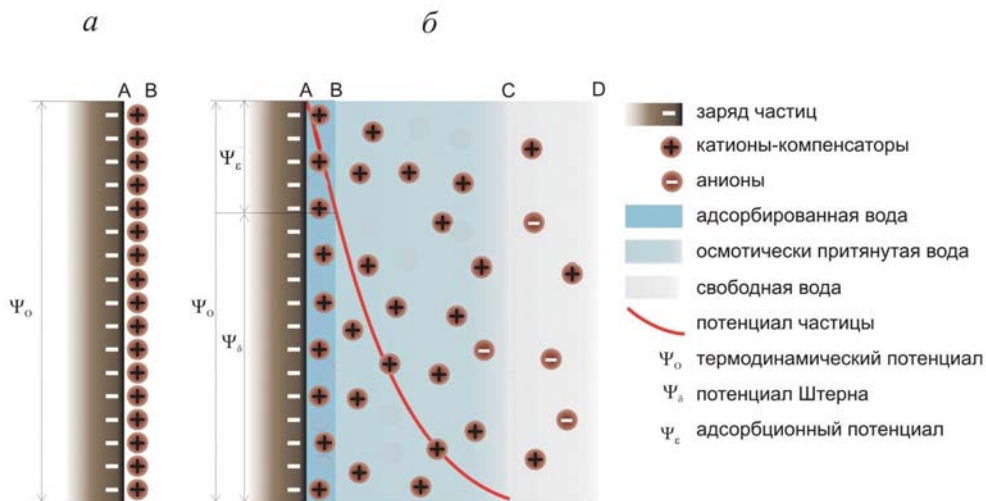
Глинистая порода	Плотность твердой компоненты, г/см <sup>3</sup>		Внутрикристаллическая ультрамикropористость, $n_s$ , %
	$\rho_s$	$\rho_s'$	
Супеси	2.70	2.70	<1
Суглинки	2.71	2.60	4.0
Легкие глины	2.74	2.48	9.5
Тяжелые глины	2.74	2.36	13.9

## 3.2. Поверхностные явления на границе минерал–вода

### 3.2.1. Формирование двойного электрического слоя

Частицы глинистых минералов несут электрический заряд, который нейтрализуется ионами-компенсаторами, располагающимися на внешних и внутренних гранях кристаллитов. Таким образом, на поверхности частиц существует *двойной электрический слой* (ДЭС), внутренняя часть которого представлена заряженной поверхностью минерала, а внешняя – ионами-компенсаторами (противоионами). При отсутствии влаги в окружающей среде ионы-компенсаторы полностью нейтрализуют заряд частицы и обуславливают ее электронейтральность (рис. 3.17, а).

При нахождении частицы во влажной атмосфере и особенно при ее непосредственном контакте с жидкой фазой, строение двойного электрического слоя изменяется: происходит гидратация ионов-компенсаторов, в результате кото-



**Рис. 3.17.** Строение двойного электрического слоя на базальных поверхностях глинистых частиц: *a* – в дегидратированном состоянии, *b* – в водной среде. АВ – адсорбционный слой Штерна-Гельмгольца, ВС – диффузный слой Гуи-Чэпмена, СД – внешний раствор.

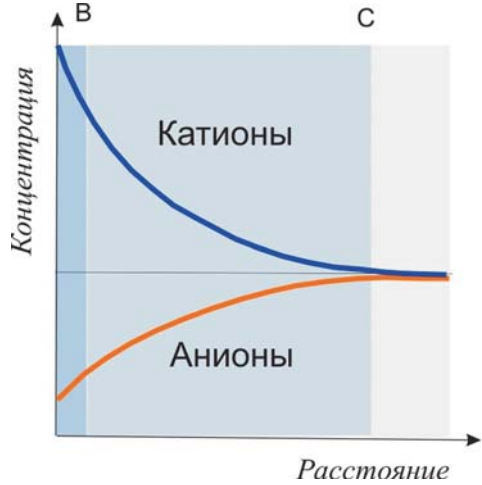
рой их взаимодействие с поверхностью частицы ослабевает. У некоторых ионов энергия взаимодействия с минеральной поверхностью становится меньше энергии их теплового движения, что приводит к «размытию» ионного покрова частиц и отходу (диффузии) части ионов на некоторое расстояние от поверхности минерала. Отошедшие от поверхности ионные комплексы не теряют связь с частицей, а остаются в пределах ее электростатического поля. Таким образом, в водной среде часть противоположно заряженных ионов остается вблизи поверхности минерала, образуя *адсорбционный слой противоположно заряженных ионов* – слой Штерна-Гельмгольца, а часть отходит от поверхности и формирует внешний – *диффузный слой противоположно заряженных ионов* или слой Гуи-Чэпмена (рис. 3.17, *b*). Учитывая, что заряд глинистых частиц отрицательный, в адсорбционной и диффузной частях двойного электрического слоя удерживаются положительно заряженные катионы, а отрицательно заряженные анионы, наоборот, вытесняются в свободный раствор (рис. 3.18).

Образование диффузного слоя вносит существенное изменение в структуру электрического поля частицы: если в воздушной среде поверхностный потенциал частицы, получивший название *термодинамического* ( $\psi_0$ ), полностью компенсируется ионами-компенсаторами, находящимися на поверхности частиц, то в водной среде с образованием диффузного слоя ионов компенсируется только часть поверхностного потенциала ( $\psi_\epsilon$  – адсорбционный потенциал), а некомпенсированный заряд образует электростатическое поле, распространяющееся на некоторое расстояние от поверхности частиц (см. рис. 3.17*б*). Потенциал этого поля ( $\psi_\delta$  – потенциал Штерна) постепенно снижается с удалением от поверхности частицы за счет компенсации заряда ионами диффузного слоя. За пределами электростатического поля частицы внешний раствор (электролит) становится симметричным, т.е. количество катионов и анионов в нем выравнивается (см. рис. 3.18). Диффузный слой имеет намного бóльшую

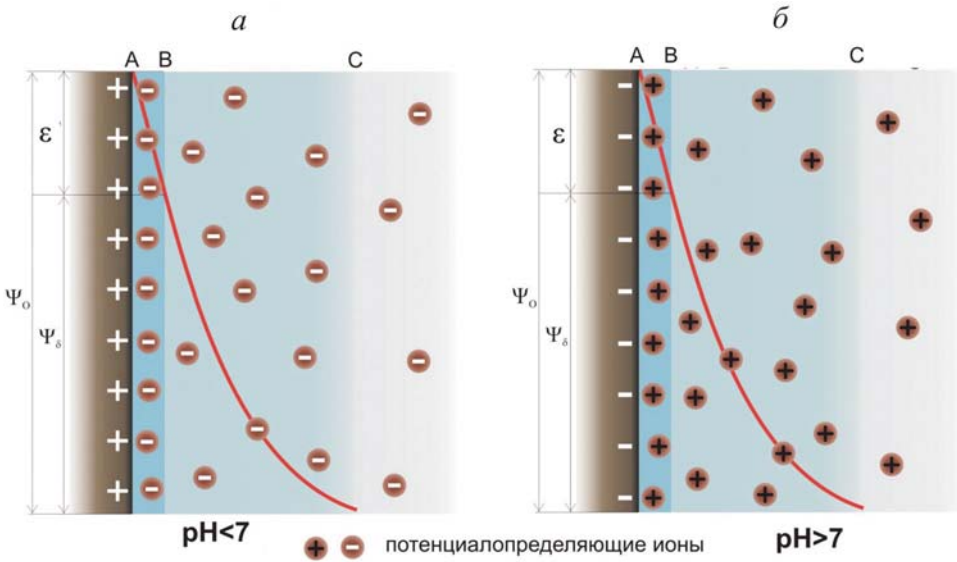
толщину по сравнению с адсорбционным слоем и определяет расстояние, на которое действует электростатическое поле частицы в водном растворе.

Формирование ДЭС на базальных поверхностях и сколах глинистых минералов идет по-разному. На базальных поверхностях потенциалопределяющим слоем служит поверхностный заряд минерала, обусловленный изоморфными замещениями: заряд отрицательный и постоянный. Протвиоионы представлены катионами, образующими адсорбционную и диффузные части двойного электрического слоя (см. рис. 3.17, б).

На боковых сколах формирование потенциалопределяющего слоя идет за счет диссоциации гидрофильных групп Si-OH и Al-OH. Поскольку процесс диссоциации зависит от концентрации и состава внешнего раствора, а также pH среды, то образующийся на сколах ДЭС заряд знакопеременный и непостоянный по своей величине. В щелочной среде скол несет отрицательный заряд, а протвиоионами являются катионы. В кислой среде картина обратная: скол заряжен положительно, а его заряд компенсируется анионами (рис. 3.19, а, б).

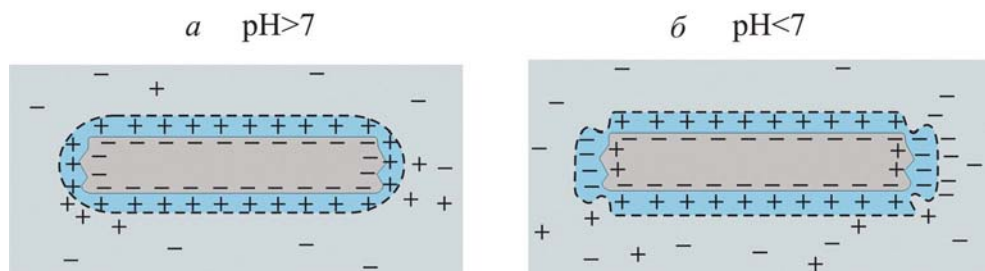


**Рис. 3.18.** Распределение катионов и анионов в диффузном слое.



**Рис. 3.19.** Строение двойного электрического слоя боковых сколов глинистых минералов: а – кислая среда, б – нейтральная и щелочная среда. Условные обозначения см. на рис. 3.17.

В соответствии с этим структура двойного электрического слоя глинистых частиц может изменяться. В нейтральной и щелочной среде ДЭС глинистых частиц однородный: электрический заряд на базальных поверхностях и сколах имеет отрицательное значение, а диффузный слой образован катионами (рис. 3.20, а). В кислой среде ДЭС становится гетерополярным: сколы приобретают положительный заряд, а на базальных поверхностях заряд остается отрицательным. Соответственно, диффузный слой также изменяется: на базальных поверхностях он катионный, а на сколах анионный (рис. 3.20, б).



**Рис. 3.20.** Строение двойного электрического слоя глинистых частиц в щелочной (а) и кислой (б) среде.

### 3.2.2. Теория двойного электрического слоя

С начала XX столетия ведется кропотливое развитие теории двойного электрического слоя коллоидных частиц. К этим исследованиям причастен ряд выдающихся ученых в области коллоидной химии, физической химии, агрохимии. Фундаментальные разработки, ставшие классическими, выполнены Г.Гельмгольцем, Г.Гуи, Д.Чэпменом, О.Штерном, Д.Граэхэмом, М.Смолюховским, Г.Фрейндлихом и многими другими.

#### Теория Гуи-Чэпмена

Г.Гуи и Д.Чэпменом было установлено, что распределение ионов в водной среде вблизи заряженной поверхности происходит в соответствии с законом Больцмана:

$$n_{i(x)} = n_{i(\infty)} \exp\left(\frac{-v_i e \psi_x}{kT}\right), \quad (3.9)$$

где  $\psi_x$  – электростатический потенциал на некотором расстоянии  $x$  от поверхности частицы с поверхностным потенциалом  $\psi_o$ ,  $v_i$  – валентность иона  $i$ ,  $e$  – заряд электрона ( $1.602 \cdot 10^{-19}$  Кл). Символ  $n_{i(x)}$  отражает концентрацию иона в электролите на расстоянии  $x$  от поверхности частицы,  $n_{i(\infty)}$  – то же самое, но в объемном растворе. Величина  $kT$  является тепловой (броуновской) энергией, где  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура по Кельвину.

В симметричном растворе (1:1) плотность заряда  $\rho_x$  на расстоянии  $x$  от поверхности частицы находится из выражения:



$$\rho_x = \sum_i v_i e n_{i(x)}. \quad (3.10)$$

Подставляя  $n_{i(x)}$  из уравнения (3.9), получим:

$$\rho_x = \sum_i v_i e n_{i(x)} \exp\left(\frac{-v_i e \psi_x}{kT}\right). \quad (3.11)$$

На основании фундаментальной теоремы электростатики, известной как уравнение Пуассона, можно найти взаимосвязь между плотностью заряда  $\rho_x$  в точке  $x$  и электростатическим потенциалом  $\psi$  в этой точке, принимая диэлектрическую константу среды как  $\epsilon_r$ :

$$\nabla^2 \psi = \frac{\rho_x}{\epsilon_0 \epsilon_r}, \quad (3.12)$$

где  $\nabla^2$  – оператор Лапласа, который может быть выражен как  $d^2\psi/dx^2$  для одномерного случая, отвечающего двойному слою на плоской поверхности,  $\epsilon_0$  – электрическая постоянная ( $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м).

Подставляя значение  $\rho_x$  из уравнения 3.11, получим:

$$\partial^2 \psi / \partial x^2 = \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r} \sum_i v_i e n_{i(x)} \exp\left(\frac{-v_i e \psi_x}{kT}\right). \quad (3.13)$$

Решение уравнения (3.13) возможно только для конкретных условий. Для среднего поверхностного потенциала и концентрации раствора электролита до 0.1 М такое решение было дано Гуи-Чэпменом, а для низкого поверхностного потенциала и разбавленных растворов электролитов – Дебая-Гюккелем. В соответствии с решением Дебая-Гюккеля экспоненциальную часть уравнения (3.11) можно разложить на составляющие:

$$\exp(U) = 1 + U + \frac{U^2}{2!} + \frac{U^3}{3!} + \dots \quad (3.14)$$

Заменяя  $U = -v_i e \psi_x / (kT)$ , уравнение (3.12) можно преобразовать:

$$\partial^2 \psi / \partial x^2 = -\frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r} \sum_i v_i e n_{i(x)} \left[ 1 - \frac{v_i e \psi_x}{kT} + \frac{(v_i e \psi_x)^2}{2!(kT)^2} - \dots \right]. \quad (3.15)$$

Для конкретного случая поверхностного потенциала  $\psi_0 \leq 25.7$  мВ 1:1 электролита уравнение Пуассона-Больцмана приобретает следующий вид:

$$\partial^2 \psi / \partial x^2 = -\frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r} \left[ \sum_i v_i e n_{i(x)} - \frac{v_i^2 e^2 n_{i(x)} \psi_x}{kT} \right]. \quad (3.16)$$

Так как общий заряд ионов в объемном растворе равен нулю, то первое выражение в скобках уравнения (3.16) приравнивается нулю:

$$\sum_i v_i e n_{i(x)} = 0. \quad (3.17)$$

Тогда уравнение (3.16) приобретает вид:

$$\partial^2 \psi / \partial x^2 = \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r} \sum_i \frac{v_i^2 e^2 n_{i(x)} \psi_x}{kT}. \quad (3.18)$$

Это уравнение может быть упрощено введением параметра  $\alpha^2$ :

$$\alpha^2 = \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r kT} \sum_i v_i^2 e^2 n_{i(x)}. \quad (3.19)$$

Тогда уравнение (3.16) будет выглядеть так:

$$\partial^2 \psi / \partial x^2 = \alpha^2 \psi_x. \quad (3.20)$$

Величина  $\alpha$  характеризует параметр двойного электрического слоя, и его обратная величина получила название *дебаевской длины*, используемой обычно для характеристики толщины двойного электрического слоя ( $\delta=1/\alpha$ ).

Для расчета величины дебаевской длины необходимо знать распределение потенциала в любой точке, находящейся на расстоянии  $x$  от поверхности, в зависимости от величины поверхностного потенциала  $\psi_o$ . Для слабо заряженных частиц ( $\psi_o < 25.7$  мВ) это распределение выражается экспоненциальным уравнением:

$$\psi_x \approx \psi_o e^{-\alpha x}. \quad (3.21)$$

Для сильно заряженных частиц, когда  $\psi_o \gg 4kT/(ve)$  выражение имеет другой вид:

$$\psi_x \approx (4kT/(ve)) e^{-\alpha x}. \quad (3.22)$$

Из уравнения 3.20 следует, что на расстоянии  $1/\alpha$  электростатический потенциал  $\psi_x$  уменьшается до  $\psi_o/e$ , т.е. до 36.8%. На расстоянии  $4(1/\alpha)$  потенциал снижается до 2%, что вероятно можно взять за внешнюю границу диффузного слоя. В табл. 3.9 приведена величина параметра  $1/\alpha$  для различных электролитов и их концентраций.

Толщина ДЭС обусловлена целым рядом факторов, важнейший из которых ионная сила раствора ( $J$ ), которая, в свою очередь, зависит от валентности и концентрации катионов и анионов в растворе. Кроме того,  $\psi_x$  зависит от поверхностного потенциала слабо заряженных и не зависит от  $\psi_o$  сильно заряженных частиц.

Изложенная выше модель двойного электрического слоя, основанная на теории Гуи-Чэпмена, содержит ряд допущений:

1. Игнорируются реальные размеры ионов. Принимается, что ионы представляют точечные заряды;

2. Не учитываются структурные и электрические свойства молекул воды в адсорбированном состоянии. Диэлектрическая постоянная раствора электролита ( $\epsilon_s$ ) считается постоянной даже в условиях существования электростатического поля частиц;

Таблица 3.9

Толщина ( $1/\alpha$ ) диффузного слоя ионов для различных электролитов и их концентраций (Guvén, 1992)

Концентрация электролита, моль	Толщина диффузного слоя ионов ( $1/\alpha$ , нм) и тип электролита		
	1:1	2:2	3:3
$10^{-5}$	96.3	55.6	39.3
$10^{-4}$	30.4	17.6	12.4
$10^{-3}$	9.6	5.6	3.9
$10^{-2}$	3.0	1.8	1.2
$10^{-1}$	1.0	0.6	0.4
10	0.3	0.2	0.1

3. Поверхностный потенциал частиц считается равномерным по всей поверхности частиц. В действительности же распределение потенциала на поверхности глинистых частиц может быть неравномерным;

4. Не учитывается факт гидратации поверхности глинистых частиц и ионов в водных растворах;

5. Теория двойного электрического слоя не учитывает характер и распределение зарядов и потенциала на боковых сколах частиц.

### *Модификация Штерна*

Для преодоления перечисленных выше недостатков модели ДЭС, основанной на теории Гуи-Чэпмена, были выполнены многочисленные исследования, направленные на ее модификацию. Важные дополнения в теорию были внесены О.Штерном и Д.Грахемом, получившие дальнейшее развитие в работах И.И.Жукова, А.Н.Фрумкина, Д.Генри, Д.Овербека, Д.А.Фридрихсберга, С.С.Духина и др. Модификации модели Гуи-Чэпмена касались, прежде всего, учета размера ионов и концентрации противоионов, находящихся на заряженной поверхности.

Концентрация находящихся на поверхности частиц противоионов существенно снижается при замене точечных зарядов на ионы с их реальными размерами. С учетом этого разработана концепция, в соответствии с которой двойной электрический слой имеет слой противоионов (слой Штерна), отстоящих на некотором расстоянии от поверхности, но сохраняющих прочную связь с ней. Этот слой образует как бы внутреннюю оболочку диффузного слоя. Кроме того, при рассмотрении слоя Штерна учитывалось наличие на поверхности частицы слоя ориентированных адсорбированных молекул воды.

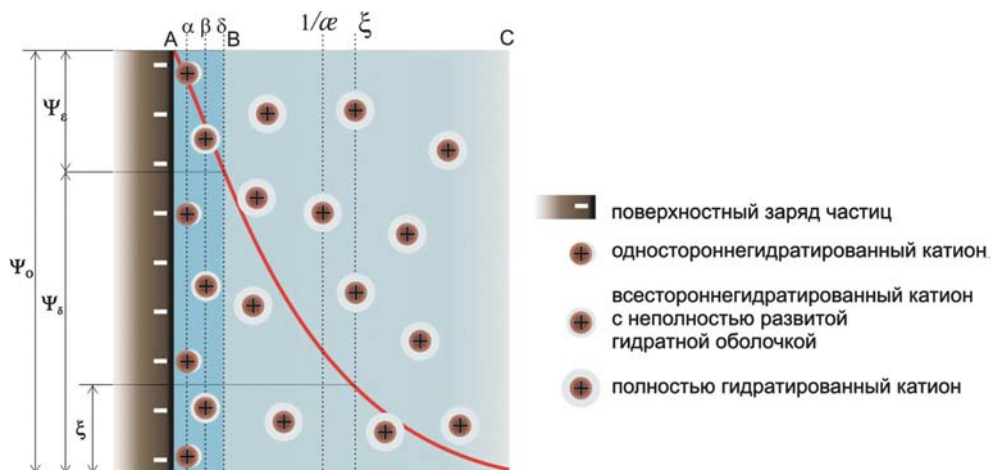
В настоящее время появляется все больше факторов, свидетельствующих о наличии определенной структурной упорядоченности ионов и гидратирующих их молекул воды внутри слоя Штерна. Одновременно особое внимание уделяется природе и структуре гидратных комплексов, образованных катионами. Это позволяет рассматривать различные варианты взаимодействия противоионов слоя Штерна и диффузного слоя с поверхностью частиц, изложенные в обобщающей работе Г.Спозито (Sposito, 1984), а также в работе Д.Дэвиса и Д.Кента (Davis, Kent, 1980). Согласно их представлениям, противоионы образуют три типа комплексов, взаимодействующих с активными центрами поверхности:

а) во внутренней сфере слоя Штерна противоионы не имеют гидратного покрова или гидратированы односторонне и непосредственно взаимодействуют с активными центрами поверхности, компенсируя ее заряд;

б) в наружной сфере слоя Штерна катионы имеют, по крайней мере, внутренний гидратный слой молекул воды, через который они взаимодействуют с заряженной поверхностью частицы;

в) допускается существование на поверхности частиц подвижных гидратных комплексов катионов, которые диффундируют параллельно поверхности частицы.

Эти важные дополнения позволили существенно трансформировать представления о структуре двойного электрического слоя глинистых частиц (Güven, 1992). Новая модель, помимо модификации Штерна учитывает гидратацию противоионов и поверхности глинистых минералов. Модель такой структуры приведена на рис. 3.21, на котором отдельные слои ограничены условными



**Рис. 3.21.** Строение двойного электрического слоя и изменение потенциала частицы с расстоянием с учетом поправки Штерна:  $\psi_o$  – термодинамический потенциал,  $\psi_\delta$  – потенциал Штерна,  $\psi_\epsilon$  – адсорбционный потенциал,  $\xi$  – электрокинетический потенциал,  $1/\alpha$  – эффективная толщина диффузной части ДЭС.

плоскостями, получившими собственные названия. Из представленного рисунка вытекает следующее.

1.  $\alpha$ -плоскость (или внутренняя граница слоя Штерна) соответствует центральной части слоев диполей молекул адсорбированной воды, среди которых имеются дегидратированные или односторонне гидратированные противоионы. Энергия гидратации таких катионов меньше энергии электростатического притяжения к поверхности.

2.  $\beta$ -слой сложен гидратированными катионами (противоионами), имеющими, по крайней мере, внутреннюю гидратную оболочку. Взаимодействие таких противоионов с поверхностью частиц идет через их гидратный комплекс.

3.  $\delta$ -плоскость представляет внутреннюю границу диффузного слоя ионов и совпадает с внешней границей слоя Штерна.

4. Плоскость  $1/\alpha$  характеризует границу внутри диффузного слоя, на которой поверхностный потенциал частицы снижается до величины  $\psi_o/e$ .

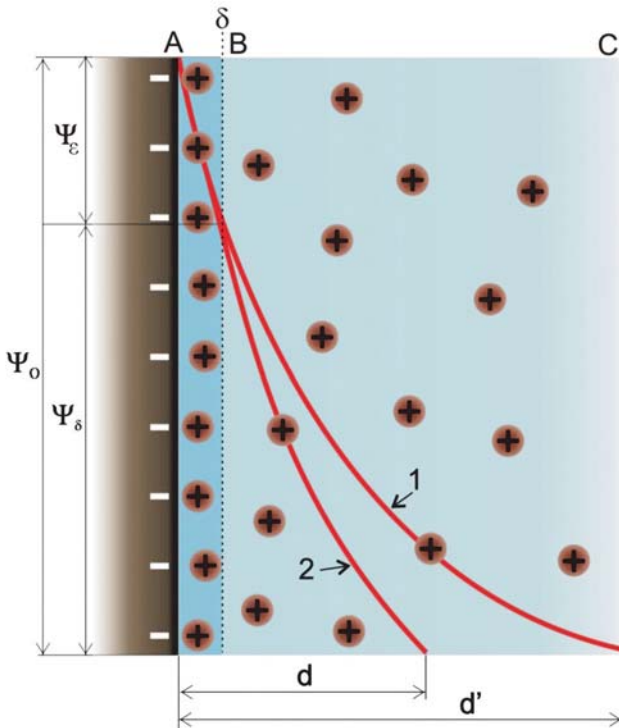
5.  $\xi$ -плоскость – граница, разделяющая неподвижную и подвижную части диффузного слоя. Неподвижная часть диффузного слоя диффундирует вместе с заряженной частицей. Плоскость  $\xi$  близка к границе  $1/\alpha$ . Потенциал на ее границе ( $\xi$ -потенциал) может быть измерен при электрофорезе и часто используется как важный показатель энергетического состояния частиц.

Роль поправок, сделанных Штерном, зависит от заряда поверхности. Для слабо заряженных минералов ( $\psi_o = 4kT/(ve) < 1$ ) плотность противоионов в слое Штерна невелика и при расчетах значений потенциала  $\psi_x$  в функции расстояния  $x$  от частицы может использоваться поверхностный потенциал  $\psi_o$ . Поправки Штерна важны для высоко заряженных поверхностей. При  $\psi_o \gg 4kT/(ve)$  плотность слоя Штерна возрастает, вследствие чего распределение ионов в диффузном слое определяется не поверхностным потенциалом частицы ( $\psi_o$ ), а потенциалом слоя Штерна ( $\psi_\delta$ ). При этом считается, что потенциал в пределах границ  $\alpha$

и  $\delta$  снижается по линейному закону, а в пределах диффузного слоя – по экспоненциальному закону. Расчеты, выполненные для высоко заряженных частиц с учетом изменений в структуре двойного электрического слоя, показывают, что толщина диффузного слоя у таких частиц ( $d$ ) существенно меньше по сравнению с расчетами по теории Гуи-Чэпмена  $d'$  (рис. 3.22).

Поправки, внесенные Штерном, позволили обратить внимание на процесс адсорбции молекул воды на поверхности минералов и его взаимосвязь с формированием ДЭС. Считалось, что структурированная часть адсорбированной пленки воды имеет толщину не более 0.5 нм.

Однако экспериментальные исследования расклинивающих сил между двумя пластинками слюды, выполненные Р.Паршлеем и Д.Куирком (Parshley, Quirk, 1989), а также Р.Паршлеем и Д.Израелашвили (Parshley, Israelachvili, 1984, а, б), свидетельствуют о том, что структурирующее действие распространяется на 10–15 слоев молекул воды от поверхности минерала, что для слюды соответствует толщине около 2.5–5 нм. Следовательно, структурированный слой адсорбированных молекул воды может выходить за пределы слоя Штерна и распространяться во внутренней части диффузного слоя. Эти данные совпадают с представлениями и расчетами, изложенными в разделе 3.1.6.



**Рис. 3.22.** Изменение потенциала двойного электрического слоя от расстояния  $x$  для частиц с высоким поверхностным потенциалом: в соответствии с теорией Гуи-Чэпмена (1), с учетом поправки Штерна (2).

### 3.2.3. Физико-химические факторы, влияющие на параметры двойного электрического слоя

Двойной электрический слой и особенно его диффузная часть оказывают большое влияние на физико-химические процессы, происходящие в дисперсных системах, что выражается в характере взаимодействия дисперсных частиц между собой, их устойчивости в жидкой среде, электрокинетических, механических и других свойствах глинистых систем. Регулирование параметров ДЭС открывает возможность для управления свойствами дисперсных образований. С этой целью следует рассмотреть зависимость ДЭС и его диффузной части от различных физико-химических факторов.

#### *Поверхностный потенциал базальных поверхностей частиц*

Поверхностный потенциал ( $\psi_0$ ) базальных поверхностей глинистых частиц определяется величиной и характером изоморфных замещений. При отсутствии специфической адсорбции его величина постоянна и связана с плотностью поверхностного заряда ( $\sigma_0$ ) следующей зависимостью:

$$\sigma_0 = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon \cdot \alpha \cdot \psi_0, \quad (3.23)$$

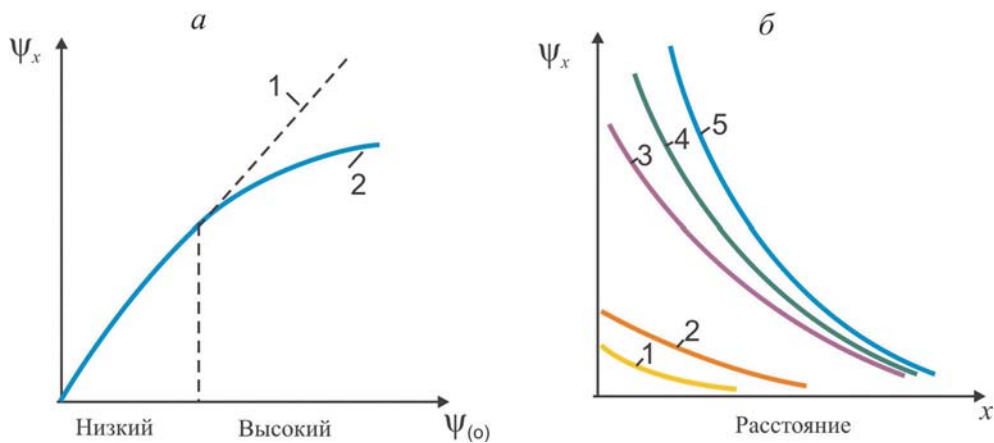
где,  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная,  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость среды,  $\alpha$  – дебаевская длина.

Строение диффузной части ДЭС определяется соотношением потенциальной энергии притяжения противоположно заряженных ионов к заряженной поверхности и кинетической энергией их теплового движения, характеризуемой безразмерной величиной  $ze\psi_0 / (4kT)$  (с учетом поправок Штерна для частиц с высоким поверхностным потенциалом). Когда потенциальная энергия притяжения ионов к поверхности невелика ( $ze\psi_0 / (4kT) < 1$ ), что имеет место при небольшой плотности заряда, происходит экспоненциальное падение потенциала по мере увеличения расстояния от поверхности в соответствии с выражением (3.20) (Güven, 1992). При этом потенциал  $\psi_x$  в любой точке диффузной части ДЭС пропорционален потенциалу самой поверхности ( $\psi_0$ ) (участок 1 зависимости на рис 3.23, а).

В случае повышения заряда поверхности, потенциальная энергия притяжения ионов превосходит кинетическую энергию их теплового движения  $ze\psi_0 / (4kT) > 1$  и большая часть противоположно заряженных ионов остается вблизи поверхности, экранируя ее заряд. Распределение противоположно заряженных ионов в диффузной сфере в этом случае происходит в соответствии с выражением (3.20), согласно которому значение  $\psi_x$  перестает линейно зависеть от потенциала самой поверхности (участок 2 кривой рис. 3.23, а). Это обстоятельство связано с сильным экранированием заряда поверхности противоположно заряженными ионами, находящимися в ее близи.

На рис. 3.23, б показано, как меняется зависимость  $\psi_x$  с расстоянием  $x$ . Кривые 1 и 2 соответствуют малым потенциалам поверхности, в то время как кривые 3, 4 и 5 – большим. Линии 1 и 2 идут параллельно в соответствии с единой экспоненциальной зависимостью. Линии 3–5 вначале существенно различаются, а вдали от поверхности стремятся к общей прямой, т.е. перестают быть зависимыми от  $\psi_0, \psi_\delta$ .





**Рис. 3.23.** Зависимость потенциала ( $\psi_x$ ) от поверхностного потенциала ( $\psi_0$ ): *a* – для поверхности с низким (1) и высоким (2) значениями  $\psi_0$ ; *б* – изменение потенциала ( $\psi_x$ ) в функции расстояния от поверхности с низкими (1, 2) и высокими (3, 4, 5) значениями поверхностного потенциала (Güven, 1992).

### *pH среды*

Как уже говорилось, электрический заряд боковых сколов глинистых частиц зависит от pH среды. С этим связана важная особенность двойного электрического слоя боковых сколов – его знакопеременность в зависимости от pH среды: в щелочной среде он отрицательный и совпадает по знаку с двойным электрическим слоем базальных поверхностей (см. рис. 3.20, *a*), а в кислой среде положительный и противоположный по знаку двойному электрическому слою боковых сколов (см. рис. 3.20, *б*).

Второй отличительной особенностью ДЭС боковых поверхностей глинистых частиц является изменчивость величины их поверхностного потенциала ( $\sigma_0$ ). Наибольшее положительное значение  $\sigma_0$  фиксируется при  $\text{pH} < 1.5$ ; при  $\text{pH}=6.5-7$  (изоэлектрическая точка скола минерала) значение  $\sigma_0$  минимально, а при дальнейшем росте pH начинает вновь расти, имея уже отрицательный знак.

Несмотря на знакопеременность двойного электрического слоя боковых сколов, суммарная величина поверхностного потенциала глинистых частиц остается всегда отрицательной ввиду значительного превосходства площади базальных поверхностей над площадью боковых сколов. Однако его величина зависит от pH среды: в кислой среде суммарный поверхностный потенциал частиц оказывается меньше, чем в щелочной среде. Этим определяется степень устойчивости дисперсных частиц в водной среде при различных значениях pH, а также ряд специфических процессов структурообразования в глинистых системах.

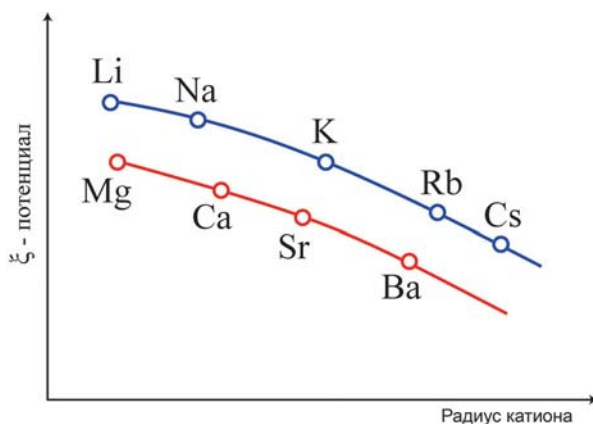
### *Влияние электролитов*

Параметры ДЭС зависят от состава и концентрации внешнего раствора. Влияние электролитов на параметры ДЭС проявляется через адсорбционный потенциал, валентность и концентрацию ионов внешнего раствора.

**Адсорбционный потенциал.** При введении во внешний раствор электролитов, имеющих такую же валентность, как и противоионы двойного слоя, способность электролитов входить в структуру ДЭС определяется их адсорбционным потенциалом. Чем выше адсорбционный потенциал ионов, тем больше вероятность их вхождения в состав противоионов с понижением потенциала Штерна ( $\psi_\delta$ ) и электрокинетического потенциала ( $\xi$ ). Катионы по мере снижения адсорбционной способности образуют следующие лиотропные ряды:

одновалентные  $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}$ ;  
 двухвалентные  $\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ .

Внутри рядов адсорбционная способность возрастает с увеличением ионного радиуса катионов. Это связано с меньшей гидратируемостью и большей поляризуемостью катионов с увеличением их ионного радиуса, что позволяет им ближе подходить к поверхности минерала и более энергично взаимодействовать с ней. Одновременно с увеличением их радиуса и ростом адсорбционного потенциала снижается величина  $\xi$ -потенциала и толщина диффузной части ДЭС (рис. 3.24).

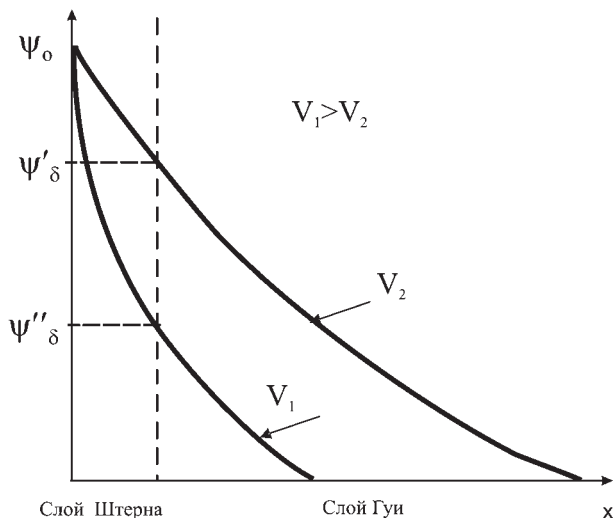


**Рис. 3.24.** Зависимость  $\xi$ -потенциала глин от ионного радиуса катионов.

Отношение содержания в ДЭС ионов одинаковой валентности ( $n_1$  и  $n_2$ ), при их концентрации во внешнем растворе  $n_{10}$  и  $n_{20}$  зависит от величины адсорбционных потенциалов ионов  $\Phi_1$  и  $\Phi_2$ . Эта зависимость имеет следующий вид (Щукин, Перцев, Амелина, 2007):

$$\frac{n_1}{n_2} \approx \frac{n_{10}}{n_{20}} \exp\left(\frac{\Phi_2 - \Phi_1}{kT}\right). \quad (3.24)$$

**Валентность ионов.** При замещении внешнего раствора электролитом с большей валентностью ионов ( $V_2$ ), чем валентность противоионов ( $V_1$ ), происходит ионный обмен между электролитом и ДЭС. В результате ионы электролита вытесняют из ДЭС противоионы, а двойной электрический слой сжимается (рис. 3.25). В образующейся системе концентрация ионов ( $n_{10}$  и  $n_{20}$ ), в ДЭС с зарядами  $V_1$  и  $V_2$  определяется следующим соотношением (Щукин, Перцев, Амелина, 2007):



**Рис. 3.25.** Влияние валентности ионов электролита на параметры двойного электрического слоя.

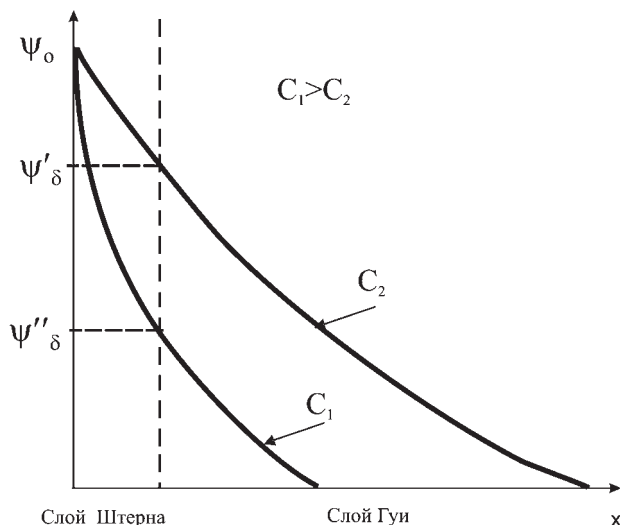
$$\frac{n_1^{1/V_1}}{n_2^{1/V_2}} = \frac{n_{10}^{1/V_1}}{n_{20}^{1/V_2}}. \quad (3.25)$$

**Концентрация электролита.** Влияние концентрации внешнего раствора на структуру ДЭС может происходить по трем сценариям. Первый, когда внешний раствор заменяется электролитом большей концентрации по сравнению с концентрацией первоначального раствора и состоит из ионов аналогичных по составу и валентности противоионам. В этом случае обменные реакции в системе не происходят, но под влиянием повышенной концентрации электролита идет сжатие двойного электрического слоя: уменьшение его толщины и снижение электрокинетического потенциала (рис. 3.26).

Во втором случае вводимый внешний раствор помимо повышенной концентрации содержит ионы, по валентности аналогичные противоионам, но отличающиеся от последних своим адсорбционным потенциалом. Введение такого электролита кроме сжатия двойного слоя и уменьшения  $\xi$ -потенциала сопровождается ионным обменом: ионы с большим адсорбционным потенциалом замещают ионы с меньшим потенциалом. При этом отношение концентрации этих катионов в ДЭС устанавливается в соответствии с их концентрацией в объеме внешнего раствора  $n_{10}$  и  $n_{20}$  (Шукин, Перцев, Амелина, 2007).

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{n_{10}}{n_{20}}. \quad (3.26).$$

Наиболее сложен третий сценарий, когда во внешний раствор добавляется электролит повышенной концентрации, содержащий ионы отличные по валентности от противоионов. В этом случае происходит ионный обмен и вхождение в двойной электрический слой ионов более высокой валентности. В зависимости от ионного состава и концентрации вводимого электролита изменение структу-



**Рис. 3.26.** Влияние концентрации электролита на параметры двойного электрического слоя.

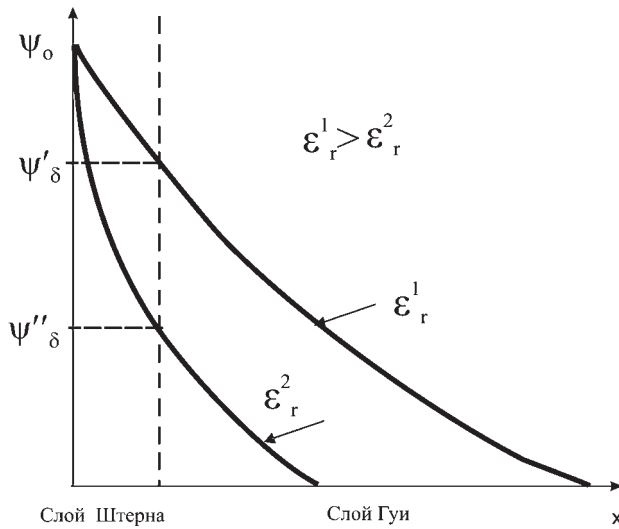
ры ДЭС идет по-разному. Если добавляемый электролит содержит ионы более высокой валентности по сравнению с противоионами, их вхождение в двойной слой приводит к сильному сжатию двойного электрического слоя вплоть до полного исчезновения его диффузной части. Если же вводимый электролит содержит ионы более низкой валентности, чем противоионы, то эффект сжатия ДЭС может быть смягчен из-за возможного вхождения в него ионов меньшей валентности (за счет их высокой концентрации во внешнем растворе).

#### *Диэлектрическая проницаемость среды*

Как следует из выражения (3.19), толщина диффузного слоя находится в прямой зависимости от диэлектрической проницаемости среды ( $\epsilon_r$ ) и частиц ( $\epsilon_o$ ). По этой причине параметры ДЭС глинистых частиц в неполярной жидкости (толуол, ксилол и др.) намного меньше, чем в воде. На параметры ДЭС оказывает также влияние изменение диэлектрической проницаемости самой воды при ее адсорбции на поверхности минерала. Согласно данным Б.В.Дерягина и Н.В.Чураева (1984), структурирование адсорбированных молекул воды на поверхности минералов сопровождается уменьшением ее  $\epsilon_r$  до 3–4, т.е. диэлектрическая проницаемость адсорбированной воды становится близкой и даже меньше диэлектрической проницаемости самих минералов. Это отражается на распределении катионов в слое Штерна и окрестностях внутренней границы диффузной части ДЭС, вызывая сокращение толщины диффузного слоя и снижение  $\xi$ -потенциала (рис. 3.27).

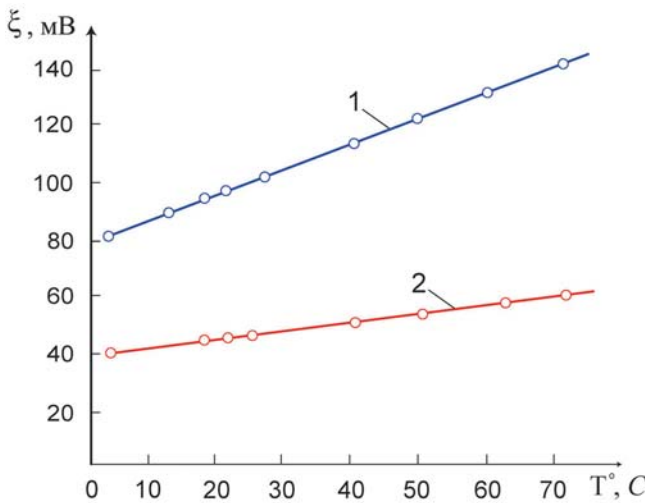
#### *Температура*

Строение диффузного слоя определяется соотношением потенциальной энергии электрического притяжения противоионов к поверхности ( $ve\psi_o$ ) и ки-



**Рис. 3.27.** Влияние диэлектрической проницаемости среды на параметры двойного электрического слоя.

нетической энергии их теплового движения ( $4kT$ ). Последняя зависит от температуры: с ростом температуры энергия движения противоионов растет, что способствует их уходу в диффузную часть слоя и увеличению параметров диффузного слоя (рис. 3.28). Однако этому процессу противостоит эффект снижения диэлектрической проницаемости среды с ростом температуры. Так,  $\epsilon$  воды при повышении температуры от 0 до 60 °C уменьшается с 88 до 66 единиц (табл. 3.10).



**Рис. 3.28.** Зависимость  $\xi$ -потенциала от температуры в Na-формах монтмориллонита (1) и каолинита (2) (Злочевская и др., 1985).

Таблица 3.10

## Изменение диэлектрической проницаемости воды с ростом температуры

t (°C)	T (°K)	Диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon$ )	$\epsilon T$
0	273	88	$2.40 \cdot 10^4$
20	293	80	$2.34 \cdot 10^4$
25	298	78.5	$2.34 \cdot 10^4$
60	333	66	$2.20 \cdot 10^4$

Снижение диэлектрической проницаемости с увеличением температуры препятствует росту толщины диффузного слоя и таким образом снижает эффект влияния температуры.

### 3.3. Электрокинетические явления

С двойным электрическим слоем связаны специфические особенности поведения дисперсных частиц в поле постоянного электрического тока, получившие название *электрокинетических явлений*. Впервые они были открыты в 1808 г. Ф.Ф.Рейсом – профессором Московского университета, и получили названия *электроосмос* и *электрофорез*. Позднее Г.Квинке и Е.Дорн открыли еще два явления – *потенциал течения* и *потенциал оседания*.

#### 3.3.1. Электроосмос

Если взять увлажненную глинистую массу и подвести к ней электроды с постоянным электрическим током, то под влиянием разности потенциалов часть ионных гидратных комплексов, входящих в состав диффузной части двойного электрического слоя, начнет двигаться в сторону катода, увлекая за собой некоторое количество окружающих их молекул воды в соответствии с величиной их гидратного числа (см. раздел 4.3.2, табл. 4.2). В результате вблизи катода будет скапливаться водный раствор, а зона анода окажется частично обезвоженной.

Наблюдающееся электроосмотическое явление сопровождается изменением структуры ДЭС. При приложении электрического поля катионы адсорбционного слоя и часть катионов вблизи внутренней границы диффузной части ДЭС остаются с частицей. Но большая часть катионов, входящих в более отдаленную от поверхности частицы зону ДЭС, преодолевая силы притяжения частицы и внутреннего трения (вязкости) среды, перемещаются по направлению электрического поля. Потенциал условной плоскости смещения катионов внутри диффузного слоя получил название *электрокинетического* (см. рис. 3.21).

Явление электроосмоса подробно исследовано Г.Гельмгольцем, Перреном, М.Смолуховским и др. Ими установлено, что взаимный сдвиг граничащих слоев вблизи поверхности частиц происходит под влиянием напряжения сдвига  $\tau_E$  в плоскости сдвига при приложении внешнего электрического поля. Величина напряжения сдвига может быть найдена исходя из разности потенциалов в двойном электрическом слое ( $\Delta\phi$ ), диэлектрической проницаемости среды ( $\epsilon$ ), электрической постоянной ( $\epsilon_0$ ) и напряженности поля ( $E$ ):



$$\tau_E = \frac{\varepsilon\varepsilon_o\Delta\varphi E}{\delta}, \quad (3.27)$$

где  $\delta$  – эффективная толщина диффузной части ДЭС.

Скорость взаимного смещения фаз под действием напряжения сдвига определяется из уравнения Гельмгольца–Смолуховского:

$$V_o = \frac{\varepsilon\varepsilon_o\Delta\varphi E}{\eta}, \quad (3.28)$$

где  $\eta$  – вязкость порового раствора.

Величина разницы потенциалов ( $\Delta\varphi$ ), входящая в уравнение Гельмгольца–Смолуховского, не равна термодинамическому потенциалу ( $\psi_o$ ) и потенциалу слоя Штерна ( $\psi_\delta$ ), а соответствует иной, как правило, меньшей величине, близкой к электрокинетическому  $\xi$ -потенциалу. Тогда предыдущее выражение приобретает вид:

$$V_o = \frac{\varepsilon\varepsilon_o\xi E}{\eta}, \quad (3.29)$$

Отсюда величина электрокинетического потенциала имеет следующее выражение:

$$\xi = \eta V_o / (\varepsilon\varepsilon_o E). \quad (3.30)$$

В отличие от величины термодинамического (поверхностного) потенциала ( $\psi_o$ ) и потенциала слоя Штерна ( $\psi_\delta$ ) значение  $\xi$  может быть измерено экспериментально и таким образом является важным показателем ДЭС.

Отношение скорости смещения фаз ( $V_o$ ) и напряженности поля ( $E$ ), входящих в формулу Гельмгольца–Смолуховского, характеризует величину электроосмотической подвижности:

$$U_{\text{оо}} = V_o / E = \varepsilon\varepsilon_o \xi / \eta. \quad (3.31)$$

Развитие электроосмоса в глинистых грунтах связано с параметрами ДЭС и определяется теми же факторами, которые были рассмотрены в предыдущем разделе: величиной поверхностного потенциала ( $\psi_o$ ) частиц, составом и концентрацией внешнего раствора, диэлектрической проницаемостью среды и температурой. Во всех случаях при постоянной величине тока проявляется четкая взаимосвязь: с ростом  $\xi$  и толщины диффузной части ДЭС величина электроосмотической подвижности растет. Помимо этого важно отметить зависимость подвижности ионов двойного слоя от отношения  $\xi/\eta$ . Вблизи поверхности частицы из-за существования структурированного гидратного покрова молекул воды, обладающего повышенной вязкостью и пониженной диэлектрической проницаемостью, величина  $\xi/\eta$  достаточно мала, однако с удалением от поверхности она резко возрастает, вызывая одновременно увеличение подвижности ионов, находящихся в диффузном слое.

Явление электроосмоса используется при осушении массивов глинистых грунтов. Этот метод оказывается особенно эффективным при низких коэффициентах фильтрации глинистых толщ. Осушение глинистых массивов приводит одновременно к их уплотнению и повышению физико-механических свойств. Кроме того, явление электроосмоса используется при

искусственном рассолении, электрохимическом закреплении и выщелачивании грунтов.

### 3.3.2. Электрофорез

Электрофорезом называется перемещение к аноду отрицательно заряженных частиц дисперсной фазы в поле постоянного электрического поля. В глинистых системах движение дисперсных частиц может проявляться при наличии достаточно крупных пор, по которым они могут перемещаться.

В том случае, когда радиус частицы  $r$  значительно больше толщины ее ионной атмосферы:  $r/\delta = \alpha \cdot r \gg 1$ , скорость ее перемещения может быть найдена из уравнения Гельмгольца–Смолуховского (3.28).

При электрофорезе малых частиц, окруженных слоем противоионов, когда  $r/\delta \ll 1$ , скорость электрофореза находится из выражения:

$$V_o = \frac{2 \varepsilon \varepsilon_o \xi E}{3 \eta}, \quad (3.32)$$

отличающегося от уравнения Гельмгольца–Смолуховского только коэффициентом.

Исходя из этого, Генри представил уравнение движения частиц в электрическом поле в обобщенном виде:

$$V_o = K_1 \frac{\varepsilon \varepsilon_o \xi E}{\eta}, \quad (3.33)$$

где численный коэффициент  $K_1$  зависит от формы частиц и отношения их размера к толщине ионной атмосферы. Для сферических частиц значение  $K_1$  изменяется при возрастании величины  $\alpha \cdot r$  от  $2/3$  до 1.

Из приведенных выше зависимостей следует, что электрофорез, так же как и электроосмос, зависит от параметров двойного электрического поля, напряженности электрического тока и вязкости среды.

Электрофорез нашел применение при очистке глинистых грунтов от органических и неорганических загрязнителей, находящихся в грунтах в тонкодиспергированном состоянии. К числу таких загрязнителей могут относиться мельчайшие включения углеводов и других веществ. В горном деле электрофорез применяется для ускоренной коагуляции и осаждения дисперсных частиц в различных технологических процессах и т.д.

### 3.3.3. Электрокинетические явления второго рода

Наличие двойного электрического слоя у дисперсных частиц обуславливает ряд других электрокинетических явлений в глинистых системах, получивших название эффектов второго рода. Так, свободное оседание частиц в неподвижной дисперсионной среде приводит к образованию электрического поля и возникновению *потенциала оседания* (эффект Дорна).

Образование электрического поля в этом случае связано с отрывом диффузной части ДЭС под влиянием внешнего гидродинамического воздействия. Потенциал оседания появляется при седиментации дисперсных частиц в хвостохранилищах, накопителях, отстойниках и т.д.

Напряженность поля, возникающего при оседании частиц (потенциал напряжения на единицу высоты столба), находится из следующего выражения (Щукин, Перцев, Амелина, 2007):

$$E_g = \frac{k_1 \varepsilon \varepsilon_0 \xi n}{\lambda_0 \eta + 4\pi k_2 \varepsilon^2 \varepsilon_0^2 \xi^2 r n} (\rho - \rho_0) g V, \quad (3.34)$$

где  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость среды,  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная,  $\xi$  – электрокинетический потенциал,  $n$  – концентрация частиц,  $\rho$  и  $\rho_0$  – плотности частиц и дисперсионной среды,  $r$  – радиус частиц,  $g$  – ускорение силы тяжести;  $\lambda_0$  – удельная электропроводность дисперсной среды;  $k_1$  и  $k_2$  – коэффициенты, зависящие от формы частиц и отношения их размера к толщине ионной атмосферы;  $V$  – объем частиц;  $\eta$  – вязкость среды.

Аналогичный эффект может проявиться при фильтрации жидкой фазы через дисперсную среду, а именно появление *потенциала течения*. В природных условиях потенциал течения ( $\Delta\varphi_T$ ) возникает в грунтовых массивах, содержащих тонкодисперсные породы, при фильтрации через них воды. Величина потенциала течения описывается уравнением Гельмгольца–Смолуховского:

$$\Delta\varphi_T = \xi \varepsilon \Delta P / (4\pi \eta \sigma_v), \quad (3.35)$$

где  $\xi$  – электрокинетический потенциал,  $\varepsilon$  – диэлектрическая постоянная порового раствора,  $\Delta P$  – перепад гидростатического давления,  $\eta$  – вязкость порового раствора,  $\sigma_v$  – электропроводность порового раствора.

Развитие эффектов второго рода зависит от тех же внешних физико-химических факторов, которые влияют на параметры ДЭС, а именно поверхностного потенциала частиц, рН среды, состава и концентрации порового раствора, диэлектрической проницаемости и температуры, а также от влажности и некоторых структурных особенностей пород.

Электрокинетические явления второго рода используются при лабораторном изучении параметров ДЭС различных глинистых пород. Кроме того, они нашли практическое применение в геофизике. Измерение естественных электрических полей в массивах пород позволяет судить о гидродинамических процессах в толщах и решать некоторые геоэкологические задачи, связанные с миграцией загрязнителей.

## Глава 4

### ВОДА В ГЛИНАХ

Вода – важнейший компонент глин, существенно влияющий на их состояние и свойства. Практически ни одна минеральная система не проявляет такой изменчивости своего физического состояния при взаимодействии с водой, как это наблюдается в глинах. Вода заполняет поровое пространство глин, участвует в поверхностных процессах на границе минерал–вода, влияет на прочность связей между частицами глинистых минералов и формирование структуры глин. С водой связаны фильтрационные процессы, капиллярные эффекты и проявление сил гидростатического взвешивания, влияющих на напряженное состояние глин. Одновременно, попадая в дисперсную минеральную среду, обладающую огромной поверхностной энергией, вода испытывает влияние силового поля минералов, под воздействием которого изменяется ее структура и свойства. Поэтому находящаяся в глинах вода характеризуется большим разнообразием своего состояния и свойств.

#### 4.1. Виды воды в глинах

Различные виды воды в глинистых системах изучали многие отечественные и зарубежные ученые (А.В.Думанский, А.И.Лебедев, С.Маттсон, С.И.Долгов, А.М.Васильев, А.А.Роде, Р.Мартин, Ф.Д.Овчаренко, А.К.Ларионов, В.А.Приклонский, Е.М.Сергеев, Р.И.Злочевская, А.Д.Воронин и др.). Наиболее полные классификации видов воды были разработаны А.И.Лебедевым (1936) и Е.М.Сергеевым (1959).

По природе и условиям образования можно выделить три вида воды в глинах: свободную, физически связанную и химически связанную (табл. 4.1). Значительная часть воды, заполняющая крупные и средние поры, находится в *свободном состоянии*, т.е. не испытывает воздействия силового поля минеральных компонентов и подчиняется действию гравитационных сил. Свободная вода, заполняющая соединенные между собой поры и участвующая в гидродинамическом движении, получила название *воды грунтового потока*. Свободная вода грунтового потока передает гидродинамическое давление, участвует в процессах фильтрации, растворяет соли, в зависимости от температуры переходит из жидкого в твердое (лед) фазовое состояние. Свободная вода влияет на прочность, деформируемость, фильтрационные и другие свойства глин.

При нахождении в крупных изолированных порах грунта или в капиллярных порах вблизи фазовой границы вода–воздух свободная вода не участвует в грунтовом потоке. В первом случае она называется *иммобилизованной*, пос-

Виды воды в глинах

Виды воды	Разновидности	Состояние
Свободная	Вода грунтового потока	Заполняет открытые поры
	Иммобилизованная	Изолирована в замкнутых порах
	Капиллярная	Удерживается капиллярными менисками
Физически связанная	Адсорбционная	Адсорбирована на минеральных поверхностях
	Осмотическая	Связана ионами диффузной части ДЭС частиц
Химически связанная	Конституционная	Входит в кристаллическую структуру минералов в виде ОН-групп
	Кристаллизационная	Входит в структуру кристаллогидратов в виде (n·H <sub>2</sub> O)

кольку изолирована в отдельных замкнутых порах. При неполном водонасыщении и наличии фазовой границы вода–воздух в капиллярных порах образуется *капиллярная вода*. Капиллярная вода находится под действием сил поверхностного натяжения образующихся менисков, что так же не позволяет ей участвовать в грунтовом потоке. Возникающая подъемная сила мениска поднимает воду на некоторую высоту против силы гравитации. При этом не происходит каких-либо изменений структуры, плотности и других свойств капиллярной воды. При полном водонасыщении породы капиллярная вода переходит в воду грунтового потока.

Наряду с водой в свободном состоянии часть жидкой фазы в глинах находится под влиянием поверхностных сил минеральных частиц и ионов растворенных солей. Молекулы этой воды оказываются в адсорбированном состоянии, т.е. имеют ограниченную подвижность и не подчиняются гравитационным силам. Поэтому они образуют *физически связанную воду*, характеризующуюся рядом специфических свойств, отличных от свойств свободной воды. Выделяют две разновидности физически связанной воды: адсорбционную и осмотическую.

На минеральных поверхностях формируется *адсорбционная вода*, удерживаемая за счет молекулярных (ион-дипольных, диполь-дипольных), а также водородных связей. Как будет показано ниже, адсорбционная вода имеет структуру отличную от свободной воды и не может быть отжата из породы даже при очень высоких геостатических нагрузках.

Образование гидратных оболочек ионов идет за счет ион-дипольных взаимодействий в любом растворе даже в отсутствии твердой фазы. Скопление воды вокруг минеральных частиц обусловлено наличием двойного электрического слоя (ДЭС) и повышенным содержанием в нем ионов-компенсаторов по сравнению с поровым раствором. За счет существования разницы концентраций ионов вблизи поверхности частиц и поровом растворе появляются осмотические силы, под влиянием которых формируется гидратная оболочка частицы, приуроченная к диффузной части ДЭС. Физически связанная вода, удерживаемая вокруг частиц ионами ДЭС, получила название *осмотической*.

В отличие от адсорбционной осмотическая вода может быть частично отжата под достаточно большими и длительно действующими нагрузками. Поэтому в грунтоведении адсорбционную воду принято называть *прочносвязанной*, а осмотическую *слабосвязанной*.

*Химически связанная вода* образуется молекулами воды, входящими в кристаллическую структуру минералов, и подразделяется на *конституционную* и *кристаллизационную*. Содержание химически связанной воды в структурах глинистых минералов может быть различным. Так, в составе каолинита оно составляет по весу около 14%, а монтмориллонита 4–5%. Энергия связи химически связанной воды намного превышает энергию связи физически связанной воды. Удаление химически связанной воды возможно только при значительном давлении и температуре. С ее потерей происходит изменение структуры минерала или его разрушение. Химически связанная вода в значительно меньшей степени влияет на поверхностные свойства минеральных частиц и глинистых пород в целом, чем прочно- и слабосвязанная вода. Однако ее роль велика в трансформации минеральных образований в процессе метаморфизма и при гидротермальных реакциях.

По данным В.П.Зверева (2007) общее количество всех видов воды в земной коре превышает более чем вдвое массу воды в поверхностной гидросфере Земли и составляет  $0.67\text{--}0.79 \cdot 10^{24}$  г. Количество свободной и физически связанной воды в земной коре составляет  $0.31 \cdot 10^{24}$  г, а химически связанной –  $0.48 \cdot 10^{24}$  г.

## 4.2. Свободная вода

### 4.2.1. Молекула воды

В 1780 г. британский физик Генри Кавендиш и французский химик Антуан Лавуазье установили, что вода состоит из двух атомов водорода и кислорода. В 1805 г. Жозеф Луи Гей-Люсак и Александр Гумбольдт, проведя совместные опыты, подтвердили эту идею.

Атомы водорода и кислорода, соединяясь, образуют в молекуле воды равнобедренный треугольник с двумя протонами Н в основании и ядром О в вершине (рис. 4.1, а). Расстояния О-Н и Н-Н в свободной молекуле воды равны  $0.96$  и  $1.54 \text{ \AA}$ , а угол Н-О-Н составляет  $104^{\circ}5'$ . Два электрона из десяти, окружающих ядра водородов и кислорода, двигаются вокруг ядра О, а остальные перемещаются попарно по четырем вытянутым эллиптическим орбитам. Оси двух из них вытянуты вдоль связи О-Н, а оси двух других лежат в плоскости перпендикулярной плоскости НОН. Оси всех четырех орбит направлены к вер-

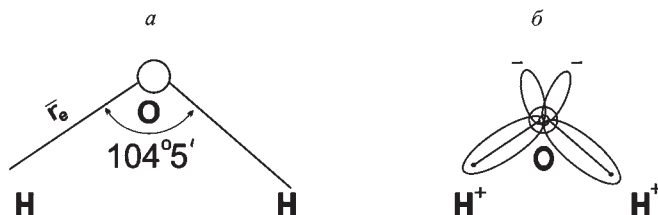


Рис. 4.1. Модель молекулы воды.



шинам тетраэдра, в центре которого находится ядро O. Два угла такого тетраэдра заряжены положительно, а два отрицательно (рис. 4.1, б). Распределение электронной плотности заряда по молекуле  $H_2O$  анизотропное. На атомах H сосредоточены заряды по  $\sim(+0.3)e$ , а заряд  $\sim(-0.6)e$  образуется неподеленными парами электронов. Поскольку центры положительного и отрицательного зарядов не совпадают, в молекуле возникает дипольный момент, величина которого составляет  $6.15 \cdot 10^{-28}$  Кл.

Молекулы воды, образующие твердое или жидкое вещество, находятся в постоянном тепловом движении – производят колебательные и вращательные перемещения, под влиянием которых они перескакивают из центра одного равновесия в другое. Эти скачки соответствуют самодиффузии и получили название трансляционных перемещений (Френкель, 1945). Среднее время ( $\tau$ ) колебаний молекул около одного центра определяется следующим выражением:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E}{kT}}, \quad (4.1)$$

где  $\tau_0$  – период колебания атомов во временном равновесии,  $e$  – основание натуральных логарифмов,  $E$  – энергия, определяемая высотой потенциального барьера, разделяющего два соседних положения равновесия,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура.

Расчеты показывают, что свободные молекулы совершают в секунду около  $6 \cdot 10^8$  скачков, которые отделены друг от друга промежутками времени равными  $1.7 \cdot 10^{-9}$  с.

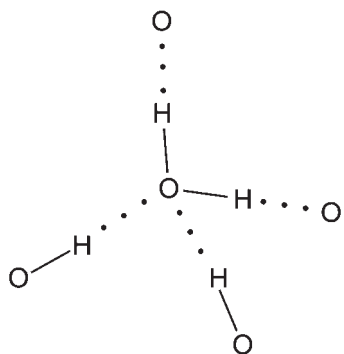
Для совершения трансляционного перемещения молекуле необходимо, чтобы ее кинетическая энергия оказалась больше энергии связи с соседними молекулами на величину, получившей название энергии активации скачка. Помимо отдельных изолированных молекул в трансляционном движении могут участвовать ассоциаты молекул. Перемещающиеся ассоциаты участвуют в броуновском движении и накладываются на трансляционное движение отдельных молекул.

#### 4.2.2. Водородная связь

Одна из особенностей воды – наличие между ее молекулами *водородной связи*. Водородная связь достаточно часто встречается во многих органических и неорганических соединениях. По своей энергии она относится к промежуточному типу связи между химической и молекулярной.

Водородная связь формируется между электроотрицательным атомом и атомом водорода H, связанным ковалентно с другим электроотрицательным атомом. В качестве электроотрицательных атомов могут выступать N, O, F, реже Cl, S. Таким образом, водородная связь между молекулами воды по своему характеру является, по-видимому, электростатической; она образуется вследствие притяжения  $H^+$  свободными электронами другой молекулы  $H_2O$ .

Вследствие небольшого ионного радиуса и отсутствия внутренних слоев образуются ассоциации молекул воды. На рис. 4.2 водородные связи между молекулами  $H_2O$  показаны точками. Расстояние между атомами, образующими водородную связь, больше, чем в молекуле воды, и составляет  $1.76 \text{ \AA}$ . Наличие двух неподеленных электронных пар у атома кислорода позволяет каждой мо-



**Рис. 4.2.** Водородные связи молекулы воды.

лекуле образовывать за счет них две водородные связи. Еще две полярные ковалентные связи возникают за счет двух водородных атомов. Таким образом, молекула воды может участвовать в четырех водородных связях.

Энергия водородной связи в воде по данным различных авторов изменяется от 10.89 до 20.11 кДж/моль. Несмотря на небольшую величину, водородные связи оказывают решающее влияние на структуру, фазовое состояние и свойства воды.

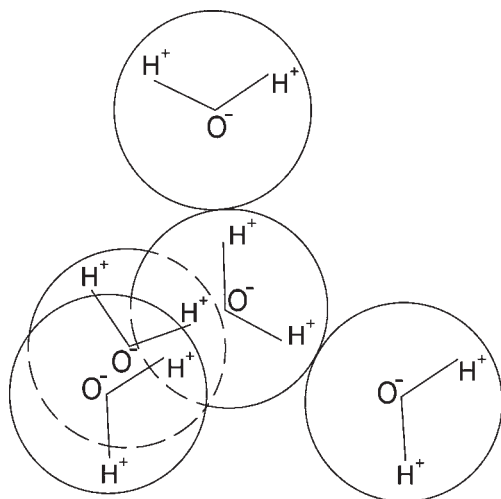
### 4.2.3. Структура воды

Долгое время считалось, что вода является аморфным образованием с хаотическим тепловым движением молекул  $H_2O$ . Первое теоретически обоснованное представление о структуре воды с учетом существования у нее водородных связей было дано Дж. Берналом и Р.Фаулером, опубликовавшими в Великобритании в 1933 г. классический труд о структуре воды и ионных растворов. Спустя год книга появилась в русском переводе (Бернал, Фаулер, 1934). Авторами была высказана идея о том, что структура воды тетраэдрическая, т.е. каждая молекула окружена по тетраэдру четырьмя другими молекулами (рис. 4.3). Важным было признание существования в воде трехмерной сетки из молекул воды, связанных водородной связью. Благодаря наличию последних в структуре воды наблюдается определенная упорядоченность, сходная с твердым телом. С этим же связана несоизмеримо высокая температура плавления (по сравнению с молекулярными твердыми телами), а также другие уникальные свойства воды

– высокие температуры кипения и парообразования.

В дальнейшем исследовании структуры воды занималась плеяда зарубежных и отечественных ученых: О.Я.Самойлов; Л.Халл, Х.Франк, Л.Паулинг, Г.Г.Маленков, К.Ларсен, М.Данфорд, А.С.Кац, Е.Вике, М.Ангено, А.М.Блох, Г.Н.Зацепина и др.

В настоящее время существует более 20 различных моделей структуры воды, обзор которых можно найти в работах В.Дрост-Хансена (Drost-Hansen, 1969), О.Я.Самойлова (1957), А.М.Блоха (1969) и др. Несмотря на большой объем исследований, до настоящего времени общепринятой модели структуры свободной воды не существует. Среди предложенных



**Рис. 4.3.** Молекула воды, окруженная по тетраэдру четырьмя ближайшими соседями.

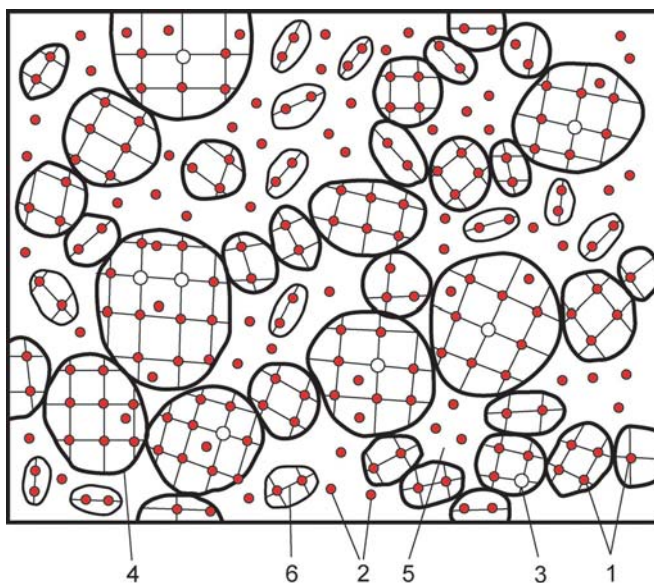
моделей следует остановиться на нескольких, получивших наибольшее признание.

### *Двухструктурная модель*

Л.Холлом (Hall, 1948) предложена двухструктурная модель воды, состоящая из льдоподобных ассоциаций и плотно упакованных неассоциированных мономерных молекул воды. Первые представлены фрагментами трехмерного тетраэдрического каркаса, состоящего из рыхло упакованных молекул воды, связанных водородными связями. Плотнупакованные элементы представлены неассоциированными молекулами воды, заполняющими пространство между льдоподобными образованиями.

Фазовый переход вода–лед в таких моделях рассматривается как результат объединения ассоциатов, а плавление – разрыв части водородных связей (9–13% от общего количества связей во льду) с образованием мономерных молекул с сохранением крупных ассоциатов, подобных микрокристаллам льда. Примером таких представлений является модель Б.Н.Достовалова (Общее мерзлотоведение, 1978). Согласно этой модели структура воды рассматривается как «размытый» вариант структуры льда, в которой наряду с транслирующими свободными молекулами и их ассоциатами сохраняются фрагменты кристаллической структуры (рис. 4.4).

Между неассоциированными молекулами действуют только ненаправленные слабые диполь-дипольные и дисперсионные силы. Координационное чис-



**Рис. 4.4.** Двухструктурная модель свободной воды: 1 – молекулы  $H_2O$  в узлах неполнокристаллической структуры их ассоциатов; 2 – транслирующие молекулы  $H_2O$  (пар); 3 – вакансии (дырки) в кристаллической структуре ассоциатов; 4 – ассоциаты в их вторичной каркасной структуре ассоциатов; 5 – полости в каркасной структуре ассоциатов; 6 – транслирующие ассоциаты (Общее мерзлотоведение, 1978).

ло у таких молекул выше, чем у молекул в льдоподобных элементах структуры, поэтому их плотность оказывается больше, чем у льдоподобных фрагментов.

По своим размерам льдоподобные образования не превышают нескольких молекул воды. В каждом из них может содержаться от 2 до 8, а в некоторых случаях и большее число молекул воды. В целом примерно 2/3 всех молекул в структуре жидкой воды входят в состав льдоподобных фрагментов, а 1/3 – в неассоциированные скопления. Чем выше температура воды, тем меньшее количество молекул сохраняется в виде льдоподобных образований.

Согласно двухструктурной модели уплотнение структуры воды при таянии льда связано с тем, что имеющиеся в структуре льда пустоты заполняются свободными молекулами воды. При этом предусматривается разрыв водородных связей при плавлении льда, а также трансляционное движение как отдельных молекул  $H_2O$ , так и их ассоциаций.

Основным возражением против этой концепции являются экспериментальные данные, которые не могут быть объяснены с позиции существования двухструктурной модели. Было доказано, что во льду ни при каких давлениях повышение плотности не сопровождается заполнением пустот структуры льда. При повышении давления наблюдается увеличение расстояния О-О между ближайшими соседями, а не заполнение пустот структуры свободными молекулами воды.

#### *Структурно однородная модель О.Я.Самойлова*

Согласно этой модели структура воды представляет собой слегка нарушенный тепловым движением льдоподобный ажурный каркас, пустоты которого частично заполнены отдельными молекулами воды. Отсутствие правильной решетки обуславливает только ближнюю упорядоченность молекул в такой структуре, тогда как для больших расстояний характерна структурная неоднородность. В то же время любые элементарные объемы такой структуры соответствуют друг другу и характеризуются однородностью. Важная особенность такой структуры – трансляционное перемещение молекул воды, заполняющих пустоты ажурной структуры.

Близкие представления о воде как структурнооднородном образовании высказывались Х.Френком и А.Квистом (Frank, Quist, 1961), Р.Марчи и Х.Эйрингом (Marchi, Eyring, 1964) и др. Считается, что молекулы воды, находящиеся в пустотах, менее прочно связаны с соседями, чем молекулы в льдоподобном каркасе. При комнатной температуре количество пустот в каркасе, заполненном молекулами воды, достигает около 50%. Время одной трансляции составляет примерно  $10^{-13}$ с, т.е. на 2–3 порядка меньше времени нахождения молекул, входящих в льдоподобные образования. В этом отношении вода занимает как бы промежуточное состояние между кристаллическим телом (льдом) и идеальной жидкостью, т.е. может относиться к числу «жидких кристаллов».

#### *Континуальные модели*

В последние годы исследователи структуры жидкой воды исходят в основном из молекулярно-кинетических представлений, которые положены в основу различных *континуальных моделей воды*. Генеральной идеей всех разработок является признание того, что всякое тело не может существовать,

если в пространственном расположении и тепловом движении составляющих его молекул отсутствует присущая каждому из этих тел структура (Бейлин, 2001).

Согласно этим представлениям под структурой жидкости следует понимать статистическую закономерность межмолекулярных расстояний и ориентаций, характерных для любой плотно упакованной структуры. Благодаря конечному размеру молекул и межмолекулярным взаимодействиям любой жидкости свойствен ближний порядок в расположении элементов структуры и отсутствие дальнего порядка.

Развиваемая сейчас концепция основывается на том, что вода не представляет собой смесь льда и пара, а является полностью водородосвязанной системой с широким распределением энергии водородной связи и О-О расстояний. Отсюда следует, что водородные связи в воде могут деформироваться (искажаться), в силу чего молекулы воды могут образовывать различно упакованные структуры. Экспериментальные данные подтверждают этот вывод. Например, в структуре льда наблюдается изменение параметров  $H_2O$  по сравнению со свободными молекулами: угол связи Н-О-Н возрастает до  $109.5^\circ$ , а расстояние О-Н до  $1.01\text{\AA}$ . Кроме того, не признаются разрывы связей и трансляционные скачки молекул, а структурные и фазовые переходы объясняются изгибом связей и изменением углов Н-О-Н. Различие в структуре льда и воды, согласно таким представлениям, заключается в том, что водородные связи в структуре льда носят линейный характер, а в воде они искривляются (Зацепина, 1974). Благодаря этому происходит сжатие структуры (ее уплотнение) и формирование минимального объема воды при малых температурах, а также достигается большая вязкость воды и ее низкая теплопроводность. Считается, что модель искаженных водородных связей в большей степени, чем какая-либо другая модель объясняет многие экспериментальные данные о свойствах воды.

#### 4.2.4. Свойства свободной воды

Вода обладает рядом специфических свойств, которые в большинстве случаев можно объяснить особенностями ее структуры и наличием водородных связей. Отсутствие единого представления о структуре свободной воды и ее трансформациях при изменении термодинамических условий не позволяет трактовать все свойства воды с позиции единой физической теории. Поэтому ниже рассмотрены закономерности, полученные экспериментальным путем без их однозначного теоретического интерпретирования.

Свойства воды определяются физическими условиями ее нахождения, среди которых важнейшее значение имеют температура и давление. Под влиянием этих факторов меняются фазовое состояние воды, ее плотность, вязкость, диэлектрическая проницаемость и т.д.

Наиболее хорошо изучены температурные эффекты воды. Важнейший из них – *фазовый переход* льда в жидкую фазу, происходящий в обычных условиях при температуре близкой к нулю. Несмотря на существование различных мнений, считается, что плавление льда сопровождается разрушением кристаллической структуры и частичным разрывом водородных связей. По данным различных авторов количество разорванных связей при таянии льда изменяется от 10 до 50% (Гуриков, 1965) и в среднем составляет около 18%.

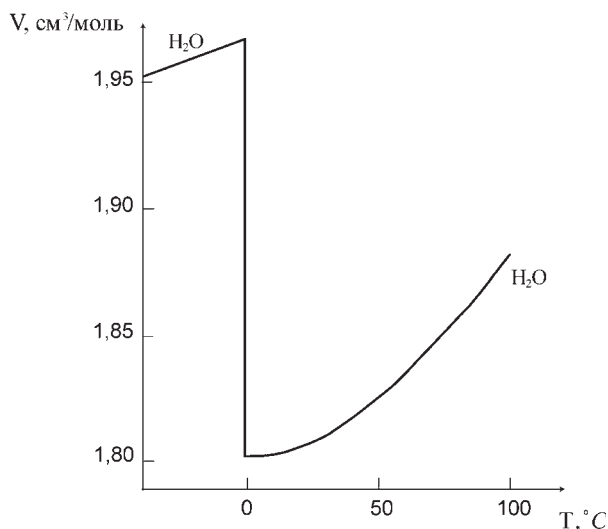


Важно, что с ростом температуры изменяется *энтропия воды*. Она увеличивается с повышением температуры (начиная с минусовой) и достигает наибольшего значения при переходе в пар. Это свидетельствует о снижении степени упорядоченности структуры в системе лед–вода–пар. Аналогично ведет себя энтальпия.

При плавлении молекулы воды переходят из гексагональной упаковки в более плотную тетраэдрическую модификацию, что приводит к уменьшению объема воды по сравнению со льдом и изменению ее плотности. Общая закономерность изменения *плотности воды* от температуры согласуется с зависимостью ее молярного объема ( $V$ ) (рис. 4.5). При плавлении льда наблюдается резкое повышение плотности образующейся воды, максимальная величина которой достигается при  $+4^{\circ}\text{C}$ . Дальнейшее повышение температуры приводит к постепенному увеличению молярного объема, т.е. снижению плотности воды, что, очевидно, связано с возрастанием интенсивности теплового движения молекул воды.

*Сжимаемость* свободной воды зависит от температуры и концентрации растворенных в ней солей. Дистиллированная вода при всестороннем сжатии под нагрузкой от 0.2 до 2.5 МПа при  $20^{\circ}\text{C}$  имеет модуль объемного сжатия ( $K$ ) равный  $2.03 \cdot 10^3$  МПа. Увеличение содержания солей в растворе понижает сжимаемость. При концентрации солей около 6% модуль объемного сжатия увеличивается на 25% по сравнению с дистиллированной водой и составляет  $2.6 \cdot 10^3$  МПа, а при концентрации солей 40% модуль возрастает более чем, в два раза и составляет  $4.6 \cdot 10^3$  МПа. Содержание газа в воде резко повышает ее сжимаемость: при его объемном содержании всего 0.045% сжимаемость воды повышается на порядок. Таким образом, по сравнению с сжимаемостью неглинистых минералов (кварца  $K=3.7 \cdot 10^4$  МПа, мусковита  $K=5.3 \cdot 10^4$  МПа, кальцита  $K = 7.2 \cdot 10^4$  МПа), сжимаемость воды при обычной температуре почти в десять раз выше.

Сжимаемость воды зависит от температуры (рис. 4.6). В изотермических условиях сжимаемость воды при температуре  $0^{\circ}\text{C}$  в четыре раза больше, чем сжи-

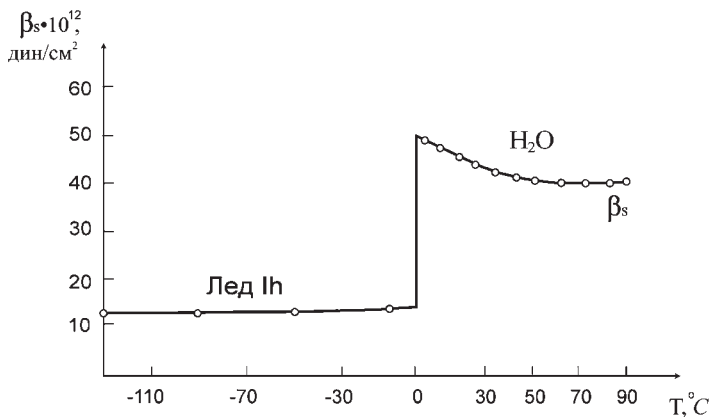


**Рис. 4.5.** Зависимость молярного объема воды и льда  $\text{H}_2\text{O}$  от температуры (Зацепина, 1974).

маемость льда. Максимальное изменение сжимаемости воды происходит при плавлении. При дальнейшем росте температуры сжимаемость уменьшается, однако при  $T \approx 50^{\circ}\text{C}$  зависимость  $\beta_s = f(T)$  меняет знак производной и приобретает вид, характерный для сжимаемости обычных жидкостей:  $\beta_s$  постепенно увеличивается с ростом температуры. В целом сжимаемость воды намного меньше сжимаемости других жидкостей, что можно объяснить особенностями водородных связей во льду и воде.

К числу специфических свойств воды следует отнес-

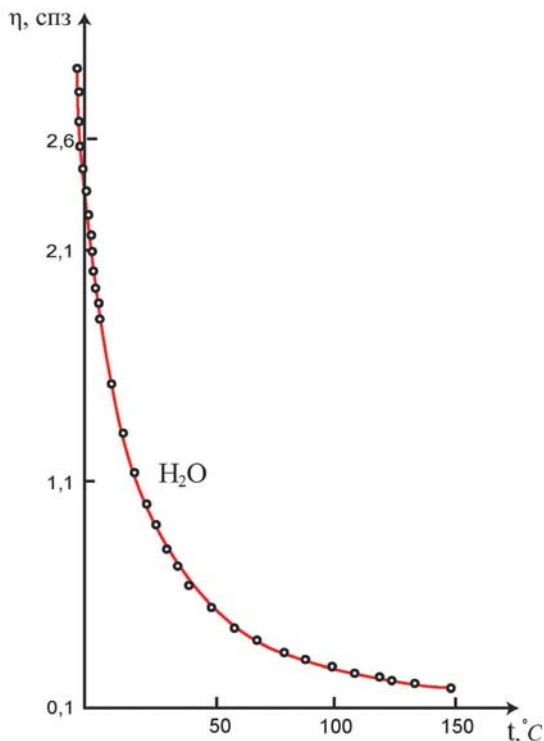




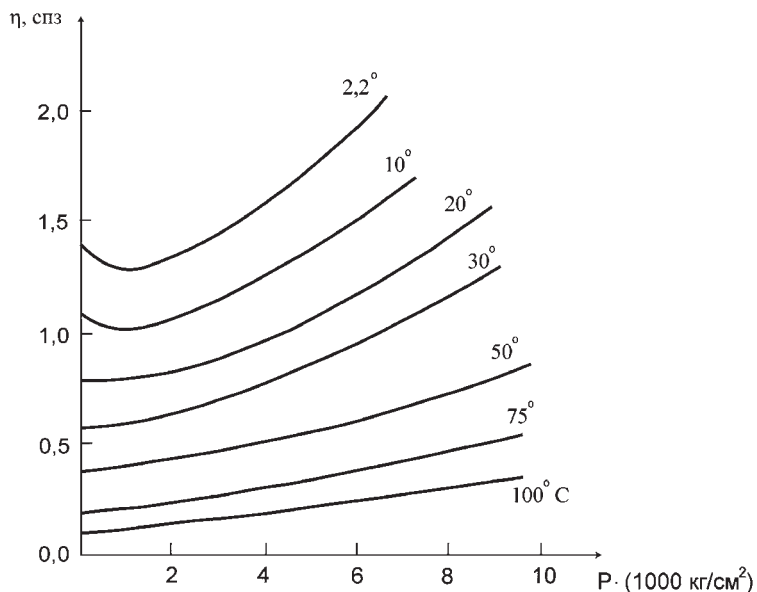
**Рис. 4.6.** Зависимость изотермической и адиабатической сжимаемости  $\text{H}_2\text{O}$  от температуры (Зацепина, 1974).

ти ее *вязкость*, проявляющуюся при движении одного слоя жидкости по-другому. Величина вязкости зависит от температуры и давления. Экспериментальная зависимость сдвиговой вязкости от температуры, включая область переохлажденной воды, представлена на рис. 4.7, а от давления при разных температурах – на рис. 4.8. Из этих данных следует, что для малых температур с ростом давления вплоть до 2000 атм. сдвиговая вязкость воды уменьшается, а затем начинает расти. Только при  $T=100^\circ\text{C}$  зависимость вязкости воды от давления становится близкой по характеру к аналогичным кривым для обычных неводородсодержащих жидкостей.

*Диэлектрическая проницаемость* льда I представляет тензор и характеризуется двумя компонентами  $\epsilon_{\parallel}$  и  $\epsilon_{\perp}$ , соответственно в направлении параллельном и перпендикулярном оси  $c$  кристалла льда. В жидкой воде статическая диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon_s$ ) не зависит от направления и ее значение при  $T=0^\circ\text{C}$  несколько меньше, чем у льда. При повышении температуры



**Рис. 4.7.** Зависимость сдвиговой вязкости от температуры  $\text{H}_2\text{O}$  (Зацепина, 1974).



**Рис. 4.8.** Зависимость сдвиговой вязкости воды от давления для ряда температур (Зацепина, 1974).

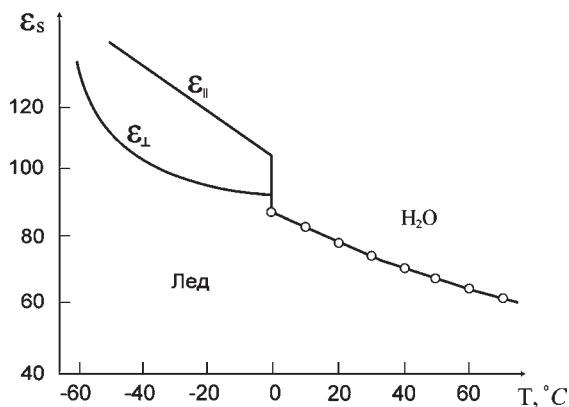
диэлектрическая проницаемость воды быстро снижается почти по линейному закону (рис. 4.9). Такую закономерность изменения диэлектрической проницаемости некоторые исследователи объясняют зависимостью изгиба водородных связей от температуры. Наибольшее изгибание связей по их мнению происходит при плавлении льда.

С диэлектрической проницаемостью воды тесно связана ее способность *растворять ионные соединения*. Исключительно высокое значение  $\epsilon_s = 80$  означает, что в водной среде притяжение ионов в молекулах соли ослабевает более чем в 80 раз по сравнению с их притяжением в воздухе. Вследствие этого ионы теряют связь друг с другом, чем обусловлена высокая растворимость кристаллов солей в воде. У большинства других растворителей диэлектрическая проницаемость ниже и составляет 10–50, а у неполярных жидкостей, не обладающих способностью растворять соли, она не превышает 2–2.5.

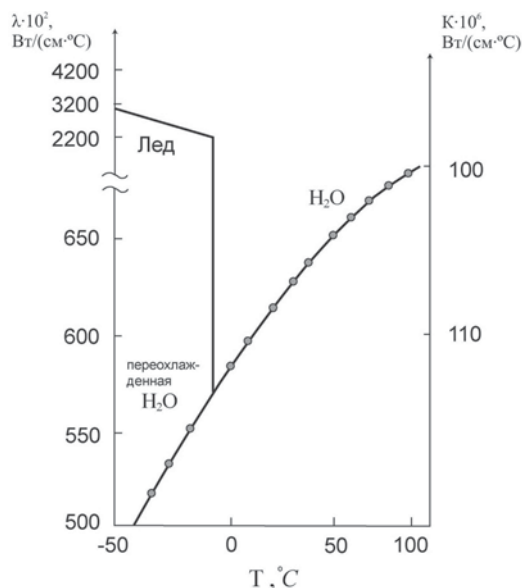
У обычных жидкостей с ростом температуры *теплопроводность* уменьшается. У воды эта зависимость обратная: теплопроводность растет с увеличением температуры даже в переохлажденном состоянии (рис. 4.10).

Теплопроводность льда изменяется по другой закономерности: с повышением температуры она снижается, а при температуре плавления быстро падает, снижаясь почти в 4 раза (рис. 4.10)

Зависимость теплоемкости льда и воды от температуры имеет другой характер. Например, удельная теплоемкость льда при 0°С составляет ~ 2100 Дж/(моль·К), а воды в жидком состоянии при этой температуре ~ 4200 Дж/(моль·К) (Варламов, 2002). При нагревании воды ее теплоемкость медленно снижается, достигая минимального значения ~ 4170 Дж/(моль·К) при температуре 34.5°С, а затем начинает постепенно возрастать.



**Рис. 4.9.** Зависимость изменения статической диэлектрической постоянной воды и льда от температуры (Зацепина, 1974).



**Рис. 4.10.** Зависимость теплопроводности льда ( $\lambda$ ) и воды ( $K$ ) от температуры (Зацепина, 1974).

### 4.3. Физически связанная вода

К *физически связанной* относится вода тонких адсорбционных пленок на минеральных поверхностях частиц и гидратных оболочек ионов-компенсаторов, входящих в состав адсорбционной и диффузной частей двойного электрического слоя частиц. Первая разновидность получила название адсорбционной, а вторая осмотической связанной воды. Физически связанная вода характеризуется аномальной структурой по сравнению со свободной водой.

Природа физической связи адсорбированной и осмотической воды с частицей различна. На поверхности минералов и межслоевом пространстве (в случае

разбухающих минералов) вода удерживается за счет водородных, ион-дипольных и диполь-дипольных сил с энергией от 40 до 120 кДж/моль с образованием полислойной пленки адсорбированных молекул воды. Связывание молекул воды ионами происходит за счет ион-дипольных взаимодействий с образованием вокруг них гидратной оболочки из определенного количества молекул воды. Энергия связи молекул воды с ионами достаточно велика. Как видно из обобщенных данных, приведенных в работе Н.Гювена (Güven, 1992), для гидратных комплексов в целом энергия связи изменяется от 250 до 5000 кДж/моль в зависимости от валентности и ионного радиуса иона (табл. 4.2). В то же время энергия удерживания гидратированных ионов вблизи частицы намного ниже, чем воды адсорбционной пленки, и зависит от электростатического взаимодействия иона с частицей. Приведенные выше значения энергии адсорбции молекул воды поверхностью минералов и ионами имеют отрицательные значения, поскольку связывание молекул воды приводит к снижению их подвижности и потере энергии.

**Таблица 4.2**

**Термодинамические характеристики ионных гидратных комплексов (по данным М.Магини (Magini, 1988), Ниелсона и Ендерби (Nielson, Enderby, 1989))**

Ион	Энергия гидратации, кДж/моль, $\Delta G^0$	Структурная энтропия, Дж/кулон· моль, $\Delta S_{стр}$	Гидратное число, ГЧ	Координационное число, КЧ
Li <sup>+</sup>	-481	-96	4	3-6
Na <sup>+</sup>	-375	-16	3	6
K <sup>+</sup>	-304	+20	1	4
Rb <sup>+</sup>	-281	+29	1	не опр.
Cs <sup>+</sup>	-258	+34	1	3
Be <sup>2+</sup>	-2404	-158	10	4
Mg <sup>2+</sup>	-1838	-82	12	6
Ca <sup>2+</sup>	-1515	-108	8	6-10
Sr <sup>2+</sup>	-1386	-100	7	8
Ba <sup>2+</sup>	-1258	-65	6	не опр.
Mn <sup>2+</sup>	-1770	-162	11	6
Fe <sup>2+</sup>	-1848	-230	11	6
Co <sup>2+</sup>	-1922	-194	11	6

Вопрос о существовании границы между двумя слоями адсорбционной и осмотической воды остается пока неясным. Неизвестно, является ли этот переход постепенным или он выражается в виде термодинамического скачка.

#### **4.3.1. Адсорбционная вода**

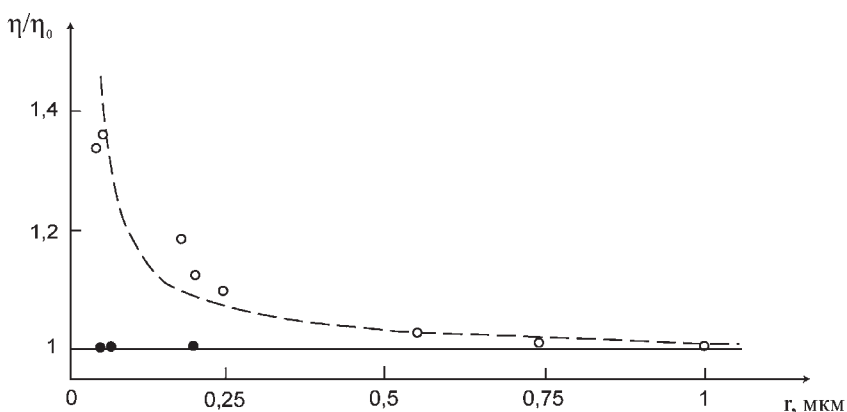
Адсорбционной считается тонкая пленка воды, образующаяся под воздействием поверхностных сил минерала и обладающая специфической структурой и свойствами. Механизм адсорбции молекул воды на поверхности глинистых

минералов рассмотрен в разделе 3.1.4. В основе его лежит явление эпитаксии, заключающееся в том, что молекулы воды адаптируются к геометрии адсорбционных центров поверхности и образуют за счет деформации водородных связей структурированный гидратный покров (Ravina, Low, 1972; Осипов, 1976, 1979, 2011; Parshley, Israelashvili, 1984 а, б). С увеличением толщины пленки адсорбированных молекул влияние активных центров поверхности снижается, что приводит к постепенному уменьшению степени деформации водородных связей и переходу воды с измененной структурой к воде с обычной структурой.

Следует отметить, что изменения структуры и свойств тонких пленок характерны только для полярных жидкостей, подобных воде; в полимолекулярных пленках неполярных жидкостей такие изменения не происходят. Подтверждением сказанного является измерение вязкости воды и  $\text{CCl}_4$  в капиллярах различного диаметра (Зорин, Соболев, Чураев, 1972; Дерягин, Железный, Зорин, 1974). Как видно на рис. 4.11, вязкость воды возрастает с уменьшением диаметра капилляра, что свидетельствует об изменении структуры воды, заполняющей тонкие капилляры. Вязкость неполярной жидкости  $\text{CCl}_4$  остается неизменной с уменьшением диаметра капилляра.

Прямые измерения структурных параметров связанной воды – трудная и пока еще неразрешимая задача из-за исключительно малых объемов пленок адсорбционной воды. Существуют гипотетические модели структуры, исходящие из геометрических посылок структуры свободной воды и адсорбционных центров минеральных поверхностей. Одна из таких моделей, предложенная С.Хендриком и М.Джефферсоном (Hendricks, Jefferson, 1938), рассматривалась ранее (см. раздел 3.1.1 и рис. 3.5). Подобные модели структуры адсорбционной воды приводятся в ряде работ (Bradley, Sarratosa, 1960; Sposito, Babcock, 1966; Квливидзе и др., 1962; Слонимская, 1967; Drost-Hansen, 1969; Parsons, 1976; Toxvard, Praestgaard, 1977; Sillivan, Steel, 1978; Sposito, Prost, 1982).

Неоспоримыми косвенными доказательствами особой структуры адсорбционной воды являются отличия ее свойств от свойств свободной воды. Наиболее чувствительными к структурным изменениям оказались показатели подвиж-



**Рис. 4.11.** Зависимость относительной вязкости воды (штриховая линия) и  $\text{CCl}_4$  (сплошная линия) от радиуса кварцевых капилляров ( $t=17.7-23.0^\circ\text{C}$ ) (Зорин, Соболев, Чураев, 1972).

ности и вязкости связанной воды, ее теплофизические (температура замерзания), диэлектрические (растворяющая способность) и другие свойства.

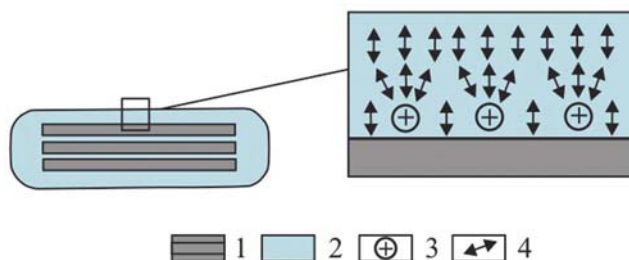
Адсорбционная вода крепко удерживается на поверхности минерала. Считается, что она «прижимается» поверхностными силами к твердому телу и находится в специфическом напряженном состоянии. Адсорбционная вода не передает гидростатическое и поровое давление, не обладает взвешивающим эффектом.

Исходя из теоретических представлений и экспериментальных данных, толщина полислоистой пленки физически связанной воды, образующей структурированный гидратный покров на минеральной поверхности, составляет 0.5–5 нм (Дерягин, Кусаков, 1936; Дерягин, 1952; Тарасевич, Овчаренко, 1975; Квливидзе, Краснушкин, 1975; Pashley, Kitchener, 1979; Осипов, 1979, 2011) Это означает, что слой физически связанной структурированной воды может выходить за пределы внешней границы слоя Штерна (см. рис. 3.21).

Наряду с молекулами воды, непосредственно связанными с поверхностью минерала, в структурированном слое адсорбционной воды находятся частично (односторонне) гидратированные ионы-компенсаторы, находящиеся в адсорбционной части ДЭС (рис. 4.12). Молекулы гидратных оболочек противоионов прямо не взаимодействуют с адсорбционными центрами поверхности, а удерживаются вблизи нее за счет электростатического притяжения противоионов, которые они гидратируют. Поскольку ионы адсорбционной части ДЭС находятся на поверхности минерала, то их гидратация может рассматриваться как поверхностная адсорбция, а связанные с ними молекулы воды могут быть отнесены к адсорбционной пленке воды.

Относительное содержание связанной воды, адсорбированной непосредственно на активных центрах поверхности и ионах адсорбционной части ДЭС, зависит от гидрофильности минеральной поверхности, величины заряда минерала, состава и степени гидратации противоионов. По данным Р.Муни и др. (Mooney, Kennan, Wood, 1952) соотношение между количеством молекул воды в монослое Са-монтмориллонита, адсорбированных на активных центрах поверхности и координированных противоионами адсорбционной части ДЭС, составляет примерно 1:1, а в Ва-монтмориллоните содержание последних достигает 70% от всего количества связанной воды, находящейся в монослое.

В каолинитах роль воды, координированной ионами-компенсаторами, в формировании структурированного покрова связанной воды намного меньше. Преобладающую роль в них играет вода, адсорбированная на активных центрах поверхности минералов (Склянкин, Киреев, 1972).



**Рис. 4.12.** Пленка адсорбционной воды на поверхности глинистого минерала: 1 – поверхность глинистого минерала, 2 – адсорбционная вода, 3 – обменные катионы, 4 – молекулы воды.



По мере удаления от минеральной поверхности изменение структуры воды, адсорбированной на ее активных центрах, быстро снижается. Поэтому в большей части диффузного слоя ДЭС физически связанная вода представлена исключительно водой ионных гидратных комплексов, т.е. осмотической.

### 4.3.2. Вода ионных гидратных комплексов

#### Гидратация ионов

В процессе гидратации ионов в воздушной фазе последовательно формируются моногидратные, дигидратные и полигидратные комплексы, в которых молекулы воды находятся в физически связанном состоянии. С увеличением количества адсорбированных молекул воды энергия гидратации постепенно снижается, и при достижении величины равной энтальпии конденсации ( $7.3 \cdot 10^{-20}$  Дж при 298°К) гидратация ионов прекращается.

Существует несколько моделей процесса гидратации ионов. Наиболее распространена модель, основанная на электростатическом принципе взаимодействия молекул воды с ионами. Согласно этой модели энергия электростатического взаимодействия ион–молекула воды в воздушной среде определяется электрическим полем иона ( $E_i$ ) и полями молекулы воды (дипольным, наведенного диполя и квадрупольного момента). Электрическое поле иона на расстоянии  $r$  от его центра находится из следующего соотношения (Güven, 1992):

$$E_{i(r)} = V_i e / (4\pi \epsilon_0 \epsilon_w r^2), \quad (4.2)$$

где  $V_i$  – валентность иона,  $e$  – заряд электрона ( $1.602 \cdot 10^{-19}$  Кл),  $\epsilon_0$  и  $\epsilon_w$  – диэлектрическая проницаемость для вакуума и воды.

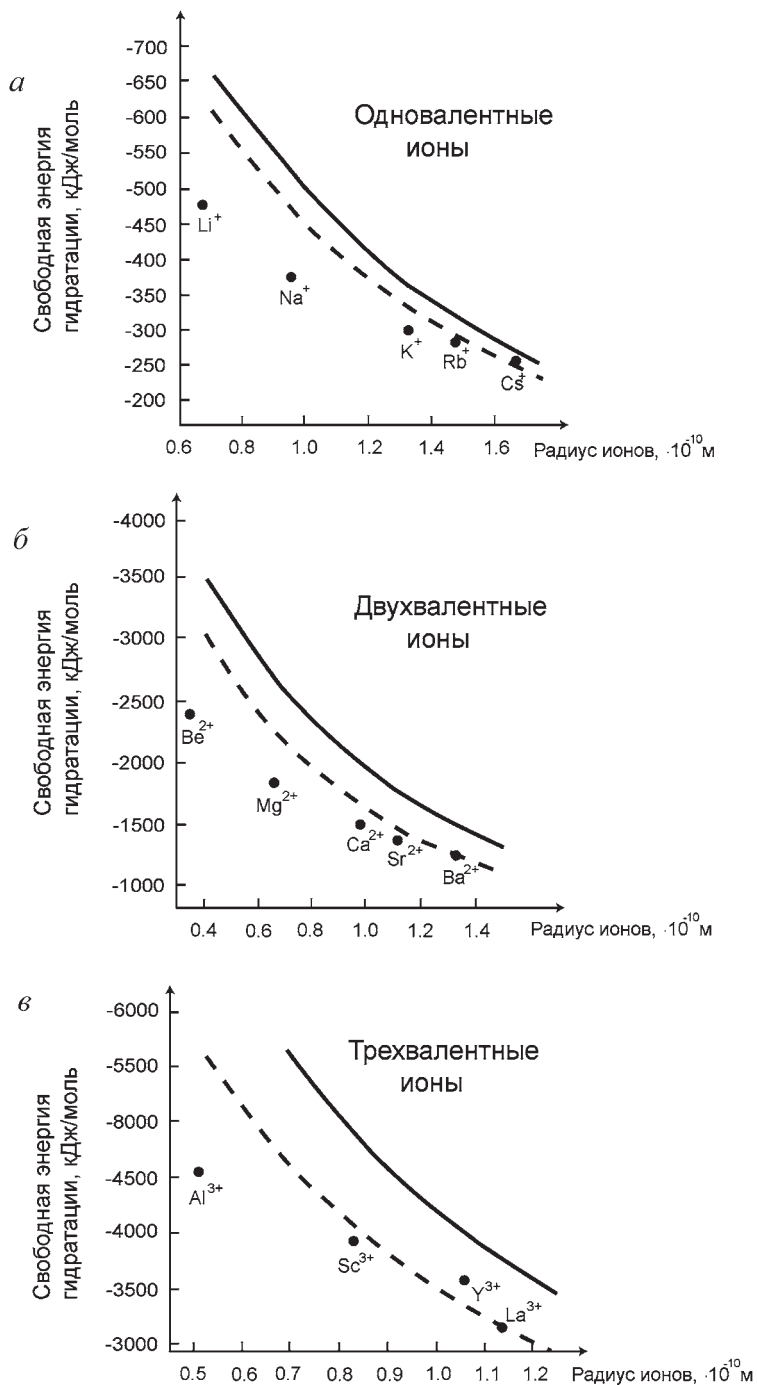
Считается, что действие иона на молекулы воды сопровождается деформацией распределения зарядов в этих молекулах вследствие смещения электронной плотности. Это обуславливает увеличение эффективного положительного заряда на протоне молекул воды, что ведет к усилению между ними водородной связи.

Теоретический расчет энергии гидратации в воздушной среде для триоктаэдрического и октаэдрического гидратного комплекса различных ионов представлен на рис. 4.13. Одновременно на графике показаны результаты экспериментальных исследований (Marcus, 1985). Приведенные как теоретические, так и экспериментальные данные свидетельствуют о сильной зависимости энергии гидратации от радиуса и валентности ионов. Энергия гидратации ионов варьирует в следующих пределах: одновалентных катионов – 250÷500 кДж/моль, двухвалентных – 1200÷2500 кДж/моль, трехвалентных – 3000–5000 кДж/моль.

Энергия взаимодействия ион–молекулы воды в жидкой фазе снижается за счет фактора  $1/\epsilon_w$ , где  $\epsilon_w$  – диэлектрическая константа воды. Вместе с тем следует учитывать, что дипольный момент молекул воды в жидкой среде возрастает в 2.45 раза. С учетом сказанного, можно считать, что энергия гидратации ионов в жидкой среде ниже, чем в воздушной.

#### Структура ионных гидратных комплексов

Гидратные комплексы, образующиеся при гидратации ионов, имеют формулу  $J(\text{H}_2\text{O})_n^{z+}$ . Структура таких комплексов определяется: 1) расстоянием между ионом и адсорбированной молекулой воды (r-O) и расстоянием между ионом



**Рис. 4.13.** Зависимость энергии гидратации от радиуса одно- (*а*), двух- (*б*) и трехвалентных (*в*) ионов: сплошная линия – теоретический расчет для октаэдрического гидратного комплекса, штриховая линия – то же для тетраэдрического гидратного комплекса, точки – экспериментальные данные (Muirhead-Gold, Laidler, 1966; Marcus, 1985).

и протонами молекулы воды (г-Н); 2) статистическим количеством молекул в непосредственном окружении ионов (внутренний слой гидратной оболочки), получившим название *координационного числа* (КЧ) гидратного комплекса.

Координационное число указывает на количество молекул, находящихся в ближайшем окружении иона безотносительно к характеру их взаимодействия с ионом. Координатное число и расстояние между атомами гидратного комплекса определяются по данным рентгеновского метода и нейтронной дифрактометрии. Значение координационного числа изменяется в зависимости от ионной силы раствора. Например, с увеличением концентрации солей в растворе, координационное число  $Li$  изменяется от 6 до 3.

Для двухвалентных катионов характерны другие координационные числа:  $Ca^{2+}$  – от 6 до 10;  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  – 6;  $Be^{2+}$  – 4. Координационные числа гидратных комплексов трехвалентных катионов изменяются от 6 до 9 (см. табл. 4.2).

Наряду с координационным числом существует понятие *гидратного числа* (ГЧ), под которым понимается количество молекул воды, взаимодействующих с ионом и диффундирующих вместе с ним. Гидратное число одновалентных катионов меньше координационного числа, а двух- и трехвалентных катионов, за исключением  $Sr^{2+}$  и  $Ba^{2+}$ , превышает величину координационного числа (см. табл. 4.2). Это свидетельствует о том, что молекулы воды, находящиеся во второй гидратной оболочке, окружающей многовалентный ион, также достаточно сильно удерживаются ионом.

Следует отметить, что степень гидратации ионов зависит от его положения в двойном электрическом слое. Это связано с тем, что вблизи поверхности минерала ионы одновременно взаимодействуют с молекулами воды и минеральной поверхностью: чем выше их взаимодействие с минералом, тем меньше их координационное число, т.е. ниже степень гидратации. Поэтому ионы, находящиеся в дитригональных ячейках кислородных поверхностей и прочно связанные с поверхностью, могут оставаться негидратированными или гидратированными односторонне (см. рис. 3.6). В то же время ионы-компенсаторы, частично отошедшие от минеральной поверхности, но остающиеся в адсорбционном слое в пределах внешней границы слоя Штерна, гидратированы двухсторонне и обладают большей степенью гидратации. Однако даже в этом случае их координационное число остается меньше, чем у аналогичных ионов в свободном растворе.

Важной термодинамической характеристикой ионных гидратных комплексов является изменение их энтропии при гидратации. Снижение энтропии (отрицательное значение  $\Delta S_{стр}$ ) свидетельствует об увеличении структурной упорядоченности молекул воды и повышении устойчивости гидратного ионного комплекса. Положительное значение изменения энтропии, наоборот, говорит о снижении упорядоченности молекул воды и устойчивости комплекса. Как следует из данных табл. 4.2, наибольшей структурирующей способностью обладают двух- и трехвалентные ионы. Одновалентные ионы  $Na^+$  и  $Li^+$  проявляют слабую структурирующую способность, а ионы  $K^+$ ,  $Rb^+$  и  $Cs^+$  разупорядочивают гидратный комплекс и обуславливают его нестабильность.

Образующиеся ионные гидратные комплексы имеют различные размеры в зависимости от валентности ионов и их радиусов: с увеличением валентности радиус ионного гидратного комплекса возрастает. Среди ионов одной валентности количество атомов воды, а, следовательно, и радиус комплекса возрастает с уменьшением ионного радиуса (табл. 4.3).

Радиусы ионных гидратных комплексов (Mitchell, Soga, 2005)

Ион	Радиус гидратного комплекса, нм
Li <sup>+</sup>	0.73-1
Na <sup>+</sup>	0.56-0.79
K <sup>+</sup>	0.38-0.53
NH <sup>+</sup>	0.51
Rb <sup>+</sup>	0.36-0.51
Cs <sup>+</sup>	0.36-0.51
Mg <sup>2+</sup>	1.08
Ca <sup>2+</sup>	0.96
Sr <sup>2+</sup>	0.96
Ba <sup>2+</sup>	0.88

#### *Динамика ионных гидратных комплексов*

Динамические параметры гидратных комплексов исследовались с применением ряда современных физико-химических методов (ядерно-магнитный резонанс, инфракрасная спектроскопия, диэлектрическая релаксационная спектроскопия, электронный спин-резонансный метод), а также рентгеновской и нейтронной дифрактометрии (Burgess, 1988). Устойчивость комплексов определяется подвижностью молекул воды, входящих во внутреннюю гидратную оболочку иона. Она характеризуется скоростью обмена или числом трансляций.

Обратной величиной скорости обменных процессов ( $K_1$ ) является значение «времени оседлой жизни» гидратного комплекса, т.е. время нахождения молекулы воды во внутренней гидратной оболочке иона ( $\tau$ ). Имеющиеся данные говорят о том, что величина  $\tau$  для различных ионов изменяется от  $10^{-11}$  до  $10^{-5}$  с (Impey, Madden, McDonald, 1983). Наибольшие значения «времени оседлой жизни» имеют гидратные комплексы двух- и трехвалентных катионов, а наименьшие – одновалентных катионов.

Между скоростью обмена и «временем оседлой жизни» гидратных комплексов существует взаимосвязь  $K_1 = 1/\tau$ , из которой следует, что комплексы с низкой величиной «времени оседлой жизни» имеют высокие скорости обмена и наоборот.

Стабильность ионных гидратных комплексов оценивается путем нахождения соотношения величины  $\tau$  для гидратного комплекса и чистой воды. Гидратный комплекс со значением «времени оседлой жизни» близким к  $5 \cdot 10^{-11}$  с рассматривается как сравнительно слабый. Для сравнения «время оседлой жизни» молекул воды во льду составляет  $10^{-5}$  с, что свидетельствует о его высокой устойчивости.

#### **4.3.3. Осмотическая вода**

Природа осмотической воды принципиально отличается от адсорбционно-связанной воды. Это отличие заключается в том, что ее образование не зависит от кристаллохимических особенностей минеральной поверхности, а опреде-

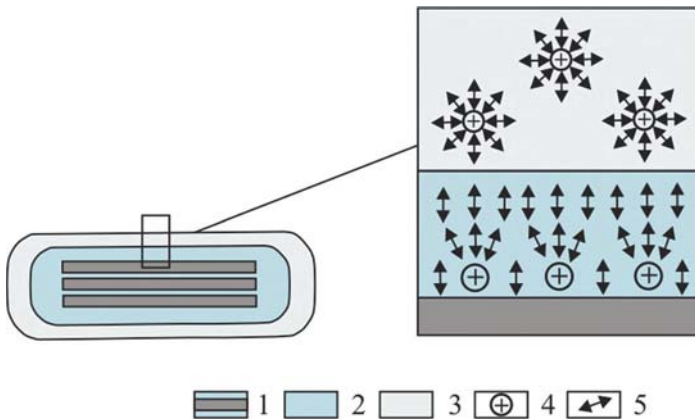
ляется зарядом частицы и степенью развития у нее диффузного слоя ионов. Повышенная концентрация ионов в ДЭС вызывает эффект осмотического подтягивания молекул воды к частице и их связывание ионами с образованием ионных гидратных комплексов (рис. 4.14). Поэтому осмотически связанную воду правильнее было бы считать осмотически подтянутой водой.

Отличие гидратных ионных комплексов ДЭС от аналогичных комплексов, например, поровых растворов в том, что в ДЭС часть энергии иона тратится на взаимодействие с частицей. Поэтому количество молекул воды, удерживаемых ионом (координационное число), уменьшается по мере приближения иона к поверхности частицы. Крупные одновалентные ионы адсорбционного слоя ДЭС координируются молекулами воды только с внешней стороны по отношению к поверхности минерала (односторонняя гидратация) (см. рис. 3.6) и имеют наименьшую степень гидратации.

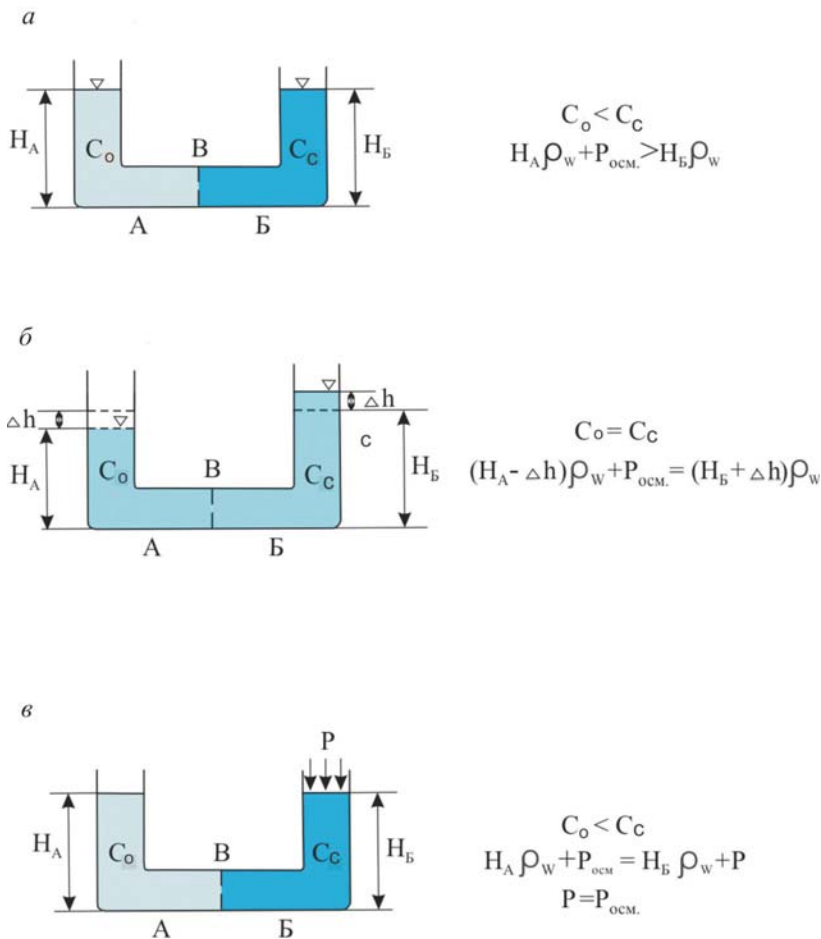
В основе осмотического явления находится разница химических потенциалов растворов, имеющих различную концентрацию солей. Если соединить два сосуда с растворами различной концентрации через полупроницаемую перегородку, не пропускающую растворенное вещество, то будет наблюдаться перетекание растворителя из сосуда с меньшей концентрацией в сосуд с большей концентрацией раствора (рис. 4.15). Этот процесс получил название осмоса.

Осмотический перенос растворителя продолжается до тех пор, пока не произойдет выравнивание химического потенциала растворителя в обоих сосудах. В результате осмоса уровень жидкости в сосуде с большей концентрацией поднимется, в то время как в другом сосуде опустится (рис. 4.15, б). Диффузия молекул воды в процессе осмоса создает на полупроницаемой мембране осмотическое давление  $P_{осм}$  (МПа), численно равное избыточному внешнему давлению, для нейтрализации которого необходимо приложить со стороны глинистой системы противодавление  $P$ . Величина осмотического давления находится из уравнения Вант-Гоффа:

$$P_{осм} = RT \Sigma(C_c - C_o), \quad (4.3)$$



**Рис. 4.14.** Осмотическая связанная вода на поверхности глинистых частиц: 1 – глинистая частица, 2 – адсорбционная вода, 3 – осмотическая вода, 4 – обменные катионы, 5 – молекулы воды.



**Рис. 4.15.** Осмотический перенос воды через полупроницаемую перегородку В: *a* – до начала осмоса (равновесие отсутствует), *б* – после окончания осмоса (равновесие), *в* – осмотическое давление.

где  $P_{\text{осм}}$  – осмотическое давление,  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура,  $C_c$  и  $C_o$  – молярные концентрации ионов во взаимодействующих растворах.

Осмотическое давление может достигать значительной величины. Так, у морской воды оно достигает 20 атм, а у рассолов – 200 атм и более.

Изучением осмотических явлений в глинах занимались С.Маттсон, К.Норриш, Ван Олфен, Р.И.Злочевская, Л.И.Кульчицкий, Ю.И.Тарасевич и др. Процесс осмоса в глинистой системе начинается под влиянием разности концентраций ионов, находящихся в ДЭС частиц и поровом растворе. Это приводит к увеличению количества молекул воды, гидратирующих ионы диффузной части ДЭС. Таким образом, внешняя граница диффузного слоя играет роль полупроницаемой перегородки, через которую молекулы воды легко проникают и входят в гидратный ионный комплекс, увеличивая массу связанной воды в окружении минеральных частиц.



Расчет осмотического давления в глинах основан на учете концентрацией обменных катионов ДЭС и определяется из следующего выражения:

$$P_{\text{осм}} = RTC_{\text{к}}^{\circ}, \quad (4.4)$$

где  $C_{\text{к}}^{\circ}$  – активная концентрация обменных катионов, определяемая, например, по поверхностной проводимости глин.

Проявление осмотических явлений в глинах зависит от ряда факторов: энергетического состояния минеральных поверхностей, емкости обмена и состава обменных катионов, концентрации и состава внешнего раствора, pH среды, диэлектрической проницаемости среды, температуры. Более подробно влияние этих факторов на развитие диффузной части ДЭС глинистых частиц рассмотрено в разделе 3.2.3.

Развитие осмоса, увеличение массы физически связанной воды и изменение толщины диффузного слоя сопровождаются появлением ряда характерных свойств глин, таких как набухаемость, пластичность, поверхностная проводимость и др. Существенные изменения претерпевают прочностные и деформационные свойства глин.

Осмотическая вода не обладает специфической структурой. В отличие от адсорбционной воды, расклинивающее действие ее связано не со структурным фактором самой воды, а с молекулярно-электростатическими взаимодействиями при перекрытии диффузных слоев. Поэтому связанная осмотическая вода может передавать гидростатическое давление, хотя и в меньшей степени, чем свободная, что обуславливается ее повышенной вязкостью.

#### ***4.3.4. Свойства физически связанной воды***

Впервые внимание на существование специфических свойств у тонких пленок связанной воды обратил Б.В.Дерягин и его ученики (Дерягин, Обухов, 1935; Дерягин, Кусаков, 1936; Дерягин, 1952). В последующие годы изучение свойств тонких граничных пленок стало предметом многочисленных исследований отечественных и зарубежных ученых (Read, Kitchener, 1969; Злочевская, 1969; Мецик, Шиселова, Тимошенко, 1972; Квливидзе, Чураев, 1979; Тарасевич, 1980; Связанная вода в дисперсных системах, вып.1. 1970; вып.2, 1972; вып.4, 1977; вып.5, 1980; Поверхностные пленки воды в дисперсных структурах, 1988; Дерягин, Чураев, 1984; Дерягин, 1986; Квливидзе, Краснушкин, Злочевская, 1988).

Модификация структуры воды тонких пленок сопровождается изменением ее плотности. Как было сказано в разделе 3.1.7 плотность адсорбированной воды вблизи твердой подложки несколько повышена (в пределах  $1.017 \text{ г/см}^3$ ); по мере удаления от твердой поверхности ее плотность становится близкой к плотности свободной воды (Toxvaerd, Praestgaard, 1977; Sillivan, Steel, 1978).

Одно из наиболее структурно-чувствительных свойств связанной воды – ее вязкость. Эффективными оказались измерения вязкости в тонких капиллярах, в которых вода испытывает структурные изменения под влиянием стенок капилляра. Отличие средней вязкости физически связанной воды от ее вязкости в объеме начинает проявляться в капиллярах радиусом  $<0.1 \text{ мкм}$ . В капиллярах с радиусом  $\approx 30 \text{ нм}$  средняя вязкость воды оказывается повышенной в 1.5 раза (Churaev et al., 1971; Зорин и др., 1972; Дерягин, Чураев, 1984).

Повышенная вязкость воды подтверждается также данными, полученными при изучении скорости испарения воды из капилляров, которая зависит от

вязкого течения адсорбированной воды по их поверхности (Дерягин, Ершова, Чураев, 1972; Чураев, Ященко, 1973). Эксперименты с испарением воды из капилляров позволили установить, что вязкость воды в адсорбционной пленке толщиной 3–4 нм составляет (при 23–30°C) 0.03–0.05 Пз, т.е. в 3–5 раз превышает вязкость свободной воды (Дерягин, Чураев, 1984).

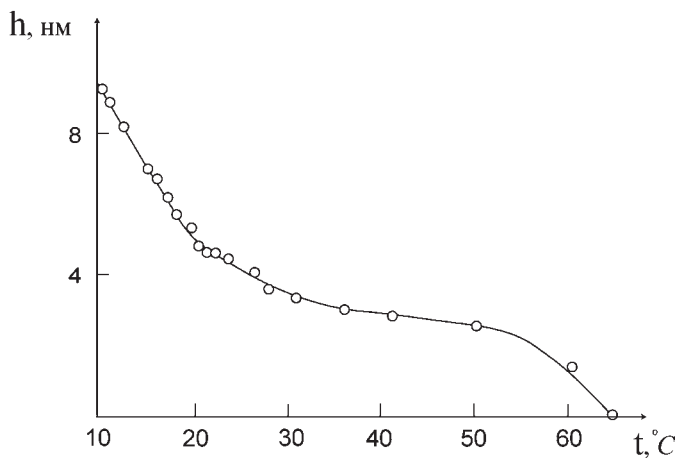
Связанная вода проявляет сильную температурную зависимость как в области положительных, так и отрицательных температур. Прямые измерения толщины пленки адсорбированной воды при различных температурах, выполненные методом эллипсометрии при получении изотермы адсорбции, свидетельствуют о том, что она снижается при повышении температуры, а при достижении 65°C пленка полностью исчезает, что можно объяснить разрушением структуры связанной воды под влиянием теплового движения молекул (Дерягин, Чураев, 1975) (рис. 4.16).

Аналогичная закономерность была получена ранее В.Д.Перевертаевым и М.С.Мециком (1966) для слюды при повышении температуры в диапазоне 20–50°C. Это хорошо согласуется с данными измерений вязкости воды в тонких капиллярах при различных температурах: повышенная вязкость граничных пленок воды проявляется только при  $t < 65 \div 70^\circ\text{C}$  и возрастает по мере снижения температуры (Churaev, Sobolev, Zorin, 1971).

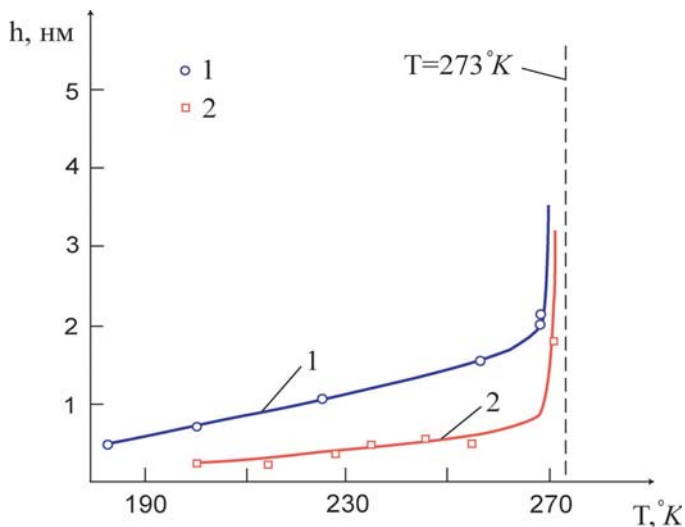
В области отрицательных температур фазовый переход связанной воды в лед происходит при более низких (отрицательных) температурах по сравнению со свободной водой. С уменьшением толщины пленки идет снижение температуры ее замерзания (рис. 4.17) (Ананян, 1972; Квливидзе и др. 1988).

Отмеченные отклонения проявляются тем сильнее, чем выше гидрофильность твердых поверхностей. Так, например, при равной температуре на гидрофильной поверхности каолинита сохраняется незамерзшая пленка большей толщины, чем на менее гидрофильной поверхности монтмориллонита.

Рассмотренные термодинамические особенности физически связанной воды имеют важное научное и практическое значение при изучении глин в мерзловедении, грунтоведении, почвоведении и других науках. С ними связана,

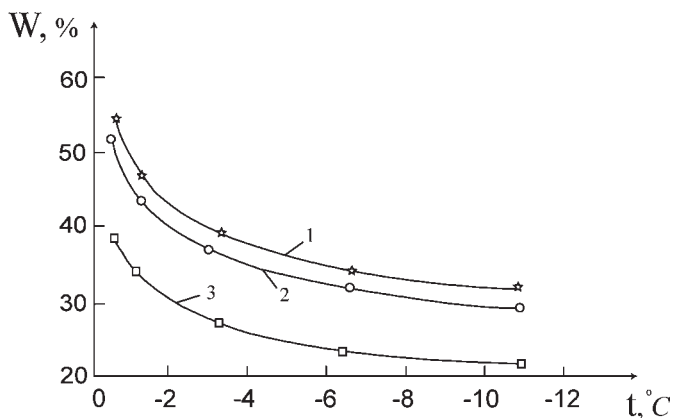


**Рис. 4.16.** Зависимость толщины адсорбционной пленки воды на кварце от температуры при  $P/P_s=1$  (Дерягин, 1986).



**Рис. 4.17.** Зависимость толщины пленки незамерзшей воды ( $h$ ) от температуры  $T^{\circ}\text{K}$  на поверхности Са-каолинита (1) и Na-монтмориллонита (2) (Квливидзе и др., 1988).

в частности, оценка незамерзающей воды в глинистых породах при отрицательных температурах. Масса незамерзшей воды уменьшается при снижении температуры (рис. 4.18) (Ананян, 1972). Но даже при температуре ниже  $-10^{\circ}\text{C}$  в глине остается некоторое количество пленочной воды. При этом, несмотря на то, что толщина пленки незамерзшей воды у каолинита больше, чем у монтмориллонита, общее количество незамерзшей воды у первого меньше, чем у второго, поскольку монтмориллонитовые системы характеризуются значительно бóльшей дисперсностью и удельной поверхностью, чем каолинитовые.



**Рис. 4.18.** Зависимость количества незамерзшей воды от температуры: 1 – Fe-аскангель; 2 – Са-аскангель; 3 – К-аскангель (Ананян, 1972).

В тонких пленках теплота фазового перехода воды в лед снижается с уменьшением их толщины. Это происходит тем заметнее, чем выше гидрофильность поверхности. Так, на активированной поверхности кварца, обладающей повышенной гидрофильностью, снижение теплоты фазового перехода от 80 кал/г до 70 кал/г происходит при толщине адсорбционной пленки  $h=6$  нм, а на поверхности немодифицированного кварца – при толщине пленки равной 3 нм (Plooster, Gilin, 1971).

Интересные данные были получены при изучении диэлектрической проницаемости адсорбционных пленок воды. Так у монтмориллонита, диэлектрическая проницаемость гидратной пленки толщиной 5–8 нм составила 23–25 (Дерягин и др., 1970), а в опытах М.С.Мецика и др. (1972) диэлектрическая проницаемость пленки воды толщиной 70 нм, находящейся между слоями слюды, оказалась равной 4.5. С повышением температуры диэлектрическая проницаемость пленок увеличивается, что, очевидно, связано со сближением состояний связанной и свободной воды.

Особое структурное состояние воды адсорбционных пленок определяет ее специфические гидродинамические особенности и пониженную растворяющую способность. Первая связана с наличием в таких пленках анизотропного напряжения, обусловленного действием молекулярно-поверхностных и электро-поверхностных сил. Поэтому условия гидростатического равновесия к таким пленкам неприменимы. С этим связан важный эффект, заключающийся в том, что поверхностные адсорбционные пленки воды не передают порового давления.

Вторая особенность заключается в том, что вода, находящаяся в адсорбированном состоянии, обладает пониженной растворяющей способностью по отношению к солям. Теория этого вопроса была разработана Б.В.Дерягиным и Е.В.Обуховым (1935). Позднее она получила экспериментальное подтверждение (Ананян, Полтев, 1979; Краснушкин и др., 1980; Квливидзе, 1988). Было установлено, что растворяющая способность физически связанной воды снижается более чем в 10 раз в слое толщиной 1 нм у каолиновой глины и 0.3 нм – монтмориллонитовой.

#### 4.4. Химически связанная вода

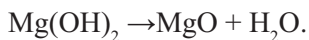
К *химически связанной* относится вода в виде молекул  $H_2O$  или гидроксильных групп  $OH$ , входящих в состав кристаллических структур минералов и прочно удерживаемых там за счет сил химической природы. Как уже отмечалось, общее количество химически связанной воды в земной коре в 1.5 раза превышает количество воды в свободном и физически связанном состоянии. Так, например, в 1 г каолинита содержится  $\sim 10^{22}$  протонов, принадлежащих структурным гидроксильным группам. Для сравнения, 1 г воздушно-сухого каолинита содержит примерно  $6 \cdot 10^{20}$  протонов физически связанной воды, что в 15 раз меньше, чем их количество в решетке минерала.

Среди химически связанной воды различают *конституционную* и *кристаллизационную* воду. Первая содержится в структуре глинистых минералов в виде ионов  $OH^-$ , реже  $H^+$  и оксония  $(H_3O)^+$ , а вторая – в виде молекулы воды  $H_2O$ .

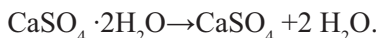
Конституционная вода играет важную роль в строении глинистых минералов, входя в состав октаэдрической сетки и образуя гидроксанные поверхности минералов слоистых силикатов. В некоторых минералах ион оксония  $(H_3O)^+$  замещает крупные катионы, например,  $K^+$  в структурах гидрослюд. При нагревании выше  $400^\circ C$  конституционная вода выделяется с образованием молекулярной

воды. При этом происходит разрушение минерала и его переход в другие минеральные формы. Для каждого минерала существует определенный интервал температуры, при котором происходит эндотермическая реакция с потерей гидроксидов. Так, например, температура дегидратации каолинита 560°C (с теми или иными небольшими отклонениями в зависимости от совершенства структуры), мусковита – 820°C, биотита – 1090°C. Характерные эндотермические эффекты глинистых минералов лежат в основе термогравиметрического метода определения минерального состава глин. Эндотермические реакции играют важную роль при взаимной трансформации глинистых минералов в ходе литогенеза.

Кристаллизационная вода менее прочно связана со структурой минерала. Ее выделение идет при температуре менее 400°C, сопровождаясь разрушением и перестройкой структуры минерала. Часто это приводит к образованию простых оксидов. Так, например, дегидратация брусита вызывает образование оксида магния:



Аналогичным образом идет трансформация гипса в ангидрид:



С наличием химически связанной воды в структуре глинистых минералов связаны кристаллохимические особенности этих минералов. Участие ОН групп в формировании гидроксановых поверхностей минералов обуславливает специфические адсорбционные свойства этих поверхностей по отношению к воде.

## 4.5. Капиллярные явления

### 4.5.1. Молекулярное давление и поверхностная энергия воды

Молекулы поверхностного слоя жидкости на границе вода–воздух испытывают силовое воздействие, как со стороны нижележащих молекул воды, так и со стороны молекул воздуха. Силы притяжения внутренних слоев жидкости стремятся втянуть молекулы поверхностного слоя внутрь (рис. 4.19). В результате вода со стороны внутренней поверхности испытывает сжимающее давление, которое называется *молекулярным или внутренним*. Величина молекулярного давления для плоской поверхности воды достигает 14000 атм.

Если рассматривать это явление с энергетических позиций, то молекулы поверхностного слоя обладают избыточной (некомпенсированной) энергией, которая получила название *поверхностной*. При увеличении площади поверхности жидкости ее поверхностная энергия возрастает. Эту добавочную энергию называют *свободной поверхностной энергией*. Свободную энергию, присущую единице поверхности, называют *удельной поверхностной (свободной) энергией*. Наибольшей свободной поверхностной энергией обладают тонкие пленки жидкости. Любая жидкость стремится сократить свою поверхностную энергию. Отсюда стано-

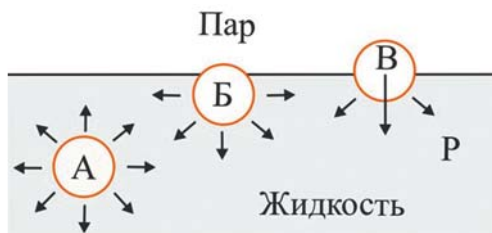


Рис. 4.19. Молекулярное давление в поверхностном слое воды. А, Б, В – молекулы воды.

вится понятным самопроизвольный процесс слияния мелких капель воды в одну большую.

Помимо сил молекулярного давления, действующих всегда перпендикулярно к поверхности жидкости, в поверхностном слое существуют *силы поверхностного натяжения*, направленные по касательной к его поверхности. Величина этих сил, отнесенная к единице длины линии, мысленно проведенной по поверхности, называется *коэффициентом поверхностного натяжения* ( $\sigma_w$ ).

Величину свободной поверхностной энергии  $\alpha_n$  измеряют в Дж/м<sup>2</sup>, а поверхностное натяжение  $\sigma_w$  – в Н/м. Так как Дж равен Н·м, то размерность обоих показателей совпадает.

#### 4.5.2. Смачивание

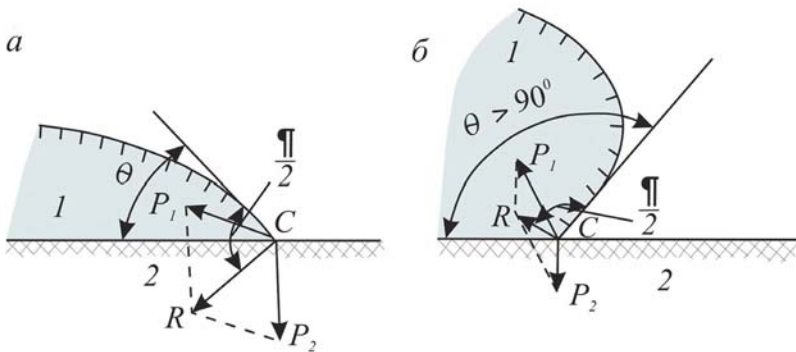
При взаимодействии жидкости с твердой поверхностью наблюдается явление *смачивания*, выражающееся в том, что поверхность жидкости образует с твердым телом некоторый угол  $\theta$ , получивший название *угла смачивания* (рис. 4.20).

Силы взаимодействия со стороны жидкости в точке  $C$  выражаются вектором  $P_1$ , направленным по биссектрисе угла смачивания, а со стороны твердой поверхности – вектором  $P_2$ , нормальным к поверхности. Равнодействующая этих сил ( $R$ ) расположена перпендикулярно поверхности жидкости. Условия равновесия сил, действующих в точке  $C$ , описывается уравнением Юнга:

$$\cos\theta = (\sigma_{mг} - \sigma_{тжс}) / \sigma_{жсг}, \quad (4.5)$$

где  $\sigma_{mг}$ ,  $\sigma_{тжс}$ ,  $\sigma_{жсг}$  – поверхностное натяжение на границах твердое тело–газ, твердое тело–жидкость и жидкость–газ.

$\cos\theta$  является мерой смачивания: чем больше растекание капли по поверхности, тем больше значение  $\cos\theta$  и, следовательно, сильнее смачивание. Если жидкость растекается по поверхности твердого тела, образуя угол  $\theta < 90^\circ$ , то поверхность называется *лиофильной* (см. рис. 4.20, а), а при  $\theta > 90^\circ$  – *лиофобной* (см. рис. 4.20, б). Следует отметить, что пары воды смачивают поверхность значительно активнее, чем жидкая вода. Это связано с тем, что у молекул пара дипольный момент в три раза выше, чем у молекул воды.



**Рис. 4.20.** Явление смачивания при взаимодействии воды с твердой поверхностью: а – лиофильная поверхность, б – лиофобная поверхность, 1 – капля воды, 2 – твердое тело.



### 4.5.3. Капиллярная конденсация

Смачивание лежит в основе образования менисков в капиллярных порах и явления капиллярной конденсации влаги. Возникновение менисков в порах глины является результатом слияния гидратных адсорбционных пленок на контактах частиц и образования в углах пор «мостиков» (манжетов) из адсорбированных молекул воды. Капиллярная конденсация возникает при искривлении поверхности жидкости и образовании мениска на контакте с газом или другой жидкостью. Мениск имеет сферическую форму – вогнутую, если имеет место смачивание, и выпуклую – при отсутствии смачивания. Давление паров над вогнутой поверхностью ниже, а над выпуклой выше, чем над плоской поверхностью жидкости. Величина давления насыщенного пара ( $P$ ) над вогнутой поверхностью определяется в соответствии с законом Томсона (Кельвина):

$$P = P_s \exp\left(-\frac{2\sigma V_{\text{мол}}}{rRT}\right), \quad (4.6)$$

где  $P_s$  – давление насыщенного пара над плоской поверхностью,  $\sigma$  – поверхностное натяжение жидкости,  $V_{\text{мол}}$  – молярный объем жидкости,  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура °K,  $r$  – радиус кривизны мениска.

Разница давлений под искривленной ( $P$ ) и плоской ( $P_s$ ) поверхностями создает в капилляре *капиллярное давление* ( $P_c$ ), описываемое формулой П.Лапласа:

$$P_c = P - P_s = 2\sigma/r, \quad (4.7)$$

где  $r$  – радиус кривизны поверхности жидкости, считается положительным, если центр кривизны находится в жидкости, и отрицательным, если центр кривизны находится в воздухе.

Под влиянием возникающей разницы давления в пористых системах в насыщенной парами среде развивается процесс капиллярной конденсации, т.е. наращивания массы воды, удерживаемой в капиллярных порах и находящейся в термодинамическом равновесии с адсорбционными пленками. С этим связано резкое увеличение влажности глины в области давления паров при  $P/P_s \approx 1$  (участок ВС рис. 3.1, б) изотермы адсорбции.

### 4.5.4. Капиллярное поднятие воды

Если представить глину как пористую систему, состоящую из взаимосвязанных пор, то дальнейшее развитие капиллярных процессов можно рассмотреть на примере одного трубчатого капилляра (рис. 4.21). Существование в таком капилляре искривленной поверхности воды создает подъемную силу мениска ( $Q$ ), которая с учетом выражения 4.7 определяется следующей зависимостью:

$$Q = 2 \sigma \text{Cos}\theta/r, \quad (4.8)$$

где  $r$  – радиус мениска,  $r = R_o \text{Cos}\theta$ ,  $\text{Cos}\theta$  – угол смачивания стенки капилляра жидкостью,  $R_o$  – радиус капилляра.

Подъемная сила мениска уравновешивается весом столба воды, поднятой в капилляре:

$$h_c = 2 \sigma \text{Cos}\theta / (R_o \rho_w g), \quad (4.9)$$

где  $\rho_w$  – плотность жидкости,  $g$  – ускорение свободного падения.

Значение  $h_c$  можно выразить через капиллярное давление:

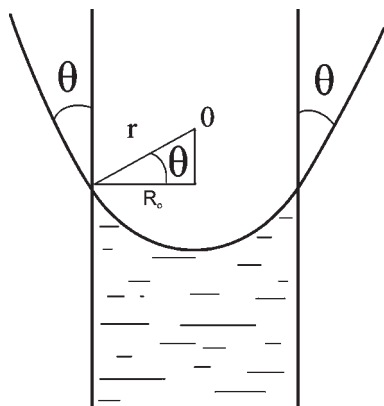


Рис. 4.21. Поднятие воды в капиллярной трубчатой поре.

ной свободной водой в объеме.

Высота капиллярного поднятия воды в глинистых породах изменяется от 1.5 до 8 м. Следует учесть, что с увеличением влажности наиболее тонкие капиллярные поры ( $<0.1$  мкм) оказываются полностью перекрытыми физически связанной водой и не участвуют в капиллярном переносе влаги. С этим связана ошибка расчета высоты капиллярного поднятия воды в глинистых породах, встречаемая в литературе, когда в расчеты включаются поры размером  $<0.1$  мкм.

В реальных глинистых породах капиллярный подъем воды представляет собой более сложный процесс по сравнению с ее подъемом в капилляре, рассмотренном на рис. 4.21. Это связано с неоднородностью пор по размеру и характером их связи между собой. В мелких порах вода поднимается быстрее и выше, чем в крупных. Заполняя мелкие поры, расположенные над крупными, вода оставляет в них защемленный воздух, сжатый капиллярным давлением (рис. 4.22).

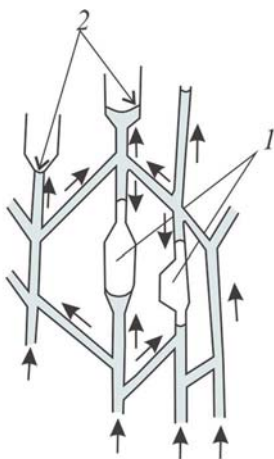


Рис. 4.22. Защемление воздуха в порах глинистой породы при капиллярном поднятии воды: 1 – защемленный воздух, 2 – вода, прекратившая поднятие.

$$h_c = P_c / (r \rho_w g). \quad (4.10)$$

Высота капиллярного подъема обратно пропорциональна радиусу капилляра и зависит от химико-минерального состава глины, ее микростроения, состава и свойств контактирующей жидкости, температуры и других факторов.

За счет подъемной силы мениска идет впитывание влаги и заполнение его капиллярных пор путем подтягивания воды из внешнего раствора и образование *капиллярно поднятой* или *собственно капиллярной воды*. Давление, оказываемое капиллярными менисками, практически не меняет структуру воды и ее свойства. Поэтому при достижении полного водонасыщения и исчезновении капиллярных менисков капиллярная вода становится обыч-

Величина давления внутри замкнутой поры может быть рассчитана с помощью формулы 4.10, где величина  $r$  берется равной радиусу пузырька защемленного воздуха. Поэтому только вблизи уровня грунтовых вод капиллярная вода почти полностью заполняет капиллярные поры. С увеличением высоты капиллярного поднятия степень заполнения пор капиллярной водой снижается, и одновременно увеличивается содержание защемленного воздуха.

С учетом неоднородности капиллярных пор высота образующейся канвы капиллярных вод оказывается достаточно размытой: вода останавливается на том уровне, где радиус капилляра соответствует высоте капиллярного подъема.

Если в толще породы встречаются прослои более грубозернистых отложений, то в перекрывающих их глинистых образованиях могут возникнуть мениски, прерывающие связь капиллярной воды в толще. Такая ситуация возникает при инфильтрации осадков в зоне аэрации или резком снижении уровня грунтовых вод. В обоих случаях в порах породы остается вода, ограниченная сверху и снизу капиллярными менисками. Такая вода получила название *капиллярно подвешенной*. Равновесие в подвешенной воде наступает тогда, когда радиусы верхних и нижних менисков становятся равными, а разность капиллярного давления на концах подвешенных столбиков воды равняется нулю. Если нижние мениски плоские или выпуклые, то столб капиллярно подвешенной воды медленно опускается вниз.

## 4.6. Показатели влажности глин

При использовании глин и глинистых пород в технологических, строительных и других целях возникает необходимость контролировать их влажность. Для этого применяются показатели влажности, которые подразделяются на *общие* и *характеристические*.

### 4.6.1. Общие показатели

Общие показатели используют для характеристики влагосодержания глин, независимо от формы нахождения в ней воды – свободной или физически связанной. Такими показателями являются весовая и объемная влажности.

*Весовая влажность* ( $W$ ) определяется как отношение массы воды ( $m_w$ ), содержащейся в породе, к массе твердой части породы ( $m_m$ ):  $W=(m_w/m_m)$ , она выражается в % или долях единицы.

*Объемная влажность* ( $W_n$ ) определяется как отношение объемного содержания воды в породе ( $V_w$ ) к объему всей породы ( $V$ ) в ее естественном сложении  $W_n=(V_w/V)$ . Величина  $W_n$  выражается в процентах или долях единиц. Значение объемной влажности используется для определения степени заполнения пор водой и нахождения *степени (коэффициента) водонасыщения*:

$$S_r = V_w / V_n = W_n / n = W \cdot \rho_s / (\rho_w \cdot e), \quad (4.11)$$

где  $V_n$  – объем пор,  $n$  – пористость,  $W$  – весовая влажность в долях единицы,  $\rho_s$  – плотность твердых частиц породы,  $\rho_w$  – плотность воды,  $e$  – коэффициент пористости. Величина  $S_r$  изменяется от 0 (при  $W_n=0$ ) до 1.

Между весовой и объемной влажностями существует взаимосвязь:

$$W_n = W \rho_d / \rho_w \quad \text{и} \quad W = W_n \rho_w / \rho_d \quad (4.12)$$

где  $\rho_d$  – плотность скелета породы.

### 4.6.2. Стадии гидратации и характеристические показатели влажности

Характеристические показатели влажности отражают содержание той или иной разновидности воды и соответствующие специфические свойства породы или ее состояние. В грунтоведении наиболее распространены следующие показатели: гигроскопическая влажность, максимальная гигроскопическая влажность, влажности капиллярной влагоемкости, максимальной молекуляр-

ной влагоемкости и полной влагоемкости, влажности пределов пластичности и текучести, влажность набухания. Большинство из этих показателей не имеют четких физических критериев и позволяют давать скорее качественную оценку содержания различных категорий воды в породе.

Ниже рассмотрены последовательные стадии гидратации, связанные с определенными процессами, происходящими в глинах, и соответствующие им различные характеристические показатели.

Образование первых порций связанной воды в воздушно-сухих глинах начинается с процесса адсорбции молекул воды на адсорбционных центрах минеральных поверхностей и гидратации противоионов (табл. 4.4, рис. 4.23, I-стадия). Формируются пленки воды со структурой отличной от структуры свободной воды. Образующаяся влага характеризуется *гигроскопической влажностью* ( $W_g$ ). Появление адсорбированной воды в межслойном пространстве приводит к внутрикристаллическому разбуханию минералов смектитовой и смешанослойной групп.

Значение  $W_g$  зависит от относительной влажности воздуха и для конкретных значений  $P/P_s$  может быть получено из изотермы адсорбции (см. рис. 3.1, б). Вид изотермы определяется минеральным составом, дисперсностью и составом противоионов глины. Поскольку энергия гидратации многовалентных катионов выше, чем одновалентных, то величина гигроскопической влажности увеличивается с ростом валентности противоионов. Гигроскопическая влажность также возрастает с увеличением дисперсности и разбухаемости минерала.

Сказанное объясняет изменение значения  $W_g$  глин в значительном диапазоне, что не дает возможности рассматривать ее как константу. Поэтому в исследованиях используется физически более определенный показатель процесса адсорбции – *влажность монослойной адсорбции воды*, при которой образуется на поверхности минерала условный монослой воды. У большинства глин это соответствует  $P/P_s$  равному 0.2–0.5, при больших значениях идет образование *полислойной адсорбционной пленки* воды, толщиной до 3–5 нм (10–18 монослоев).

Максимальное количество воды, образующейся на поверхности минералов при полислойной адсорбции молекул воды, характеризуется *максимальной гигроскопической влажностью* ( $W_{mg}$ ). Ее величина определяется при двух значениях относительной влажности воздуха:  $P/P_s=0.92$  (метод Митчерлиха) и  $P/P_s=0.98$  (метод Николаева).

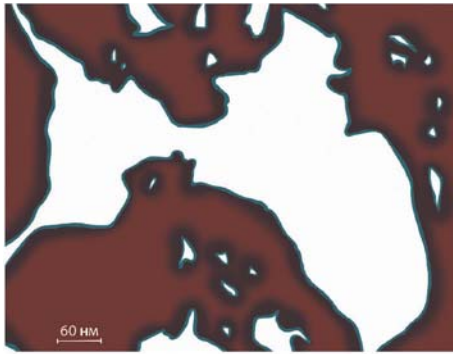
Значение  $W_{mg}$  – информативный показатель поверхностной активности глин при их взаимодействии с парами воды. Ее величина зависит от количества физически связанной воды, адсорбированной на минеральной поверхности, и гидратных оболочек ионов, удерживаемых на поверхности частиц. Поэтому значение  $W_{mg}$  зависит от кристаллохимического строения минералов глин, их дисперсности, величины и состава обменных катионов. Наибольшие значения максимальной гигроскопической влажности характерны для Al, Mg, Ca-форм смектитов, далее идут гидрослюдистые и каолининовые глины.

При приближении относительной влажности воздуха к единице ( $P/P_s \approx 1$ ) в углах пор происходит слияние адсорбционных пленок воды с образованием менисков. Это приводит к развитию второй стадии гидратации – капиллярной конденсации, и образованию капиллярно конденсированной воды (см. табл. 4.4, рис. 4.23, II стадия). Капиллярная конденсация вызывает быстрое увеличение массы воды в глине (см. рис. 3.1, точка С). Конечная точка изотермы адсорбции характеризует максимальное количество в глине адсорбированной и капиллярно конденсирован-

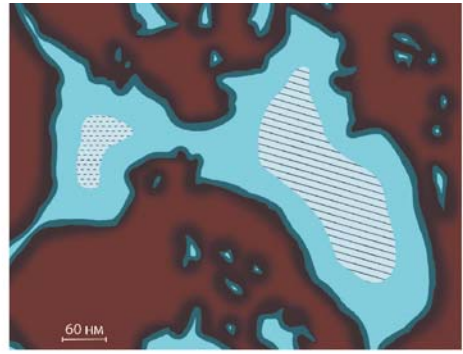
Стадии процесса гидратации и характеристические показатели влажности глин

Стадии гидратации	Процессы гидратации	Характеристики влажности	Толщина пленок связанной воды	Характер заполнения капиллярных пор		
				Ультрамикропоры $d < 0.1$ мкм	Микропоры $d = 0.1-100$ мкм	Макропоры $d > 100$ мкм
I	Адсорбция молекул воды на активных центрах минеральных поверхностей и гидратация противионов, внутрикристаллическое разбухание минералов	$W^g$ $W^{ng}$	Гидратная пленка адсорбционно-связанной воды толщиной до 3-5 нм (10-18 слоев воды)	Адсорбционная пленка воды по всему периметру пор	Адсорбционная пленка воды по всему периметру пор	Макропоры $d > 100$ мкм
II	Капиллярная конденсация молекул воды в порах		Гидратная пленка адсорбционно-связанной воды толщиной до 3-5 нм	Адсорбционно-связанная и капиллярная вода по периметру пор	Адсорбционно-связанная вода по всему периметру, капиллярная вода в углах пор	
III	Капиллярное впитывание воды; начало осмотического процесса и образования диффузной части ДЭС	$W^p$ $W^{nmv}$	Пленка связанной воды (адсорбционная и диффузная части ДЭС) толщиной до 5-10 нм	Связанная вода по периферии, капиллярная - в центре пор	Связанная и капиллярная вода по периметру пор	Связанная и капиллярная вода по периметру пор
IV	Полное развитие осмотического и окончание капиллярного процессов, постепенное исчезновение капиллярных менисков, заполнение связанной водой ультрамикропор и образование свободной воды в микро- и макропорах, разбухание глины	$W^L$ $W^c$ $W^{sw}$	Пленка связанной воды (адсорбционная и диффузная часть ДЭС) толщиной до 100 нм	Поры полностью заполнены физической связанной водой	Связанная вода по периферии и свободная - в центре пор	Физически связанная вода на периферии и свободная или капиллярная в центре пор
V	Заполнение свободной водой крупных пор, полное водонасыщение глины	$W^{sat}$	Гидратная пленка связанной воды, толщиной до 100 нм по периметру пор	Поры полностью заполнены связанной водой	Связанная вода по периферии и свободная - в центре пор	Связанная вода по периферии и свободная в центре пор

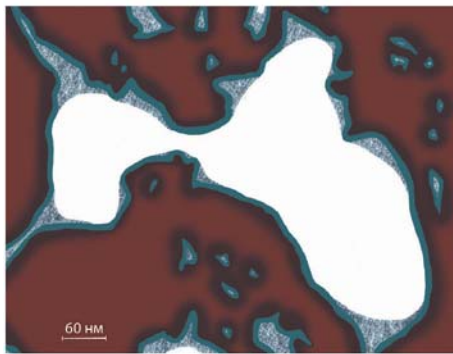




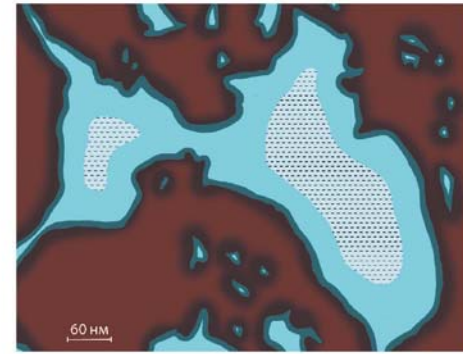
I стадия - адсорбция молекул воды из воздуха



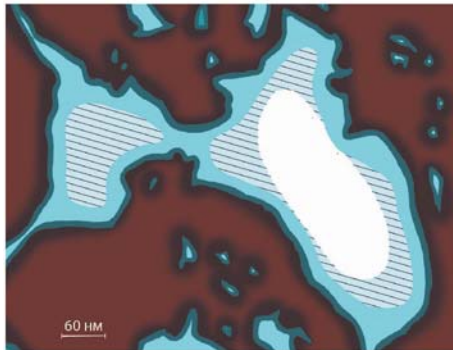
IV стадия – развитие осмоса и окончание капиллярного процесса



II стадия - капиллярная конденсация



V стадия – полное водонасыщение



III стадия - капиллярное впитывание и начало осмоса



**Рис. 4.23.** Стадии гидратации глин при водонасыщении: 1 – адсорбционная вода, 2 – осмотическая вода, 3 – вода капиллярной конденсации углов пор, 4 – капиллярная вода, 5 – свободная вода.

ной воды. При этом последняя накапливается в основном в наиболее тонких ультрамикрорах, а в порах более крупного размера она образует тонкую пленку и скопления капиллярной воды в наиболее острых углах по периметру пор.

На этом процессы адсорбции и конденсации пароводной воды заканчиваются, и дальнейшее увеличение влажности глины возможно только при ее



непосредственном контакте с жидкой фазой. Взаимодействие глины с внешним раствором приводит к капиллярному впитыванию воды и развитию осмотического процесса.

В результате впитывания воды происходит полное заполнение капиллярной влагой ультрамикропор и увеличение ее содержания в порах более крупного размера (см. табл. 4.4, рис. 4.22, III стадия). Одновременно начинает формироваться диффузный слой ДЭС и идет рост общей толщины гидратной пленки связанной воды вокруг частиц.

Для характеристики состояния глин на этой стадии гидратации используются два показателя: *влажность капиллярной влагоемкости* ( $W_c$ ) и *максимальная молекулярная влагоемкость* ( $W_{mmv}$ ). Оба показателя в полной мере не отражают суть физических процессов, происходящих в глинах на этом этапе гидратации. Подразумевалось, что первый показатель соответствует максимальному содержанию в глине воды, удерживаемой за счет капиллярных сил. В действительности же полное заполнение капиллярных пор происходит на более поздних стадиях гидратации. А.Ф. Лебедев, предложивший второй показатель, считал, что он отвечает максимальному количеству воды, удерживаемой в глинистой системе за счет поверхностных (молекулярных) сил, что также нельзя считать правильным.

Следующая стадия гидратации связана с интенсивным развитием осмоса с формированием диффузной части ДЭС (см. табл. 4.4, рис. 4.23, IV стадия). На этой стадии происходит полное заполнение ультрамикропор пор связанной водой, а микро- и макропор – капиллярной водой. При этом по мере заполнения пор и при исчезновении менисков капиллярная вода переходит в свободное состояние. В центральной части самых крупных макропор на этой стадии еще может оставаться некоторое количество капиллярной влаги. Однако при полном водонасыщении глины в ней оказывается вода только в физически связанном и свободном состоянии. Помимо полного перекрытия ультрамикропор, связанная вода образует пленки по периметру микро- и макропор, сужая сечение последних.

Одновременно с ростом диффузной части ДЭС идет макронабухание глинистой массы. В зависимости от физико-химических условий толщина ДЭС на этой стадии может возрастать от 5–10 нм до 50 нм, а в некоторых случаях и более (см. табл. 4.4). Развитие набухания связано, с одной стороны, с увеличением толщины гидратных пленок на контактах частиц, а с другой – со снижением количества капиллярных менисков и увеличением за счет этого подвижности структурных элементов.

Для характеристики влажности глин на этом этапе гидратации используется два показателя – *предел пластичности* ( $W_p$ ) и *предел текучести* ( $W_L$ ). Первый показатель характеризует начальный момент интенсивного формирования диффузного слоя, а второй – его окончание.

Оба предела пластичности зависят не только от минерального состава, дисперсности, микроструктуры глинистых образований, но и физико-химических факторов, определяющих условия развития диффузного слоя дисперсных частиц (см. раздел 3.2.3). Это делает их наиболее информативными показателями для оценки физико-химической активности и прогнозирования поведения глинистых систем при взаимодействии с водой. По разнице  $W_L$  и  $W_p$  определяют *число пластичности*, используемое в грунтоведении для классификации глинистых пород:

$$I_p = W_L - W_p \quad (4.13)$$

Кроме того, по значениям  $W_L$  и  $W_p$  находится *показатель консистенции* глинистых грунтов:

$$I_L = \frac{W - W_p}{W_L - W_p}, \quad (4.14)$$

где  $W$  – естественная весовая влажность.

По величине  $I_L$  определяется консистенция грунтов в соответствии с принятой классификацией (табл. 4.5).

**Таблица 4.5**

**Подразделение глинистых грунтов по показателю консистенции**

Консистенция грунтов		Показатель консистенции
Супеси	Твердые	$I_L < 0$
	Пластичные	$I_L \leq 0$
	Текучие	$I_L < 1$
Супеси и глины	Твердые	$I_L < 0$
	Полутвердые	$0 < I_L \leq 0.25$
	Тугопластичные	$0.25 < I_L \leq 0.5$
	Мягкопластичные	$0.5 < I_L \leq 0.75$
	Текучепластичные	$0.75 < I_L < 1$
	Текучие	$I_L > 1$

Поскольку  $W_L$  соответствует полному развитию диффузного слоя ионов, то по своей величине влажность предела текучести близка к влажности максимального свободного набухания ( $W_{sw}$ ).

После достижения предела текучести дальнейшее увлажнение глины идет за счет свободной воды и заполнения ее крупных пор (см. рис. 4.23, V стадия). Количество влаги, соответствующей такому состоянию глинистой породы, получило название *влажности полной влагоемкости* ( $W_{sat}$ ). Влажность  $W_{sat}$  отвечает степени водонасыщения породы, равной единице ( $S_r=1$ ). Это означает, что объемная влажность породы равна ее пористости. Поскольку крупные поры, встречаются в глинах редко, то величина полной влагоемкости, как правило, близка к пределу текучести и влажности максимального свободного набухания.

## Глава 5

# СТРУКТУРНЫЕ СВЯЗИ

Несмотря на наличие четко выраженных плоскостей спайности, прочность кристаллов глинистых минералов достаточно велика. Опыты показывают, что под нагрузками, измеряемыми тоннами и даже десятками тонн на квадратный сантиметр, не происходит заметного дробления частиц глинистых минералов (Сергеев, 1949; Ломтадзе, 1955). Отсюда следует, что физико-механические свойства глин определяются не прочностью их структурных элементов, а связями между ними. Поэтому, чтобы судить о прочностных и деформационных свойствах глинистых пород, необходимо изучать природу и характер взаимодействий между элементарными частицами и агрегатами глинистых минералов. Подобные взаимодействия получили название *структурных связей*.

Структурные связи являются одной из важнейших характеристик глин. Им посвящены работы М.М.Филатова, И.В.Попова, В.А.Приклонского, Е.М.Сергеева, А.К.Ларионова, Н.Я.Денисова, И.М.Горьковой, В.И.Осипова, В.Н.Соколова и др. За рубежом подобные исследования проводили К.Терцаги (R.Terzaghi), А.Казагранде (A.Casagrande), Д.Митчелл (J.Mitchell), Т.Лэмб (T.Lambe), Ван Олфен (H. Van Olphen), И.Розенквист (I.Rosenqvist), К.Норриш (K.Norrish) и др. Теоретической основой для изучения структурных связей служили работы в области молекулярной физики и коллоидной химии, выполненные Б.В.Дерягиным, П.А.Ребиндером, И.Фервеем (E.Verwey), Дж.Овербеком (J.Overbeek), Х.Гамакером (H.Namaker), Е.М.Лифшицем, И.Е.Дзялошинским, Г.Зонтагом (G.Zontag), Н.В.Чураевым, Е.Д.Щукиным, С.В.Нерпиным, И.Ф.Ефремовым, Д.Израелашвили (J.Israelachvili), А.Шелудко (A.Sheludko) и др.

Наличие структурных связей обуславливает превращение дисперсных образований, состоящих из отдельных структурных элементов, в связанные системы с пространственной структурой и специфическими свойствами. Это происходит, когда силы сцепления между частицами начинают противостоять их тепловому движению и действию гравитационных сил. Изучение особенностей прочностного и деформационного поведения структурированных систем – важнейшая задача физико-химической механики, механики грунтов, физики почв и других дисциплин.

Современные представления о структурных связях основываются на том, что их образование происходит в результате сложных физико-химических процессов на протяжении всей геологической истории существования отложений. При этом на разных стадиях формирования породы возможно проявление сложных взаимодействий между ее структурными элементами различной природы и энергии, приводящих к изменению поверхностной энергии системы.

Структурные связи характеризуются силой или энергией взаимодействия твердых структурных элементов. На практике для характеристики структурных связей

используется прочность дисперсной системы на разрыв (*структурная прочность*). При этом не нужно смешивать структурную прочность со *структурным сцеплением*. Последнее определяется при сдвиге и помимо структурных связей зависит от морфологических и других особенностей структурных элементов. Более подробно этот вопрос рассмотрен во втором томе настоящей монографии.

Структурные связи – результат суммарного эффекта сил притяжения и отталкивания, действующих между твердыми структурными элементами. По своей природе они могут быть физическими (гравитационные и магнитные), физико-химическими (молекулярные, электростатические, ионно-электростатические, структурно-механические, капиллярные) и химическими (кристаллизационные и цементационные) (Osipov, 1975; Осипов, 1978, Осипов, Соколов, 1985 а, б).

## 5.1. Силы физической природы

Образование связей физической природы связано с существованием гравитационного и магнитного полей. Влияние гравитационного поля зависит от массы тела. Учитывая высокую дисперсность и незначительную массу глинистых частиц, влияние гравитационного поля на их взаимодействие исключительно мало и может не учитываться.

Взаимодействия магнитной природы при определенных условиях могут быть более значительны и фиксироваться при прецизионных экспериментальных исследованиях. Впервые магнитная связность глинистых частиц была установлена Ю.Б.Осиповым (1968), который изучал микроагрегатный состав глинистых осадков в естественном и скомпенсированном (нулевом) магнитном поле. Полученные данные показали, что выход тонкодисперсной фракции в нулевом поле возрастает: содержание частиц <1 мкм в скомпенсированном магнитном поле увеличивается на 3–4% по сравнению с обычными условиями. Это дало основание считать, что между частицами существует взаимодействие магнитного характера, приводящее к их агрегации. При снятии индуцированной составляющей намагниченности происходит распад части агрегатов на элементарные частицы, и в результате дисперсность осадка повышается.

Магнитные взаимодействия связаны с наличием на поверхности глинистых частиц тонких ферромагнитных пленок магнетитового, гематитового и гетитового составов толщиной до 0.5–0.05 мкм, которые обладают жестким магнитным диполем, при этом вектор их намагниченности лежит в плоскости самих пленок. Если магнитная пленка адсорбирована на базальной плоскости глинистой частицы, то весь агрегат (глинистая частица + пленка) реагирует на магнитное поле как единое целое.

При наличии жесткого магнитного момента между частицами проявляется коагуляционный эффект за счет магнитных сил даже в условиях геомагнитного поля. Можно предположить, что магнитная компонента структурных связей убывает обратно пропорционально квадрату расстояния между частицами, т.е. является дальнедействующей.

Экспериментальное изучение магнитного взаимодействия в глинистых системах выполнено В.Н.Соколовым и Б.М.Кириным (Соколов, Кирин, 1972) на специально подготовленных образцах каолинита и монтмориллонита. Как показали результаты исследований, присутствие на поверхности глинистых частиц

ферромагнитных гематитовых пленок в условиях аномального магнитного поля  $1.6 \cdot 10^5$  А/м приводит к повышению структурной связности образцов: у каолинита величина магнитной компоненты взаимодействия двух микронных частиц составляет  $1.9 \cdot 10^{-9}$ , а у монтмориллонита  $7.4 \cdot 10^{-9}$  Н. Если учесть, что эксперимент проводился в условиях, способствующих развитию максимальных по величине магнитных взаимодействий (высокое содержание  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и аномальное магнитное поле  $H = 1.6 \cdot 10^5$  А/м), то становится очевидным, что роль магнитных сил в формировании структурных связей невелика. Действие этих сил, вероятно, может проявляться на первых стадиях формирования глинистых осадков, когда они могут способствовать коагуляции глинистых частиц.

## 5.2. Силы физико-химической природы

Силы физико-химической природы являются следствием различных поверхностных явлений, возникающих на границе минерал – воздух или минерал – жидкость. К ним относятся образование свободной поверхностной энергии, двойного электрического слоя, пленки адсорбированной воды, капиллярных менисков, перезарядка сколов глинистых частиц при разных значениях рН и др.

### 5.2.1. Молекулярные силы

Молекулярные или ван-дер-ваальсовские силы играют важную роль в процессах коагуляции и седиментации глинистых частиц, а также формировании связности илов и слабо литифицированных глин.

Впервые общая теория молекулярных взаимодействий была сформулирована Ф.Лондоном (London, 1937), согласно которой существование молекулярных сил обуславливается тремя эффектами взаимодействия: 1) молекул с жесткими диполями (ориентационный эффект), 2) между молекулами с постоянным и индуцированным диполями (индукционный эффект), 3) между неполярными молекулами (дисперсионный эффект). Все перечисленные эффекты проявляются на очень малых расстояниях. Возникающие при этом силы взаимодействия убывают обратно седьмой (для энергии – шестой) степени расстояния. Однако для твердых тел, в том числе и глинистых частиц, состоящих из множества атомов или молекул, эти силы складываются, в результате чего суммарная энергия их притяжения изменяется значительно медленнее – по кубическому или квадратичному закону. При этом основной вклад в молекулярное притяжение вносят силы дисперсионного взаимодействия, так как ориентационный и индукционный эффекты отдельных молекул для достаточно большого ансамбля молекул взаимно компенсируются.

В дальнейшем теория молекулярных сил нашла свое развитие в трудах Х.Гамакера (Hamaker, 1937), а затем Е.Фервея и Т.Овербека (Verwey, Overbeek, 1948) впервые осуществивших расчет молекулярного притяжения между дисперсными частицами. Согласно расчету, энергия молекулярного взаимодействия двух плоских поверхностей (пластин) в вакууме определяется из следующего уравнения (Verwey, Overbeek, 1948):

$$U_m = -\frac{A}{48\pi} \frac{1}{(h/2)^2} + \frac{1}{(h/2 + \delta)^2} - \frac{2}{(h/2 + \delta/2)^2}, \quad (5.1)$$

где  $\delta$  – толщина пластин;  $h$  – расстояние между ними,  $A$  – постоянная Гамакера.

Из этого уравнения следует, что для толстых пластин ( $\delta \gg h$ ) (рис. 5.1, *a*):

$$U_m = -A/(12\pi h^2), \quad (5.2)$$

а для тонких пластин, когда расстояние между частицами значительно больше их толщины ( $\delta \ll h$ ), (рис. 5.1, *б*):

$$U_m = -A\delta^2/(2\pi h^3). \quad (5.3)$$

Из формул 5.2 и 5.3 следует, что энергия взаимодействия тонких пластин с увеличением расстояния между ними убывает быстрее, чем толстых.

Для сферических частиц одинакового радиуса  $r$ , расстояние между центрами которых равняется  $R$  (рис. 5.2, *a*), энергия молекулярного притяжения в вакууме выражается следующей зависимостью:

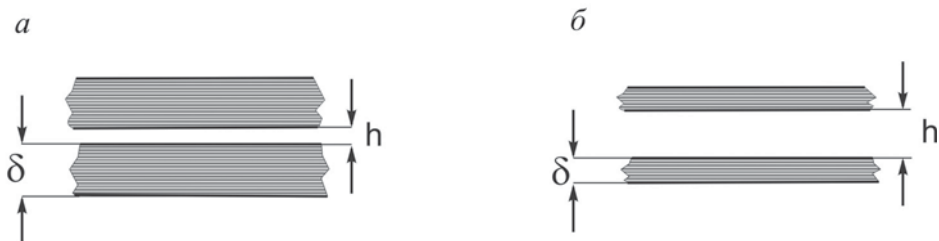
$$U_m = -\frac{A}{6} \left( \frac{2r}{R^2 - 4r^2} + \frac{2r^2}{R^2} + \ln \frac{R^2 - 4r^2}{R^2} \right), \quad (5.4)$$

Для  $r \gg h$ , где  $h$  – расстояние между частицами:

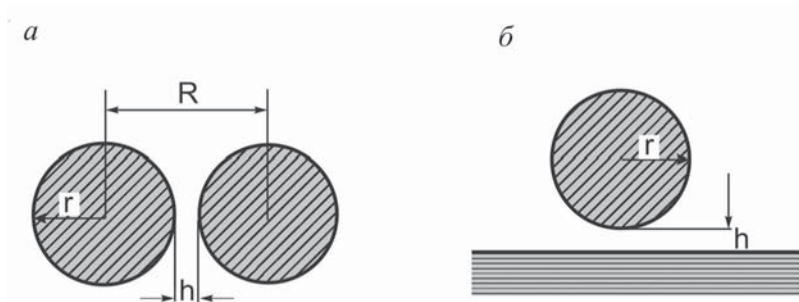
$$U_m = -A r/(12\pi h). \quad (5.5)$$

Для сферической частицы и пластины (рис. 5.2, *б*) величина энергии молекулярного взаимодействия имеет следующий вид:

$$U_m = -Ar/(6h). \quad (5.6)$$



**Рис. 5.1.** Схема молекулярного взаимодействия *a* – толстых и *б* – тонких плоских пластин.



**Рис. 5.2.** Схема молекулярного взаимодействия: *a* – двух сферических частиц одинакового размера, *б* – сферической и плоской частиц.



В формулах 5.1–5.6 буквой  $A$  обозначена константа молекулярных сил, называемая константой Гамакера, величина которой возрастает при увеличении плотности взаимодействующих тел. Значение  $A$  изменяется в пределах  $10^{-19}$ – $10^{-21}$  Дж; ее находят экспериментально или вычисляют квантово-механическим путем. Для лиофобных систем, характеризующихся межфазным натяжением  $\sigma$  порядка 10 и более мДж/м<sup>2</sup>, постоянная Гамакера  $A \approx 24\pi h^2 \sigma$  имеет значение  $\sim 10^{-19}$  Дж. Для малых величин межфазных натяжений, равных десятым и сотым долям мДж/м<sup>2</sup>, значение  $A$  составляет  $10^{-21}$ – $10^{-22}$  Дж, что характерно для лиофильных поверхностей.

Важно отметить, что взаимодействие частиц обычно происходит в какой-то среде, а не в вакууме. В этом случае притяжение частиц будет зависеть не только от самих частиц, но и свойств разделяющей их среды, а именно: притяжения частица–частица ( $A_{11}$ ), частица–среда ( $A_{12}$ ), среда–среда ( $A_{22}$ ). Поэтому в представленных выше формулах вместо  $A$  берется определяемая экспериментально или расчетом константа  $A_{1(2)}$ .

Такое взаимодействие двух плоских пластин описывается выражением:

$$U_m = -A_{1(2)} / (12\pi h^2), \quad (5.7)$$

где  $A_{1(2)}$  – сложная константа Гамакера, соответствующая притяжению между частицами 1 в среде 2:

$$A_{1(2)} = -A_{11} + A_{22} - 2A_{12}, \quad (5.8)$$

Выражение (5.8) может быть приведено к виду:

$$A_{1(2)} = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{22}})^2. \quad (5.9)$$

Расчеты, основанные на теории Лондона и предусматривающие аддитивность парных взаимодействий молекул, могут применяться при небольших расстояниях между телами. При увеличении расстояния они становятся не точными, так как не учитывают так называемый *запаздывающий эффект молекулярных сил*. Когда толщина зазора между телами становится больше длины волны ( $\lambda_0$ ), соответствующей переходу между основным и возбужденным состоянием атома, теорию Лондона не следует применять из-за существования конечной скорости распространения электромагнитных волн. В этом случае на больших расстояниях дисперсионные силы убывают быстрее, чем следует из теории Лондона: энергия молекулярного притяжения становится обратно пропорциональной  $h^2$  для сферических частиц,  $h^3$  для толстых пластин и  $h^4$  для тонких пластин.

Теория расчета дисперсионных сил с учетом эффекта запаздывания была развита Е.М.Лифшицем (1955) и получила название *макроскопической теории молекулярных взаимодействий*. Суть ее заключается в том, что волновое поле, создаваемое любыми телами, претерпевает электромагнитные флуктуации при пересечении поверхностей раздела, что приводит к изменению нормальной компоненты тензора электромагнитного поля и появлению молекулярного притяжения, стремящегося изменить толщину прослойки (зазора) между телами. Первоначально эта теория была разработана для двух тел, разделенных вакуумом. Впоследствии И.Е.Дзялошинский, Е.М.Лифшиц и Л.П.Питаевский (1959) применили ее для более общего случая, когда между взаимодействующими телами имеется прослойка третьей фазы, толщиной  $h$ .

Исходя из макроскопической теории для малых толщин прослойки ( $h \ll \lambda_0 / (2\pi)$ ), при которых эффект запаздывания еще не проявляется, сила дисперсионного вза-

имодействия между двумя плоскими пластинами выражается следующей зависимостью (Дзялошинский и др., 1959):

$$F_m = \frac{\hbar}{8\pi^2 h^3} \int_0^\infty \frac{[\varepsilon_1(i\xi) - 1][\varepsilon_2(i\xi) - 1]}{[\varepsilon_1(i\xi) + 1][\varepsilon_2(i\xi) + 1]} \partial \xi, \quad (5.10)$$

где  $\varepsilon_1, \varepsilon_2$  – функции мнимой частоты  $\xi$ ,  $\hbar$  – постоянная Планка,  $h$  – расстояние между пластинами.

Для больших расстояний, при которых проявляется электромагнитное запаздывание, значение  $F_m$  для двух толстых одинаковых диэлектрических пластин (когда  $\varepsilon_0 = \varepsilon_{10} = \varepsilon_{20}$ ) выражается следующим образом (Дерягин, Чураев, Муллер, 1985):

$$F_m(h) = \frac{\pi^2 \hbar c}{240 h^4} \frac{(\varepsilon_0 - 1)^2}{(\varepsilon_0 + 1)^2} \varphi_{DD}(\varepsilon_0), \quad (5.11)$$

где  $\varepsilon_0, \varepsilon_{10}, \varepsilon_{20}$  – электростатические значения диэлектрических проницаемостей частиц;  $\varphi_{DD}(\varepsilon_0)$  – функция, значения которой приведены в работе (Дерягин, Чураев, Муллер, 1985, с. 76);  $c$  – скорость света.

Из формулы (5.11) следует, что сила молекулярного притяжения на расстоянии  $h$ , где проявляется запаздывающий эффект, обратно пропорциональна  $h^4$ , а не  $h^3$ , как это имеет место при близких расстояниях. Заметное отклонение от закона  $h^3$  начинается уже при расстояниях 2–3 нм (Рабинович, Чураев, 1979).

Из формул 5.10 и 5.11 следует, что однородные тела, исходя из макроскопической теории, также как и из теории Лондона, притягиваются всегда в любой среде. При взаимодействии разнородных тел, в зависимости от их диэлектрических и спектральных свойств, может наблюдаться как притяжение, так и отталкивание (положительная молекулярная составляющая расклинивающего давления).

Несмотря на хорошую разработку макроскопической теории, ее применение для расчета взаимодействия минеральных частиц затруднено из-за отсутствия характеристик их диэлектрических и спектральных свойств. Поэтому при ориентировочных расчетах большинство авторов исходит из микроскопической теории Лондона с учетом ее некоторого уточнения, выполненного Х.Гамакером (Hamaker, 1937).

Наличие молекулярных сил, действующих между твердыми телами, было установлено экспериментально в результате сложного физического эксперимента. Впервые такие исследования провели Б.В.Дерягин и И.И.Абрикосова (1951). Для измерений использовалась кварцевая пластинка площадью  $4 \times 7$  мм и кварцевые сферические линзы с радиусами кривизны  $R_0$  от 5 до 26 см, поверхность которых тщательно полировалась и очищалась от загрязнения и пыли. Расстояние между пластинкой и линзой измерялось с точностью до  $\pm 0.01$  мкм. Величина молекулярного притяжения находилась с помощью электрического компенсационного устройства, жестко связанного с коромыслом чувствительных весов, позволявших проводить взвешивание с точностью до  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  г. По величине тока, необходимого для удержания взаимодействующих тел на постоянном расстоянии  $h$ , определялась сила притяжения:

$$F(h) = -2\pi R_0 U(h). \quad (12)$$

Зная величину силы притяжения между пластинкой и сферой, на основании формулы 5.12 можно найти энергию взаимодействия  $U(h)$  между двумя пластинами на единицу их площади, величина которой не зависит от радиуса кри-

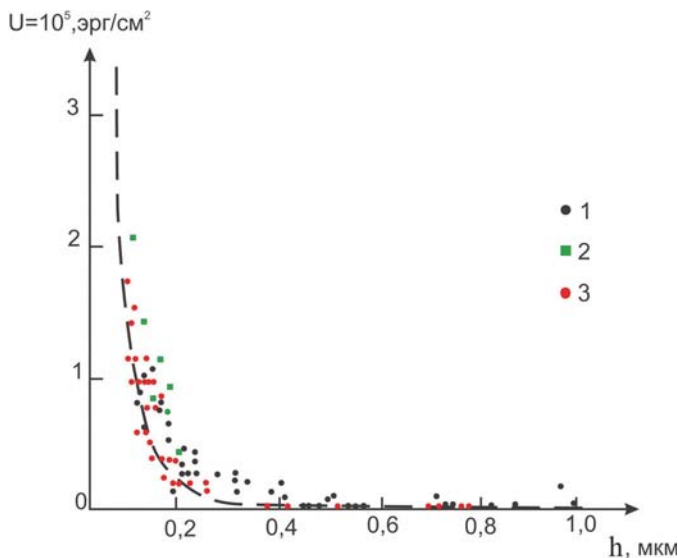
визны сферы  $R_0$ . В результате измерений были получена единая зависимость  $U$  от  $h$ , для пластины и трех линз с радиусами  $R_0=11.1, 10$  и  $26$  см (рис. 5.3). Первые измерения энергии молекулярного притяжения для минимального расстояния между применяемыми телами ( $0.1$  мкм) дали результат равный  $3 \cdot 10^5$  эрг/см<sup>2</sup> ( $40$  мДж/м<sup>2</sup>) (Дерягин, Абрикосова, 1951).

Позднее аналогичные измерения были выполнены Я.И.Рабиновичем (1977), Щукиным и др. (1969), В.Г.Бабаком и др. (1984). Австралийскими учеными Д. Израелашвили, Л.Адамсом (Israelachvili and Adams, 1978) была измерена энергия молекулярного взаимодействия между двумя кварцевыми пластинками, которая составила  $0.01-10$  мДж/м<sup>2</sup> для ближнего и  $0.04$  мДж/м<sup>2</sup> для дальнего потенциального минимумов.

### 5.2.2. Электростатические силы

Как уже говорилось, глинистые частицы в водной среде окружены двойным электрическим слоем и обладают электростатическим полем, распространяющимся от поверхности частиц на расстояние до  $100$  и более нм. Если при сближении двух минеральных поверхностей, разделенных зазором шириной  $h$ , наступает взаимное перекрытие их ионных атмосфер, то возникает электростатическое взаимодействие одноименно заряженных ионов адсорбционного и диффузного полей, приводящее к взаимному отталкиванию частиц.

В общем случае в зависимости от природы ДЭС взаимодействие может идти двумя путями: при постоянном потенциале и при сохранении постоянного заряда частиц. В первом случае при сближении частиц потенциал в зазоре ( $\varphi_0$ ) остается постоянным, при этом в результате перекрытия ионных атмосфер заряд поверхности ( $\sigma_0$ ) уменьшается вследствие быстро развивающихся адсорбционных про-



**Рис. 5.3.** Зависимость энергии молекулярного притяжения от расстояния на единицу площади для кварцевой пластины и линз различного радиуса  $R_0$ : 1 – 11.1; 2 – 10 и 3 – 26 см (Дерягин, Абрикосова, 1951).

цессов. Во втором случае поверхностный заряд ( $\sigma_0$ ) остается постоянным, что приводит при перекрытии ДЭС к росту потенциала в зазоре между частицами.

Поведение глинистых минералов при их сближении базальными плоскостями соответствует второму случаю. Заряд базальных поверхностей формируется в результате длительных процессов изоморфизма и остается постоянным при нахождении частиц в растворах. Поэтому при перекрытии ионных атмосфер происходит изменение распределения потенциала в зазоре между глинистыми частицами и его увеличение по сравнению с потенциалом одиночных частиц. Приблизительно величина потенциала в центре зазора  $\varphi_m(h/2)$  равна удвоенному значению потенциала одиночной частицы  $\varphi_0$  на том же расстоянии  $h/2$  от поверхности (рис. 5.4):

$$\varphi_m = 2 \varphi_0(h/2). \quad (5.13)$$

Увеличение концентрации ионов в зазоре при перекрытии ионных атмосфер создает локальное осмотическое давление, под влиянием которого жидкая фаза стремится затечь в прослойку между частицами и раздвинуть их. Это приводит к образованию так называемой *электростатической компоненты расклинивающего давления*. Энергия электростатического расклинивания возрастает с уменьшением разделяющего зазора между частицами. Теория расчета величины отталкивания двух плоскопараллельных частиц с равными и постоянными зарядами их поверхностей ( $\sigma_0 = \text{const}$ ) была разработана Б.В.Дерягиным и Л.Д.Ландау (1941), Е. Фервейем и Дж.Овербеком (Verwey, Overbeek, 1948) (теория ДЛФО), согласно которой энергия отталкивания находится из следующего выражения:

$$U_e(h) = 64kT c / (\alpha \cdot th^2 \left( \frac{ze\varphi_0}{4kT} \right) e^{\alpha h}), \quad (5.14)$$

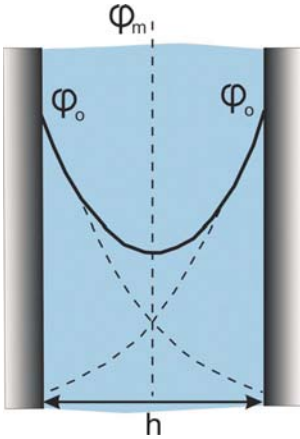


Рис. 5.4. Распределение потенциала в зазоре между двумя плоскопараллельными и одноименно заряженными поверхностями при постоянном поверхностном заряде  $\sigma_0$ .

где  $kT$  – энергия теплового движения,  $c$  – концентрация электролита,  $\alpha$  – обратная величина диффузной части ДЭС,  $th$  – гиперболический тангенс,  $\varphi_0$  – поверхностный потенциал,  $z$  – заряд противоионов,  $e$  – заряд электрона.

Роль электростатической составляющей при взаимодействии двух сферических частиц может быть оценена через зависимость энергии взаимодействия двух плоских частиц  $U_e(h)$  от ширины зазора  $h$  между плоскостями. Если дальнее действие молекулярных сил намного меньше радиуса частиц  $r$ , то для двух частиц одинакового радиуса можно получить (Дерягин, 1986):

$$U_e(y) = \pi r \int_h^\infty U_e(h) dh, \quad (5.15)$$

где  $r$  – радиус сфер,  $y$  – кратчайшее расстояние между ними.

Использование уравнения (5.14) в аналитических расчетах затруднено. Поэтому приходится прибегать к ряду допущений, которые можно делать при условии, когда потенциал поверхности

частиц невелик или, наоборот, для достаточно больших значений потенциала. Взаимодействие двух сферических частиц одинакового радиуса  $r$  с низким значением потенциала определяется следующим выражением (Дерягин, 1986):

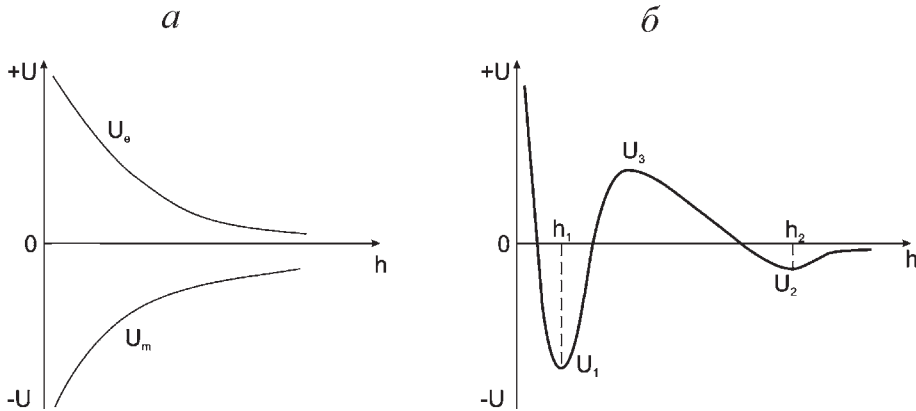
$$U_e(y) = \frac{\varepsilon}{2} r \varphi_o^2 \ln(1 + e^{-\alpha y}), \quad (5.16)$$

где  $y$  – кратчайшее расстояние между сферами.

В приведенной выше формуле используется величина потенциала поверхности частиц  $\varphi_o$ , вместо потенциала на границе адсорбционного и диффузного слоев  $\varphi_\delta$ . Такое допущение возможно только при низких концентрациях электролита и большой толщине водной прослойки ( $\alpha h > 0.5-1.0$ ). При малых значениях  $\alpha h$  величина  $\varphi_\delta$  существенно ниже  $\varphi_o$ . В этом случае расчеты возможны при введении поправки Штерна, в соответствии с которой потенциал  $\varphi_\delta$  зависит не только от концентрации ионов, но и толщины прослойки между поверхностями. Все это делает расчеты электростатического взаимодействия для малых толщин гидратных прослоек ( $\alpha h \ll 1.0$ ) чрезвычайно громоздкими и неточными. Поэтому получение реальных результатов возможно только при расстояниях порядка  $\approx 1/\alpha$ , для которых можно допустить значение  $\varphi_\delta$  постоянным и тем самым упростить проведение расчетов.

### 5.2.3. Теория ДЛФО

Обстоятельная теория совместного действия сил молекулярного притяжения и электростатических сил отталкивания была независимо разработана вначале Б.В.Дерягиным и Л.Д.Ландау (1941), а затем голландскими учеными Е.Фервейем и Дж. Овербеком (Verwey, Overbeek, 1948). По имени создателей она получила название теории ДЛФО. В соответствии с этой теорией зависимость энергии взаимодействия частиц от расстояния между ними носит сложный характер (рис. 5.5).



**Рис. 5.5.** Зависимость составляющих (а) и суммарной энергии взаимодействия двух частиц (б) от расстояния  $h$  между ними:  $U_m$  – молекулярное притяжение,  $U_e$  – электростатическое отталкивание,  $U$  – суммарная кривая,  $U_1$  и  $U_2$  – соответственно ближний и дальний потенциальные минимумы,  $U_3$  – потенциальный барьер.

Энергетическая кривая взаимодействия двух частиц находится путем суммирования энергии молекулярного притяжения, которая имеет отрицательное значение, и положительной энергии электростатического отталкивания (рис. 5.5, *a*). Суммарная кривая, показанная на рисунке 5.5, *б*, является результатом сложения этих энергий. Изменчивость знака суммарной кривой обусловлена различной зависимостью рассматриваемых взаимодействий от расстояния между телами. Наличие так называемого дальнего (вторичного) минимума ( $U_2$ ) на энергетической кривой на расстоянии  $h_2$  при толщине зазора между частицами  $h \gg 1/\alpha$  связано с тем, что электростатическое отталкивание частиц падает с расстоянием быстрее, чем молекулярное притяжение. Молекулярные силы притяжения преобладают и при малых расстояниях между частицами ( $h_1$ ), где они образуют ближний потенциальный минимум ( $U_1$ ), отвечающий наиболее устойчивому и энергетически выгодному состоянию частиц. Следует отметить, что сложность нахождения ближнего потенциального минимума на основе теории ДЛФО связана с существованием на близких расстояниях сил другой природы, в частности, сил «броуновского отталкивания» и расклинивающих сил пленок адсорбированных молекул воды.

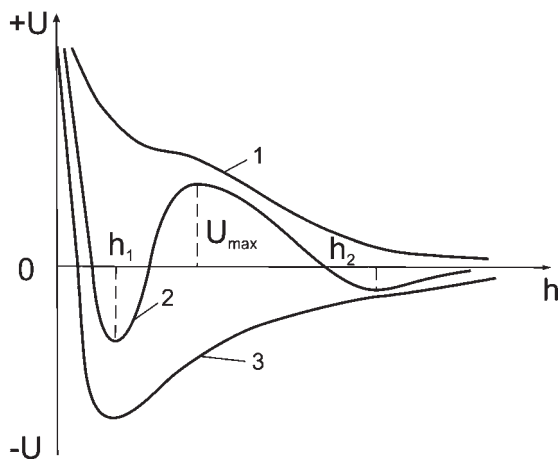
Образующиеся потенциальные минимумы разделены потенциальным барьером ( $U_3$ ), в пределах которого преобладают силы отталкивания, препятствующие переходу частиц из одного потенциального минимума в другой. Потенциальный барьер – важный стабилизирующий фактор, обуславливающий существование в природе минеральных дисперсных систем. Величина его зависит от размера и формы частиц, их поверхностного потенциала, состава и концентрации порового раствора. Под влиянием этих факторов величина потенциального барьера может уменьшаться или возрастать, вызывая изменения глубины дальнего минимума и определяя взаимодействие частиц в первом потенциальном минимуме. При этом возможны три варианта взаимодействия частиц.

1. Величина энергетического барьера большая и превышает энергию теплового движения частиц более чем в 5–10 раз (при  $T \approx 293$  °К  $kT \approx 4 \cdot 10^{-21}$  Дж), а глубина дальнего минимума  $< kT$ . В этом случае частицы не могут преодолеть барьер и не взаимодействуют друг с другом, а точнее не удерживают друг друга из-за теплового движения. Этому случаю соответствует энергетическая кривая 1 на рис. 5.6.

2. Глубина энергетического барьера средняя ( $\approx 5$ – $10 kT$ ). Это обуславливает взаимодействие частиц во вторичном (дальнем) потенциальном минимуме (см. рис. 5.6, кривая 2). Подобное явление лежит в основе образования так называемых периодических коллоидных структур, теория которых разработана И.Ф.Ефремовым (1971). Наличие значительного потенциального барьера не позволяет частицам фиксироваться в ближнем потенциальном минимуме. В то же время энергия их теплового движения меньше энергии дальнего потенциального минимума, что позволяет им там удерживаться. Образование структурных связей за счет дальнего потенциального минимума наиболее характерно для крупных частиц с размерами несколько сот или тысяч нанометров.

3. Величина энергетического барьера и глубина дальнего (вторичного) минимума невелики, частицы легко преодолевают их за счет теплового движения и фиксируются в ближнем (первичном) минимуме (см. рис. 5.6, кривая 3). Поскольку глубина первичного минимума, как правило, намного больше  $kT$ , то фиксация частиц в нем необратима. Добиться взаимодействия частиц в ближнем потенциальном минимуме при отсутствии глубокого дальнего потенциального минимума можно путем снижения величины потенциального барьера



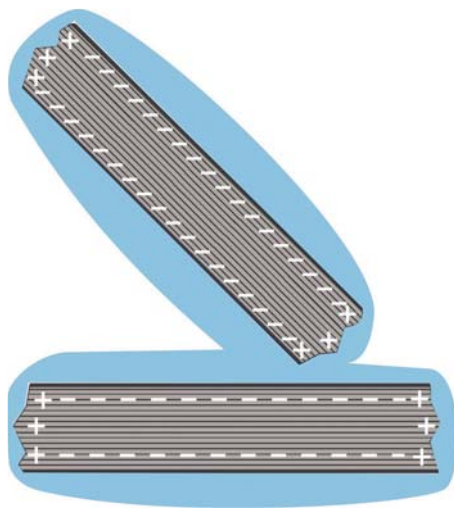


**Рис. 5.6.** Зависимость суммарной энергии взаимодействия двух частиц от расстояния  $h$ . Барьер: 1 – высокий, 2 – средний, 3- низкий или полностью отсутствует.

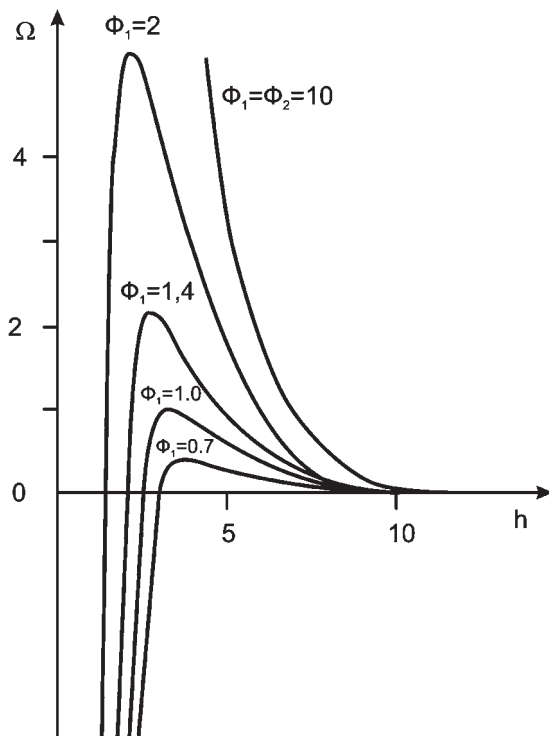
до значений, соизмеримых с энергией броуновского движения. Подобное явление происходит также при взаимодействии разноименно заряженных поверхностей. Примером может быть взаимодействие глинистых частиц в кислой среде, где торцевые части поверхности частиц приобретают положительный заряд, а базальные поверхности остаются отрицательно заряженными (Sho-field, Samson, 1953; Osipov, Sergeev, 1972; Осипов, 1973). В этом случае торец одной частицы взаимодействует с базальной поверхностью другой (рис. 5.7). При этом электростатическая составляющая, также как и молекулярная, имеет отрицательное значение, т.е. действует как сила притяжения.

Теория электростатического взаимодействия двух плоских частиц, имеющих одноименный, но различный по величине потенциал, была разработана Б.В.Дерягиным (1954, 1979). Им установлено, что при взаимодействии плоских поверхностей с неодинаковыми потенциалами  $\psi_1$  и  $\psi_2$  ( $\psi_1 > \psi_2$ ) величина силового барьера, с которым связано их электростатическое отталкивание, зависит только от потенциала более слабо заряженной поверхности.

На рис. 5.8 представлены результаты расчетов взаимодействий двух неодинаково заряженных поверхностей в функции толщины прослойки  $h$  (Дерягин, 1986). Наиболее сильно заряженная поверхность имела безразмерный потенциал  $\Phi_2 = 10$ , а потенциал второй



**Рис. 5.7.** Схема взаимодействия двух частиц в ближнем потенциальном минимуме в кислой среде.



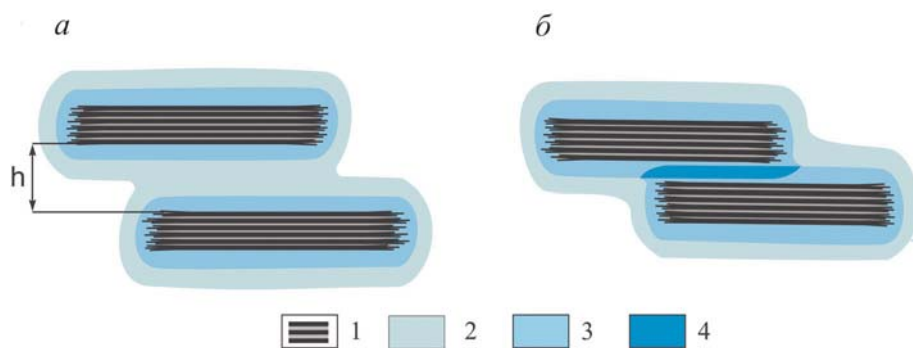
**Рис. 5.8.** Зависимость величины силового барьера при взаимодействии неодинаково заряженных поверхностей с безразмерными потенциалами  $\Phi_1 = 0.7-10$  и  $\Phi_2 = 10$ , (Дерягин, 1986).

поверхности ( $\Phi_1$ ) изменялся от 10 до 0.7. Значение безразмерного потенциала находилось из выражения  $\Phi = \psi \cdot ze / (kT)$ . Как видно из полученных данных, величина силового барьера ( $\Omega$ ) при сближении поверхностей сильно снижается при уменьшении  $\Phi_1$ .

Полученные результаты имеют принципиальное значение для понимания механизма процессов гетерокоагуляции дисперсных систем.

#### 5.2.4. Структурные силы адсорбционных пленок воды

При уменьшении прослойки связанной воды на контакте частиц до величины меньшей суммарной толщины адсорбционных слоев (2.5–5.0 нм) происходит перекрытие последних (рис. 5.9), вследствие чего часть адсорбированной воды переходит в объемную фазу и отжимается с контакта. Это сопровождается разрушением особой структуры пленок в перекрытой области, изменением их свободной энергии и появлением сил отталкивания неэлектрической природы, получивших название *структурного расклинивающего давления*. Впервые это явление было изучено Б.В.Дерягиным вместе с его многочисленными учениками (Дерягин, 1952, 1955, 1986; Дерягин, Обухов, 1935; Дерягин, Кусаков, 1937; Дерягин, Нерпин, 1954; Дерягин, Чураев, 1984).



**Рис. 5.9.** Образование структурных сил отталкивания при перекрытии адсорбционных пленок воды. Структурные силы: *a* – отсутствуют, *б* – присутствуют; 1 – частица, 2 – осмотическая вода, 3 – адсорбционная вода, 4 – зона перекрытия пленок адсорбционной воды.

Проявление структурных сил отталкивания обуславливается существованием на минеральных поверхностях пленки адсорбционной воды со структурой и свойствами, отличающимися от таковых свободной воды.

Существование структурного расклинивающего давления и зависимость его от толщины адсорбционной пленки было экспериментально подтверждено на примере смачиваемой поверхности кварца (Дерягин, Чураев, 1972). Аналогичные результаты получены для пластинок слюды, причем авторы этих исследований Д. Израелашвили и Р. Паршлей (Israelashvili, Parshley, 1983) связывают полученные данные с гидратацией катионов слоя Штерна, называя его гидратационным эффектом.

Толщина гидратных пленок адсорбционной воды, а, следовательно, и энергия структурного расклинивающего давления зависят от кристаллохимических особенностей минеральной поверхности и ряда физико-химических факторов, рассмотренных в главе 3. Большое влияние на структурное расклинивание оказывает зависимость адсорбционных пленок от температуры. С ростом температуры наблюдается снижение агрегативной устойчивости золь, что обусловлено постепенным разрушением гидратных адсорбционных пленок и уменьшением роли структурного фактора в механизме стабилизации (Drost-Hansen, 1969).

Образующиеся силы превосходят расклинивающий эффект от электростатического взаимодействия частиц. Поэтому наличие структурных сил обуславливают устойчивость даже слабо заряженных гидрофильных поверхностей при отсутствии у них электростатического барьера.

Структурное отталкивание не учитывается в теории ДЛФО. Поэтому основанные на ней расчеты неверны при малых расстояниях между частицами. В то же время точный расчет структурных сил до настоящего времени отсутствует из-за слабой разработки теории полярных ассоциированных жидкостей. Более подробно этот вопрос будет рассмотрен в главе 6.

### 5.2.5. Капиллярные силы

Как уже говорилось в главе 4, во влажных глинах, содержащих воздух и представляющих собой трехфазные системы, существуют капиллярные менис-

ки воды. Образующиеся мениски стягивают частицы и повышают структурную прочность породы. С этим связано хорошо известное явление в природе – приобретение сыпучими телами, например, песками связности при их увлажнении. Глины – связные системы, поэтому дополнительное структурное сцепление в них за счет капиллярных сил внешне проявляется в меньшей степени, чем в песках. Однако, как будет показано ниже, влияние капиллярных сил на поведение глин может быть существенным. Капиллярные силы проявляются в определенном диапазоне влажности глины, начиная примерно от максимальной гигроскопической  $W_{mg}$  (начало капиллярной конденсации) и кончая влажностью, приближающейся к пределу текучести  $W_L$ .

Появление в глине капиллярных менисков сопровождается развитием трех эффектов: 1) капиллярной конденсации паров воды в порах (при  $P / P_s \approx 1$ ), 2) капиллярным поднятием воды и образованием капиллярно взвешенной воды, 3) образованием капиллярных стягивающих сил между частичками. Первые два эффекта рассмотрены в четвертой главе. Ниже будет рассмотрен последний эффект.

Мениск на контакте двух частиц радиусом  $r_0$  представляет поверхность вращения, характеризующуюся в каждой точке радиусами кривизны  $r_1$  и  $r_2$ , причем  $1/r_1 + 1/r_2 = \text{const}$ . (рис. 5.10, *a*). В случае гидрофильной поверхности в любой точке образующегося мениска действуют силы притяжения (адгезии) молекул воды к твердой поверхности  $F_a$ :

$$F_a = -\pi r_1^2 \sigma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right), \quad (5.17)$$

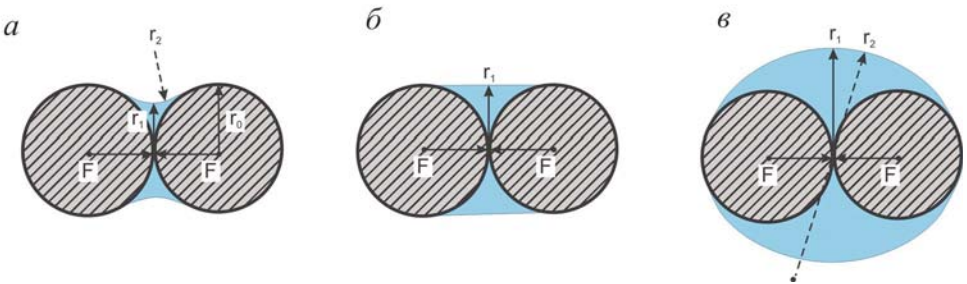
и силы сцепления  $F_c$ , обусловленные поверхностным натяжением жидкости ( $\sigma$ ) действующим по всему периметру смачивания:

$$F_c = 2\pi r_1 \sigma. \quad (5.18)$$

Обе силы дают результирующую величину  $F$ , которая стягивает твердые поверхности, обуславливая существование капиллярной стягивающей силы между частицами:

$$F = F_a + F_c = \pi r_1 \sigma \left( 1 - \frac{r_1}{r_2} \right). \quad (5.19)$$

Величина стягивающей силы  $F$  зависит от количества воды в поре. По мере уменьшения жидкости, например при высушивании глины, капиллярная стя-

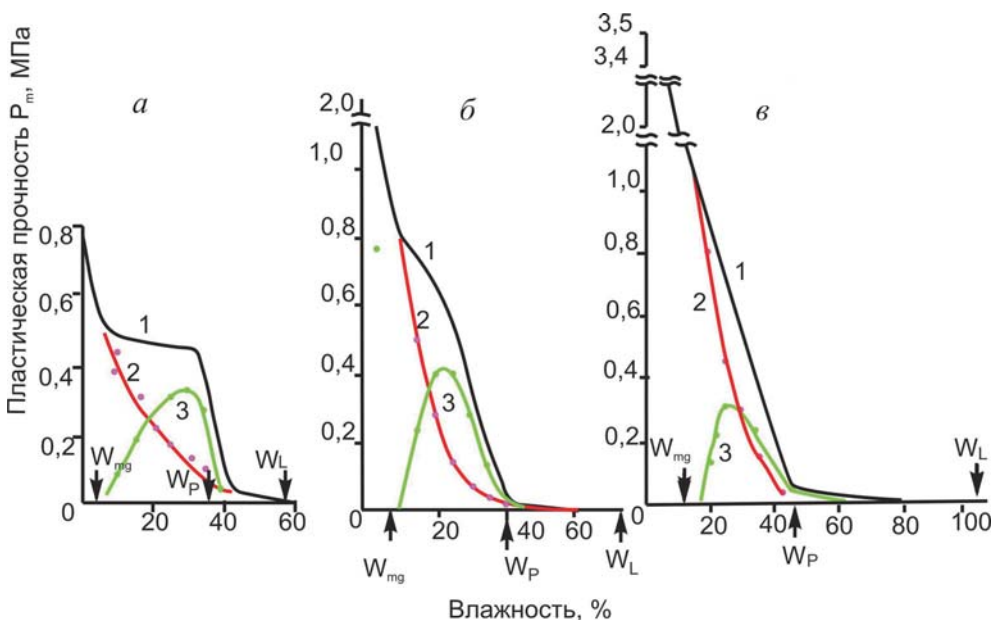


**Рис. 5.10.** Стягивающее действие мениска жидкости между двумя сферическими частицами.

гивающая сила увеличивается и достигает максимальной величины при  $r_1 \rightarrow 0$ . При увеличении количества жидкости до образования цилиндрического мениска (см. рис. 5.10, б) капиллярная стягивающая сила уменьшается до  $F = \pi r_0 \sigma$ , а при полном заполнении поры водой, когда  $r_1 = r_2 = 2r_0$ , полностью исчезает.

В результате экспериментальной проверки роли капиллярных сил в структурных связях глин В.Н.Соколовым (1973) были получены зависимости прочности образцов Na-форм монтмориллонита, гидрослюда и каолинита от влажности, изменяющейся от гигроскопической до верхнего предела пластичности. Определение прочности при больших влажностях (в интервале пределов пластичности) осуществлялось с помощью конического пластометра, а при малых влажностях ( $W < W_p$ ) – методом двухплоскостного среза. Для сопоставления полученных результатов использовалась корреляционная зависимость между пластической прочностью ( $P_m$ ) и прочностью на срез ( $\tau_m$ ), что позволило выразить прочность образцов во всем диапазоне влажности через  $P_m$ . Пористость всех образцов задавалась постоянной и равнялась 54%. Для каждой влажности проводили несколько параллельных испытаний и находили среднее значение прочности.

Как следует из полученных данных (рис. 5.11, кривые 1), зависимость прочности от влажности сложная. На всех графиках отмечаются точки перегиба, связанные с появлением в определенном диапазоне влажности капиллярных сил. Прогрессивное падение прочности образцов при увеличении влажности воздуха ( $W < W_{mg}$ ) обусловлено ростом толщины пленки адсорбированной воды и ее расклинивающим действием. Однако при



**Рис. 5.11.** Зависимость пластической прочности от влажности для каолинита (а), гидрослюда (б) и монтмориллонита (в): кривые: 1 – экспериментальная, 2 – расчетная, 3 – изменения капиллярных сил от влажности ( $W_{mg}$  – максимальная гигроскопическая влажность,  $W_p$  и  $W_L$  – влажности предела пластичности и предела текучести).

влажности чуть большей  $W_{mg}$  экспоненциальное падение прочности нарушается, и на кривых зависимости прочность–влажность обозначаются слегка выположенные участки, что связано с влиянием капиллярных менисков, повышающих структурную связность породы. Поэтому скорость падения прочности с ростом влажности замедляется. Дальнейшее повышение влажности в интервале  $W > W_p$  приводит к постепенному исчезновению менисков и образованию на графиках слабонаклоненных участков с минимальной величиной прочности.

Для более детального анализа величины и характера изменения капиллярных сил в глинистых системах была применена специальная методика обработки полученных данных, с помощью которой удалось построить зависимость прочность – влажность образцов при отсутствии в них капиллярных сил (см. рис. 5.11, кривые 2) (Соколов, 1973; Соколов, Осипов, 1977). Это позволило по разнице ординат кривых 1 и 2 построить график изменения прочности образцов за счет существования капиллярных сил (капиллярного давления) (см. рис. 5.11, кривые 3). Величина пластической прочности возрастает за счет существования капиллярных сил у образцов монтмориллонита на 0.29, каолинита 0.33 и гидрослюды 0.42 МПа, что составляет 40–75% от общей прочности образцов. При этом наибольшего значения капиллярные силы достигают при влажности образцов несколько ниже влажности предела пластичности (Соколов, 1973).

### **5.2.6. Образование ионно-электростатических связей при уплотнении и высушивании глин**

Как уже отмечалось, при малых толщинах зазора между частицами теории ДЛФО дает значительные отклонения от реальной картины и не может использоваться при расчетах. Наряду с расклинивающим действием адсорбционных пленок причина погрешностей – сложное изменение величины электростатической составляющей при малых расстояниях между частицами. Это связано с поведением катионов-компенсаторов в зазоре частиц при его утончении. На контакте двух частиц, разделенных узким зазором  $h$ , может возникать специфическое явление, приводящее к уменьшению сил электростатического отталкивания, а при некоторых условиях и к изменению их знака, т.е. смене отталкивания на силы притяжения (Муллер, Дерягин, 1975; Дерягин, Чураев, Муллер, 1985).

Отмеченное явление обычно проявляется при уплотнении глин путем сжатия внешней нагрузкой или при их высушивании. В обоих случаях глинистые системы приобретают прочность, намного превышающую ее значение, определяемое молекулярными силами. Это дает основание полагать, что в ходе уплотнения и высушивания в глинах формируются дополнительные связи, повышающие их структурное сцепление.

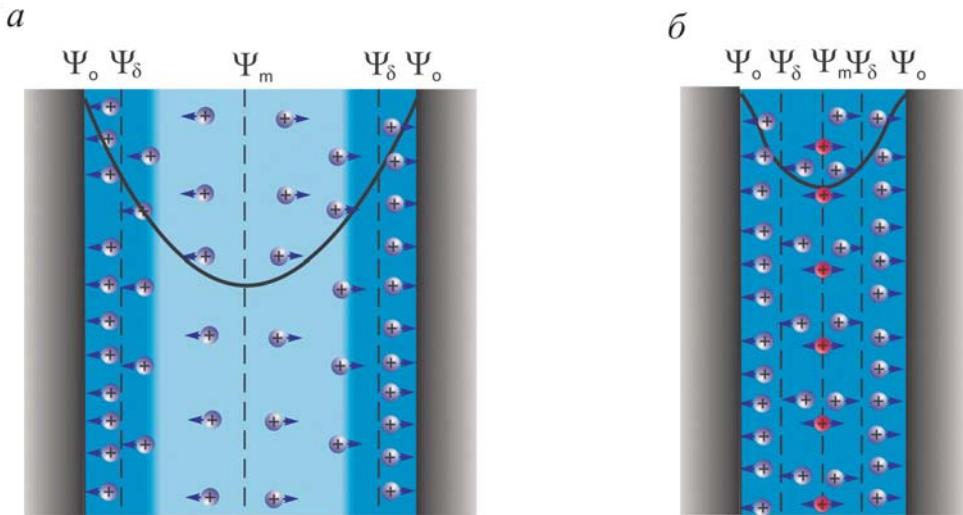
Исходя из теории двойного электрического слоя, образование нового вида связи возможно за счет изменения электростатического взаимодействия при сближении частиц на расстояние, не превышающее нескольких нанометров. В ходе уплотнения или высушивания происходит изменение потенциала на границе слоя Штерна  $\psi_\delta$  и потенциала  $\psi_m$  в плоскости симметрии зазора.



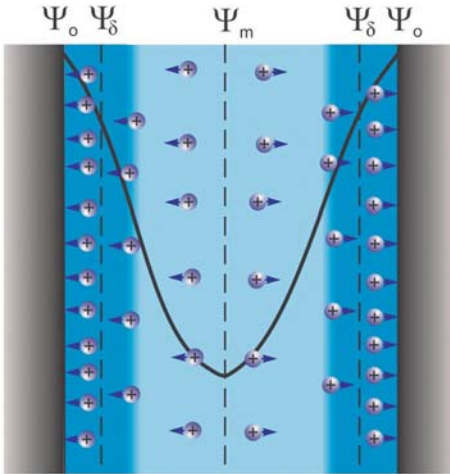
При уплотнении глины из зазора между частицами раствор отжимается вместе с катионами. В результате возникает некомпенсированность диффузного слоя, что приводит к переходу части катионов из адсорбционного слоя в диффузный и, вместе с этим, к увеличению потенциалов  $\psi_\delta$  и  $\psi_m$  в плоскости симметрии. Это сопровождается увеличением сил электростатического отталкивания и требует значительного наращивания внешних сил для дальнейшего сближения частиц.

В то же время при уменьшении зазора между частицами изменяется распределение катионов в нем. При значительном расстоянии между частицами, несмотря на перекрытие диффузных слоев, ионы продолжают сохранять связь с одной из поверхностей, в диффузный слой которой они входят (рис. 5.12, а). Однако с уменьшением зазора и увеличением потенциала  $\psi_m$  в плоскости симметрии зазора, часть катионов, находящихся в его центре, вступает во взаимодействие одновременно с обеими поверхностями (рис. 5.12, б). Это приводит к появлению между частицами дополнительных сил ионно-электростатического притяжения, которые вместе с молекулярными силами значительно увеличивают энергию взаимодействия частиц.

Описанный выше эффект существенно усиливается, когда идет выпаривание раствора из зазора и взаимное поджатие частиц под влиянием капиллярных менисков. При этом процессе суммарное количество катионов сохраняется неизменным, а их концентрация возрастает. Следовательно, диффузный слой остается скомпенсированным, но заряд на границе слоя Штерна  $\psi_\delta$  уменьшается в результате перераспределения катионов в адсорбционной и диффузной частях ДЭС (рис. 5.13, а). Это способствует снижению сил отталкивания между частицами и их сближению. Важно, что так же как и при уплотнении, часть катионов в зазоре частиц, удерживаемых ранее одной из



**Рис. 5.12.** Изменение потенциала в зазоре между двумя плоскими частицами при отжатии раствора из зазора (а) и появление сил ионно-электростатического притяжения при уменьшении толщины гидратной прослойки (б).

*a**б*

**Рис. 5.13.** Изменение потенциала в зазоре между двумя плоскими частицами при высушивании (*a*) и появлении сил ионно-электростатического притяжения при уменьшении толщины гидратной прослойки (*б*).

поверхностей, в результате высушивания и сближения частиц начинает взаимодействовать с обеими поверхностями с образованием ионно-электростатического «мостика» (рис. 5.13, *б*).

Таким образом, в обоих случаях происходит формирование дополнительного притяжения частиц за счет ионно-электростатических сил. Однако повышение потенциала Штерна при уплотнении глинистых систем и, наоборот, его снижение при высушивании создает более благоприятные условия для образования ионно-электростатических связей при высушивании по сравнению с их уплотнением. Этим объясняется тот факт, что образцы, приготовленные из глинистых паст путем уплотнения до определенных значений плотности, а затем высушенные, имеют существенно большую прочность, чем образцы, сформированные из сухого порошка и доведенные до аналогичной плотности, несмотря на то, что образцы обеих серий имели одинаковую конечную плотность и влажность (Осипов, Соколов, 1974). В то же время прочность образцов обеих серий значительно превышает теоретическую прочность, обусловленную молекулярными силами. Важно отметить, что полученные значения прочности помимо всего зависят от состава катионов порового раствора.

О существовании сил ионно-электростатической природы между поверхностями глинистых минералов можно было судить, опираясь на данные К.Норриша (Norrish, 1954) по изучению внутрикристаллического разбухания монтмориллонита и вермикулита в различных растворах солей с помощью рентгеновского метода. Им было установлено, что силы притяжения, уравновешивающие отталкивание структурных слоев этих минералов, в несколько раз превышают молекулярные силы, рассчитываемые для определенных межплоскостных расстояний (*d*). Поэтому наблюдаемые значения *d* в равновесном

состоянии у монтмориллонита и вермикулита значительно меньше межплоскостных расстояний, которые бы следовало ожидать из расчета баланса сил молекулярного притяжения и электростатического отталкивания между слоями. Данные К.Норриша свидетельствуют о существовании между структурными слоями дополнительных сил притяжения, намного превышающих по своей величине молекулярные силы.

Если учесть то обстоятельство, что внутрикристаллические базальные поверхности глинистых минералов аналогичны внешним поверхностям их кристаллов, ионно-электростатические связи, наблюдаемые между структурными слоями внутри кристаллов глинистых минералов, должны существовать и между отдельными глинистыми частицами, а также агрегатами при достаточном сближении их друг с другом.

Первые попытки теоретического обоснования возможности существования связей ионно-электростатической природы на контактах двух плоских частиц, разделенных тонкой гидратной прослойкой, были сделаны Е.Джордаином, Г.Бодманом и А.Голдом (Jordine, Bodman, Gold, 1962), а затем С.Харстом и Е.Джордаином (Hurst, Jordine, 1964). Расчет взаимодействия между частицами за счет ионно-электростатических сил основывается на решении задачи взаимодействия точечного заряда, находящегося между симметрично расположенными и одноименно заряженными пластинами диэлектрика с равномерно распределенной плотностью заряда.

Используя метод отражений в диэлектрике, эти авторы получили следующее выражение для взаимодействия одного иона с двумя заряженными пластинами диэлектрика:

$$U_{ie} = \left[ \frac{(\epsilon_w - \epsilon_m)V^2 e^2}{\epsilon_w(\epsilon_w + \epsilon_m)8D} + \frac{\pi\sigma V_e D}{(\epsilon_w + \epsilon_m)} \right], \quad (5.20)$$

где  $V$  – валентность иона,  $e$  – заряд электрона,  $\epsilon_w$ ,  $\epsilon_m$  – соответственно диэлектрические константы воды в зазоре частиц и самих частиц,  $\sigma$  – поверхностная плотность заряда,  $D$  – расстояние между частицами.

Основные результаты этих расчетов для монтмориллонита приведены на рис. 5.14.

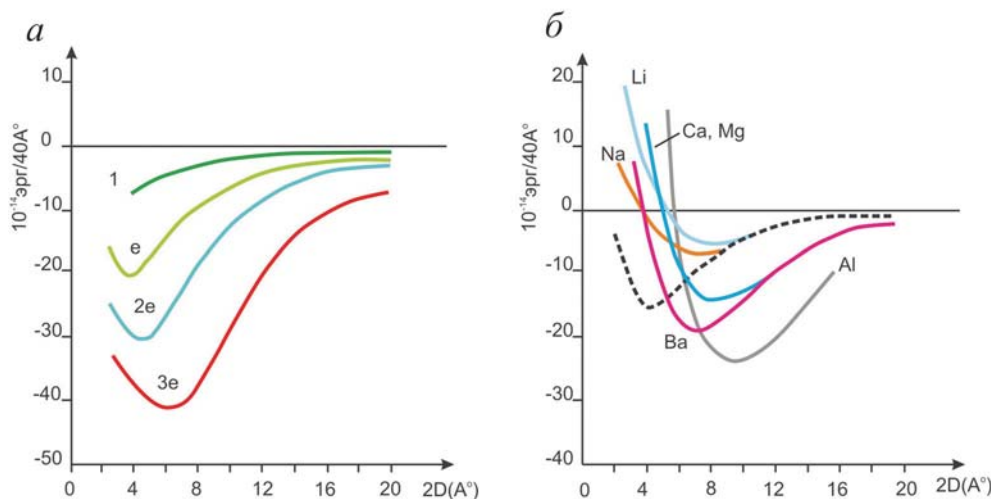
Энергия гидратации ионов, использованная при расчетах, определялась на основании работ Дж.Бернала и Р.Фаулера (1934):

$$U_c = (nP(r, z) - U_\omega)(e - 1)e^{-D} \cdot 10^{-7} [\text{эрг/ион}], \quad (5.21)$$

где  $nP(r, z)$  – общая потенциальная энергия иона,  $n$  – количество молекул воды в гидратном слое иона,  $U_\omega$  – электростатическая энергия дезориентированных молекул воды.

Для сравнения на рис. 5.14, б дана кривая изменения энергии молекулярного притяжения двух слоев монтмориллонита, рассчитанная по формуле Е.Фервея и Т.Овербека (Verwey, Overbek, 1948).

Из приведенных данных можно сделать следующие выводы: 1) кривая энергии ионно-электростатического притяжения имеет четкий потенциальный минимум, положение которого (с учетом энергии гидратации ионов) подтверждается экспериментальными данными по внутрикристаллическому разбуханию монтмориллонита, 2) энергия ионно-электростатического взаимодействия между глинистыми частицами при малых толщинах гидратных прослоек намного превышает энергию молекулярного притяжения.



**Рис. 5.14.** Зависимость энергии ионно-электростатического взаимодействия на структурную ячейку двух слоев монтмориллонита от расстояния между ними: *a* – без учета энергии гидратации катионов: 1 – молекулярное взаимодействие, ионно-электростатическое взаимодействие для одновалентных (*e*), двухвалентных (*2e*) и трехвалентных (*3e*) катионов; *б* – с учетом энергии гидратации катионов:  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ . Сплошные линии – ионно-электростатическое взаимодействие для различных катионов, пунктирная линия – молекулярное взаимодействие. (Jordine, Steel and Wolfe, 1965).

### 5.3. Силы химической природы

Силы химической природы, участвующие в структурных связях, по своей природе аналогичны межатомным силам, существующим внутри кристаллов. Они обуславливаются периферийными электронами атомов, названными валентными. В зависимости от величины электроотрицательности взаимодействующих атомов (способности захватывать электроны) распределение валентных электронов между ними может быть различным. При этом возможно образование трех видов химической связи: ковалентной, ионной и металлической. Первые два широко развиты в глинах.

*Ковалентные связи* возникают между атомами, имеющими близкие или одинаковые значения электроотрицательности. В этом случае связь осуществляется за счет совместного пользования парой электронов, что достигается путем перехода отдельных электронов с орбиты одного атома на совместную орбиту соединяющихся атомов. Обобщенные таким образом электроны образуют прочную (200–1200 кДж/моль) связь между атомами. Характерно, что число электронов, необходимых для осуществления ковалентной связи, у каждого атома ограничено и, следовательно, эта связь является насыщаемой и направленной.

*Ионная связь* возникает между атомами, сильно различающимися по электроотрицательности. При взаимодействии таких атомов валентные электроны от атома с меньшей электроотрицательностью переходят к атому с большей электроотрицательностью, и между двух противоположно заряженных ионов

под влиянием сил кулоновского притяжения образуется ионная связь. Прочность такой связи, также как и ковалентной, составляет 200–1200 кДж/моль; ее величина тем выше, чем больше разница в электроотрицательности взаимодействующих атомов. Изучение ионной связи показывает, что она является ненасыщенной и ненаправленной, т.е. каждый ион стремится окружить себя максимальным количеством ионов противоположного знака.

В том случае, когда контактируют кислородная и гидроксильная поверхности слоистых силикатов или когда на контактах частиц оказываются водородсодержащие вещества (например, некоторые виды органики), может возникать *водородная связь*. По своей энергии (4–40 кДж/моль) водородная связь слабее ковалентной и ионной, но значительно превосходит все другие виды сил, рассмотренные ранее.

Химические (валентные) силы – близкодействующие. Они проявляются на небольших расстояниях (порядка  $0.05\text{--}0.35\pm 0.1$  нм) между атомами контактирующих поверхностей. Поэтому образование их возможно при непосредственном контакте твердых тел в результате действия высокого давления и повышенной температуры, под влиянием которых происходит «срастание» частиц. Аналогичные химические структурные связи могут возникать при образовании новой (кристаллической или аморфной) фазы в поровом пространстве глины и цементации ее структурных элементов. В связи с этим принято выделять два типа структурных связей химической природы: кристаллизационные и цементационные. Первые образуются при кристаллизационном срастании глинистых минералов, а вторые – при цементации глин.

### **5.3.1. Кристаллизационное срастание**

Формирование кристаллизационных связей начинается с образования, по крайней мере, нескольких сотен межатомных связей в точке сближения контактирующих тел. Этому способствует пластическое деформирование тел на контакте под влиянием внешних сил и их взаимное «притирание». Кроме того, «притиранию» и «срастанию» тел во многом способствует повышенная температура, с ростом которой более легко идет пластическое деформирование в точке контакта и активизируются диффузные процессы. Образование химических связей при высоких температурах получило название «спекания».

В результате этих процессов происходит срастание двух частиц или кристаллов с образованием границы раздела подобно тому, как это имеет место в поликристаллическом теле. Взаимные процессы взаимодействия контактирующих тел в таком образовании становятся такими же, как внутри одной фазы.

Кристаллизационные связи часто сохраняются в элювиальных глинах или формируются заново в глинистых толщах осадочного происхождения. В последнем случае при образовании кристаллизационных связей происходит укрупнение структурных элементов и формирование поликристаллических агрегатов (сростков), характерных для литифицированных глин, алевролитов, аргиллитов и сланцев. Механизм формирования таких связей более подробно будет рассмотрен в главе 6.

### **5.3.2. Цементация**

Образование цементационных структурных связей – длительный процесс, развивающийся в определенных термодинамических условиях в ходе геологи-



ческой истории формирования глинистой толщи. Он начинается с выделения в поровом пространстве глин сгущения гелей полуторных окислов и образования сеток аморфизованного вещества, сцепляющего частицы. Сконцентрировавшиеся гели имеют повышенную растворимость по сравнению с кристаллическими образованиями. Поэтому со временем происходит «перекачка» вещества гелей в более конденсированные формы с образованием в контактных зонах частиц новой кристаллической фазы, играющей роль цемента. Чаще всего такой фазой является халцедон или опал – наиболее распространенные цементы в глинах, аргиллитах и алевролитах. Кроме того, цементирующее вещество может быть представлено карбонатными соединениями, легкорастворимыми солями, органико-минеральными комплексами. Дисперсные тела с цементационными структурными связями, возникающие в результате выделения (конденсирования) новой фазы из метастабильных растворов, принято в физико-химической механике называть *конденсационными структурами*.

Общие закономерности процесса цементации установлены при изучении твердения вяжущих веществ (Ребиндер, Сегалова, 1952; Ребиндер, 1956; Михайлов, 1961; Полак, Бабков, Андреева, 1990) и широко используются при разработке методов искусственного упрочнения пород. В основе цементации лежит распространенный в природе процесс выделения цементирующих веществ из поровых вод, пересыщенных по отношению к образующейся фазе. «Срастание» элементов дисперсной структуры идет за счет химических сил на поверхности раздела минерал–цемент. Поэтому одно из основных условий цементации – химическое сродство между цементирующим веществом и поверхностью частиц дисперсной фазы. Лучшим цементом для слоистых силикатов служат полимеризирующиеся соединения, способные к самопроизвольному построению пространственных цепочечных или сетчатых структур и обладающие выраженной молекулярной близостью с поверхностью цементируемых частиц. Для глинистых пород в присутствии соединений кальция этим требованиям отвечают гели кремнекислот и органическое вещество, образующие кремнистые, кремнево-карбонатные и органические цементы, встречающиеся у кремнистых и мергелистых глин, а также сланцеватых глин с высоким содержанием органического вещества. Кроме того, в качестве цементов могут встречаться соединения железа и некоторые легкорастворимые соли.

При цементации в субкавальных условиях цементирующим веществом часто является кремнезем. Согласно современным представлениям о растворимости кремнезема и нахождении его в природных водах не в коллоидальном состоянии, а в виде истинного раствора (Милло, 1964), образование кремнистого цемента в водной среде идет путем выделения на контактах кремнистых гелей и тонкокристаллических форм кремнезема (халцедона, опала). Этот процесс возможен при отсутствии или незначительном содержании в поровом растворе соединений магния, алюминия и железа. В ином случае кремнезем расходуется на образование новых глинистых минералов.

Процессы цементации глинистых пород развиваются особенно интенсивно при наличии кальция в поровых водах и обменном комплексе. В этом случае возможно образование более сложных соединений кремнезема типа силиката и гидросиликата кальция (Горькова, 1965).

Существенную роль в цементации глинистых пород может играть органическое вещество. Установлено, что при определенных условиях в процессе



литогенеза гуминовые соединения утрачивают свою стабилизирующую способность и начинают способствовать образованию прочных цементационных связей (Бочарова, 1970); Горькова, 1965; Коробанова, 1983). Как показывают данные инфракрасной спектроскопии, рентгеноструктурного и химического анализов, с увеличением степени литификации гуминового вещества его состав претерпевает коренное изменение: повышается содержание углерода, образующего гидрофобные ароматические группы, а количество функциональных групп снижается. Одновременно идет дальнейшее усиление прочности его связи с минеральными частицами – в сильно литифицированных породах органо-минеральные комплексы оказываются полностью нерастворимыми. В результате усиливается взаимодействие частиц по гидрофобным участкам с образованием химических связей между цепочечными молекулами органических соединений. Этому во многом способствует преобладание в поровом растворе поливалентных катионов, которые вступают в необратимую связь с карбоксильными группами и образуют прочные мостики между органическими молекулами контактирующих частиц.

## Глава 6

# КОНТАКТЫ МЕЖДУ ЧАСТИЦАМИ

### 6.1. Типы контактов

Взаимодействие частиц и образование структурных связей в дисперсных пористых системах идет не по всей межфазной поверхности, а только в местах их наибольшего сближения – контактах. Под *контактом* следует понимать часть поверхности раздела частица–воздух, частица–вода или частица–новая фаза, в которой проявляются силы взаимодействия с соседней частицей, имеющие физическую, физико-химическую или химическую природу и влияющие на связность дисперсной системы и ее свойства.

Количество и тип индивидуальных контактов – важнейшая характеристика структур, определяющая их прочностные, деформационные и другие свойства. Для широкого круга дисперсных систем их прочность ( $P_c$ ) определяется совокупностью сил сцепления в местах их контактов. Поэтому в аддитивном приближении структурную прочность можно выразить следующим выражением:

$$P_c \approx P_i \cdot \chi, \quad (6.1)$$

где  $P_i$  – средняя прочность контактов (в единицах силы),  $\chi$  – количество контактов на единицу поверхности разрушения ( $\text{м}^{-2}$ ).

Помимо изучения прочности большое внимание в физико-химической механике уделяется анализу деформирования дисперсных образований в зависимости от вида сил сцепления, действующих на контактах. Деформационные кривые отражают микропроцессы, происходящие на контактах, и поэтому являются информативной характеристикой последних.

Изучению контактов посвящено огромное количество публикаций применительно к различным материалам: цементам, полимерам, почвам, грунтам и др. Приоритет в этих исследованиях принадлежит основоположнику физико-химической механики П.А.Ребиндеру и его многочисленным ученикам и последователям: Е.Д.Щукину, Г.И.Фуксу, А.Ф.Полаку, Е.Д.Яхнину, Е.А.Аmeliной, А.Д.Зимону, Н.В.Урьеву, И.Ф.Ефремову, О.Г.Усьярову, Н.В.Перцову, А.В.Перцову, В.Г.Бабаку, В.В.Яминскому, В.Ю.Траскину и др. Изучение контактных взаимодействий в глинах получило развитие в работах И.М.Горьковой, В.И.Осипова, В.Н.Соколова, Л.И.Кульчицкого.

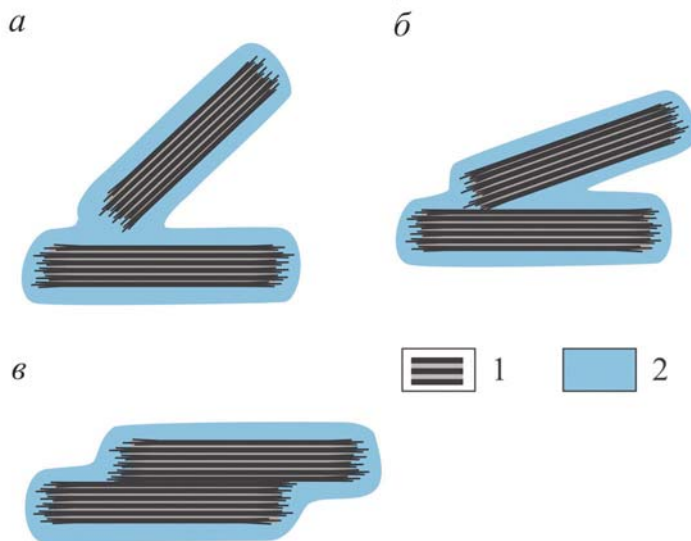
Изучение процессов, происходящих на контактах дисперсных тел, тесно связано с фундаментальными исследованиями в области физики поверхностных сил и устойчивости коллоидных систем (Б.В.Дерягин, Г.И.Фукс, Н.В.Чураев, В.М.Муллер, З.М.Зорин, Г.А.Мартынов и др.). Взаимодействие двух школ – коллоидно-химической и физической позволило разработать теорию контактных взаимодействий, являющейся основой физико-химической механики

различных материалов. Значительный вклад в разработку теории контактных взаимодействий помимо отечественных ученых внесли зарубежные исследователи: Дж.Овербек (J.Overbeek), И.Фервей (E.Verwey), Х.Ван Олфен (H.Van Olphen), А.Шелудко (A.Sheludko), Х.Зоннтаг (H.Zonntag), Д.Израелашвили (J.Israelashvili), Р.Пашлей (R.Parshley) и др.

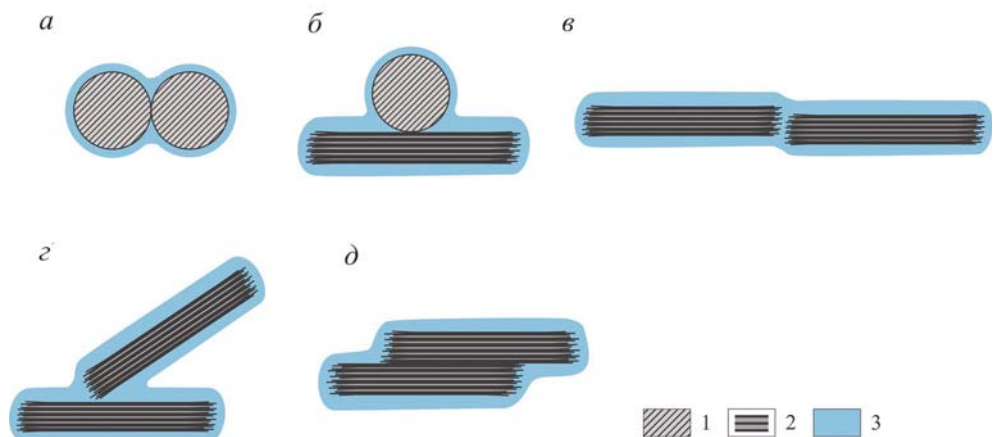
Несмотря на разнообразие кристаллохимической природы, размера и форм структурных элементов, слагающих пористые тела, можно выделить три энергетических типа контактов, встречающихся в дисперсных системах: *коагуляционный, переходный (точечный) и фазовый* (Ребиндер, 1958, 1966) (рис. 6.1). Коагуляционные контакты характеризуются наличием межфазной гидратной пленки и преобладанием сил физико-химической природы (рис. 6.1, а). Если под влиянием внешних факторов гидратная пленка продавливается (разрушается), в отдельных точках образуются переходные контакты – ограниченные по размеру метастабильные площадки с преобладанием сил электростатической и химической природы (рис. 6.1, б). Поэтому переходные контакты часто называют точечными. Наконец, когда частицы срастаются за счет химических связей с образованием развитых по площади контактов кристаллизационного или цементационного типа формируются фазовые контакты (рис. 6.1, в).

В зависимости от формы взаимодействующих частиц контакты могут быть разных геометрических типов между: сферическими частицами (рис. 6.2, а), сферическими и плоскими частицами (рис. 6.2, б), плоскими частицами (рис. 6.2, в–д). Последние подразделяются на контакты: скол–скол, базис–скол и базис–базис.

Каждый из выделенных типов контакта характеризуется определенным механизмом образования, природой сил, действующих в зоне контакта, и специфическими особенностями своего поведения в условиях различных внешних воздействий.



**Рис. 6.1.** Энергетические типы контактов в дисперсных телах: а – коагуляционный, б – переходный (точечный), в – фазовый. 1 – минеральная частица, 2 – связанная вода.



**Рис. 6.2.** Геометрические типы контактов между: *a* – сферическими частицами, *б* – сферической и плоской частицами, *в* – *д* – плоскими частицами с образованием контактов типа скол–скол (*в*), базис–скол (*з*) и базис–базис (*д*). 1, 2 – частицы, 3 – связанная вода.

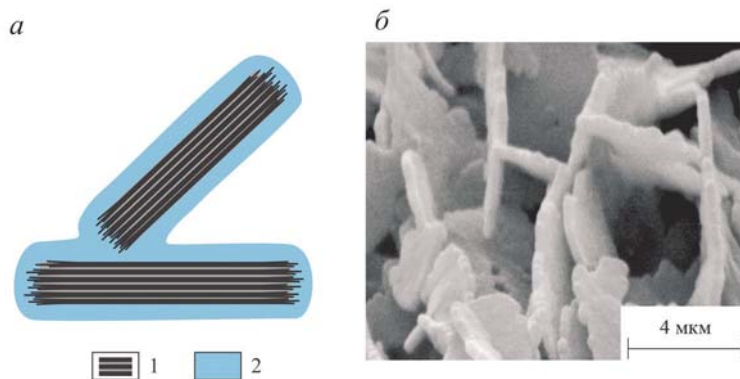
## 6.2. Коагуляционные контакты

*Коагуляционными* называются контакты, образующиеся между взаимодействующими частицами при сохранении термодинамически устойчивой прослойки воды на контакте (Ребиндер, 1958, 1966; Яминский и др., 1982) (рис. 6.3, *a*). Они формируются при коагуляции дисперсий с образованием структурированных систем, взаимодействие между структурными элементами в которых обуславливается силами физико-химической природы. В природных условиях коагуляционные контакты встречаются в водонасыщенных, неуплотненных глинистых образованиях: илах, слаболитифицированных глинистых осадках, набухших глинах пластичной или текучей консистенции (рис. 6.3, *б*).

Важнейшую роль в образовании коагуляционных контактов играют поверхностные гидратные пленки: они противостоят силам притяжения, способствующим «слипанию» частиц. Наличие на коагуляционных контактах тонких адсорбционных пленок обусловлено балансом сил притяжения и отталкивания, которые определяют существование расклинивающего давления на контакте.

### 6.2.1. Природа расклинивающего давления гидратных пленок

Впервые понятие расклинивающего давления тонких граничных пленок было введено Б.В.Дерягиным и М.М.Кусаковым (1936, 1937). В дальнейшем большой вклад в изучение граничных пленок внесли совместные работы Б.В.Дерягина с Н.В.Чураевым, С.В.Нерпиным, Е.В.Обуховым, З.М.Зориным, А.С.Татиевской, Г.А.Мартыновым и др., а также работы зарубежных ученых Д.Израелашвили (J.Israelashvili), С.Марчеля (S.Macelja), Н.Радича (N.Radic), Р. Пэшли (R.Pashley), Д.Китчинера (Kitchener) и др. Было установлено, что при сближении частиц и перекрытии их диффузных слоев появляется расклинивающее давление на контакте. С термодинамической точки зрения под расклини-



**Рис. 6.3.** Коагуляционный контакт: *а* – схема, *б* – РЭМ-изображение глины с коагуляционными контактами. 1 – глинистая частица, 2 – связанная вода.

вающим давлением понимается разность между давлением на обе поверхности тонкого слоя жидкости, находящегося между твердыми поверхностями частиц, и давлением в объемной фазе, с которой он находится в термодинамическом равновесии.

Величина расклинивающего давления зависит от степени перекрытия гидратных пленок взаимодействующих частиц, т.е. от толщины пленки  $h$  в контактном зазоре. В свою очередь толщина пленки является функцией суммарного действия сил притяжения и отталкивания на контакте. Поэтому изотерму расклинивающих сил, действующих на контакте, можно выразить через термодинамическую характеристику тонкой пленки  $\Pi(h)$ .

Измеряемая экспериментально, изотерма расклинивающего давления тонких пленок  $\Pi(h)$  определяется вкладом поверхностных сил притяжения и отталкивания различной природы, рассмотренных в предыдущей главе. В первом приближении этот вклад можно считать аддитивным и состоящем из следующих составляющих (Дерягин, Чураев, 1984):

$$\Pi(h) = \Pi_e(h) + \Pi_m(h) + \Pi_s(h) + \Pi_a(h) + \Pi_{st}(h), \quad (6.2)$$

где  $\Pi_e$  – электростатическая составляющая, обусловленная перекрытием диффузных ионных слоев заряженных поверхностей частиц и их отталкиванием,  $\Pi_m$  – молекулярная составляющая, обусловленная дисперсионным взаимодействием твердой подложки через тонкую пленку жидкости;  $\Pi_s$  – структурная составляющая расклинивающего давления, вызванная перекрытием адсорбционных слоев жидкости с измененной структурой;  $\Pi_a$  – адсорбционная составляющая расклинивающего давления, обусловленная перекрытием диффузных адсорбционных слоев нейтральных молекул в неионных растворах;  $\Pi_{st}$  – «стерическая» составляющая расклинивающего давления, связанная с взаимодействием адсорбционных слоев поверхностно-активных веществ (ПАВ) или полимеров.

Применительно к глинистым минералам, взаимодействующим с водой, можно ограничиться учетом только первых трех составляющих расклинивающего давления, т.е. электростатической, молекулярной и структурной. Поэтому ниже более подробно будет рассмотрена природа этих сил. Только в некоторых случаях (например, для грунтов, обогащенных высокомолекулярной органикой) возникает необходимость учитывать силы, связанные со стерическим эффектом.

Две первые составляющие расклинивающего давления, а именно – электростатическая ( $P_e$ ) и молекулярная ( $P_m$ ) рассматриваются в теории устойчивости пленок и коллоидных систем (теории ДЛФО) (Derjaguin, Landau, 1941; Verwey, Overbeek, 1948). Теория ДЛФО применима к лиофобным системам, в которых не возникают граничные слои жидкости заметной толщины с измененными свойствами по сравнению с ее свойствами в объеме. При взаимодействии воды с лиофильными подложками, к которым относятся поверхности глинистых минералов, существенную роль играет структурная составляющая расклинивающего давления  $P_s$ . Это создает значительные ограничения для применения теории ДЛФО при расчете устойчивости глинистых дисперсий.

При изменении толщины пленки силы, определяющие расклинивающее давление, изменяются. Так, при толщине пленки, превышающей суммарную толщину диффузных слоев взаимодействующих частиц, возникают молекулярные или дисперсионные силы расклинивающего давления  $P_m$ . Их действие распространяется в разбавленных растворах на расстояние до 0.3–1 мкм. Поэтому толстые пленки ( $h > 50$  нм), как правило, неустойчивы.

При толщине пленки меньше суммарной толщины диффузионных ионных слоев, содержащих физически связанную (осмотическую) воду, возникает электростатическая составляющая расклинивающего давления  $P_e$ . При дальнейшем утончении прослойки связанной воды проявляется структурная составляющая расклинивающего давления  $P_s$ , возникающая при перекрытии адсорбционных пленок связанной воды, обладающих структурой отличной от структуры свободной воды.

По термодинамической устойчивости выделяется два типа граничных пленок:  $\alpha$ -пленка, формирующаяся за счет поверхностных сил частицы, и  $\beta$ -пленка, образуемая молекулами воды, удерживаемыми гидратированными ионами вблизи поверхности частицы (Дерягин, Чураев, 1984; Дерягин, 1986). Первая образуется слоем адсорбционной воды, находящимся в равновесии с насыщенным паром объемной жидкости при  $P/P_s$  чуть меньше единицы, т.е. отвечает максимальному количеству воды, находящейся в адсорбированном состоянии. Термодинамическая устойчивость  $\alpha$ -пленки определяется как кристаллохимическими особенностями твердой поверхности, так составом и концентрацией ионов адсорбционного слоя ДЭС. Повышение плотности и энергии адсорбционных центров поверхности, геометрия их расположения на базальных плоскостях глинистых минералов, состав и концентрация порового раствора влияют на развитие эпитахии и, следовательно, на толщину пленки и ее устойчивость. Увеличение содержания ионов в адсорбционном слое и их валентности деструктурирует  $\alpha$ -пленку, снижает ее толщину и устойчивость (Aronson, Princen, 1978; Дерягин, Чураев 1984).

Устойчивость  $\beta$ -пленки определяется другими факторами: она зависит от сил притяжения ионов в диффузной части двойного электрического слоя и электростатического отталкивания частиц. Иными словами состояние  $\beta$ -пленки определяется строением диффузной части ДЭС, которое в свою очередь зависит от физико-химических условий. Со снижением концентрации ионов во внешнем растворе и валентности ионов диффузного слоя, толщина и устойчивость  $\beta$ -пленки возрастают и, наоборот, в сильно концентрированных растворах  $\beta$ -пленка теряет устойчивость и может полностью отсутствовать. В меньшей степени (по сравнению с  $\alpha$ -пленкой) на величине  $\beta$ -пленки



сказывается влияние температуры (Дерягин, Чураев, 1972; Дерягин, Чураев, 1984; Дерягин, 1986).

Устойчивость пленок определяется закономерностями проявления каждой составляющей расклинивающего давления. Вклад отдельных составляющих в расклинивающее давление может быть найден из выражений, характеризующих силу того или иного взаимодействия, отнесенной к единице площади. Так, молекулярная составляющая расклинивающего давления находится из макроскопической теории молекулярных сил. Для малых толщин прослойки, когда эффект запаздывания не проявляется, значение молекулярной составляющей определяется следующей зависимостью (Дзялошинский и др., 1959):

$$\Pi_m(h) = -\frac{\hbar \bar{\omega}}{8\pi^2 h^3}, \quad (6.3)$$

где  $\bar{\omega} = \int \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_3)(\varepsilon_2 - \varepsilon_3)}{(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)(\varepsilon_2 + \varepsilon_3)} d\xi$ , здесь  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$  – функции мнимой частоты  $\xi$ ;

$\hbar$  – постоянная Планка,  $h$  – толщина пленки.

Для больших расстояний, при которых проявляется электромагнитное запаздывание, значение  $\Pi_m(h)$  выражается следующим образом (Дзялошинский и др., 1959):

$$\Pi_m(h) = -\frac{\hbar c}{h^4} \frac{\pi^2}{240\sqrt{\varepsilon_{30}}} \left( \frac{\varepsilon_{10} - \varepsilon_{30}}{\varepsilon_{10} + \varepsilon_{30}} \right)^2 \Phi \left( \frac{\varepsilon_{10}}{\varepsilon_{30}} \right), \quad (6.4)$$

где  $\varepsilon_{10}, \varepsilon_{30}$  – электростатические значения диэлектрических проницаемостей,

$c$  – скорость света,  $\Phi \left( \frac{\varepsilon_{10}}{\varepsilon_{30}} \right)$  – функция, приведенная в работе Б.В.Дерягина

(1986).

Расчет электростатических сил расклинивающего давления для двух плоских частиц с низким потенциалом можно провести на основании следующего уравнения (Дерягин, 1986):

$$\Pi_e = \frac{e}{8\pi} \frac{\varkappa^2 \psi_o^2}{ch^2 (\varkappa h / 2)}, \quad (6.5)$$

здесь  $e$  – заряд электрона,  $\varkappa$  – обратная величина толщины диффузного ионного слоя,  $\psi_o$  – потенциал поверхности частицы,  $h$  – толщина зазора.

Следует заметить, что в расчете силы электростатического отталкивания используется величина потенциала поверхности частиц  $\psi_o$ , вместо потенциала адсорбционного слоя  $\psi_\delta$ . Такое допущение возможно только для низких концентраций электролита и большой толщине водной прослойки ( $\varkappa h > 0.5 \div 1.0$ ). При малых значениях  $\varkappa h$ , даже в присутствии слабых электролитов величина  $\psi_\delta$  существенно ниже  $\psi_o$ . В этом случае расчеты возможны при введении поправки Штерна, в соответствии с которой потенциал  $\psi_\delta$  является зависимым не только от концентрации ионов, но и толщины прослойки между поверхностями. Все это делает расчеты электростатической составляющей расклинивающего давления для малых толщин гидратных прослоек ( $\varkappa h \ll 1.0$ ) чрезвычайно громоздкими и неточными. Поэтому получение реальных результатов становится

возможным только для расстояний порядка  $\approx 1/\alpha$ , для которых можно допустить значение  $\psi_\delta$  постоянным и тем самым упростить проведение расчетов.

Пока толщина прослойки на контакте двух дисперсных частиц остается больше суммарной толщины пленок адсорбционной воды, расклинивающее давление на контакте обуславливается электростатической и молекулярной составляющими расклинивающего давления. Наличие адсорбционных пленок в этом случае проявляется через их влияние на диэлектрическую проницаемость вблизи граничных поверхностей и распределение ионов в диффузных слоях, что может оказать некоторое влияние на изотерму  $\Pi_s(h)$ .

При уменьшении толщины прослойки воды на контакте, когда она становится меньше суммарной толщины граничных (адсорбционных) слоев, происходит перекрытие последних и преобразование в перекрытой зоне структуры адсорбционной воды. Перестройка структуры сопровождается изменением свободной энергии Гиббса  $G_s(h)$ , что приводит к появлению расклинивающего давления  $\Pi_s(h)$  (см. рис. 5.9, б).

Впервые существование структурного расклинивающего давления экспериментально было доказано Б.В.Дерягиным и З.М.Зориным (1955), Б.В.Дерягиным и Н.В.Чураевым (1972) на примере смачиваемой поверхности кварца и стекла. Позже это было подтверждено измерением расклинивающего давления между пластинками слюды (Israelachvili, Adams, 1978) и монтмориллонита (Viani, Low, Roth, 1983). Д.Израелашвили и Р.Пашлей (Israelachvili, Pashley, 1982) связывают структурный расклинивающий эффект с молекулами воды, гидратирующих катионы, называя его гидратационным.

Впервые расчеты  $\Pi_s(h)$  выполнены С. Марчелия и Н.Радичем (Marcelya, Radič, 1976) на основе полученной ими эмпирической зависимости:

$$\Pi_s(h) = K / sh(h/(2l)), \quad (6.6)$$

При  $h > l$  получается экспоненциальная зависимость сил структурного отталкивания от толщины прослойки:

$$\Pi_s(h) = 4K \exp(-h/l), \quad (6.7)$$

где  $K$  и  $l$  – эмпирические константы, значения которых были табулированы Б.В.Дерягиным и Н.В.Чураевым (1984) на основе анализа опытных данных, полученных различными авторами для поверхностей стекла, кварца и слюды (табл. 6.1).

Несмотря на допущенные упрощения, приведенная формула дает зависимость  $\Pi_s$  от толщины прослойки близкую к экспериментальным результатам (Israelachvili, 1978; Дерягин и др., 1982). Теория и эксперимент показывают, что заметные силы отталкивания структурной природы проявляются при прослой-

Таблица 6.1.

Значение констант  $K$  и  $l$  для воды

Минерал	$K$ , дин/см <sup>2</sup>	$l$ , нм	Авторы
Стекло и кварц	$9.94 \times 10^7$	2.33	Дерягин, Зорин (1955)
Кварц	$7.3 \times 10^6$	1.01	Parshley et al. (1982)
Слюда	$10^8$	1.0	Israelachvili, Adams (1978)
Монтмориллонит	$2 \times 10^7$	2.2	Viani, Low, Roth (1983)

ках адсорбированной воды, состоящих из нескольких слоев молекул воды.

От условий равновесия пленки, находящейся между плоскими поверхностями частиц, легко перейти к случаю выпуклых твердых тел, т.е. взаимодействию двух сферических частиц радиусом  $R$ . В том случае, когда радиус частиц намного больше толщины пленок связанной воды, расклинивающее действие прослойки можно оценить путем суммирования расклинивающего действия для радиальных поверхностей с постепенно нарастающим диаметром контактной зоны ( $z + dz$ ) и толщиной пленки ( $h + 2\Delta h$ ). Расклинивающее давление определяется интегрированием по площади прослойки (Дерягин, 1986):

$$N = \int \Pi(h) dS. \quad (6.8)$$

Для случая, когда прослойка связанной воды разделяет плоскую и сферическую частицы, приращение площади контакта определяется радиусом кривизны сферической частицы (рис. 6.4):

$$dS = 2\pi R dh. \quad (6.9)$$

Подставляя это значение  $dS$  в предыдущее выражение, получаем

$$N = 2\pi R \int_y^\infty \Pi(h) dh, \quad (6.10)$$

где  $y$  – толщина прослойки в самом узком месте.

Формулу (6.10) можно обобщить для взаимодействия двух частиц любой формы, в том числе имеющих разные радиусы кривизны поверхности (Дерягин, 1986):

$$N = g \int_y^\infty \Pi(h) dh, \quad (6.11)$$

где  $g$  – геометрический фактор, который может выражаться через радиусы кривизны поверхности взаимодействующих тел. Так для двух сфер с разными радиусами кривизны  $R_1$  и  $R_2$  будем иметь:

$$g = 2\pi R_1 R_2 / (R_1 + R_2). \quad (6.12)$$

Для двух цилиндров с радиусами  $R_1$  и  $R_2$  и углом встречи  $\Omega$  выражение приобретает следующий вид:

$$g = (2\pi / \sin \Omega) \sqrt{R_1 R_2}. \quad (6.13)$$

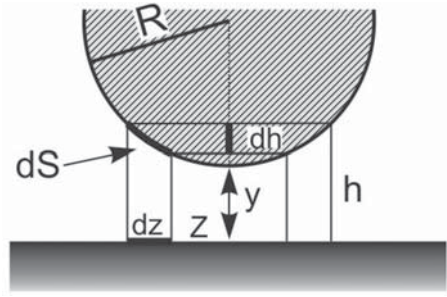


Рис. 6.4. Геометрические условия взаимодействия сферической и плоской частиц.

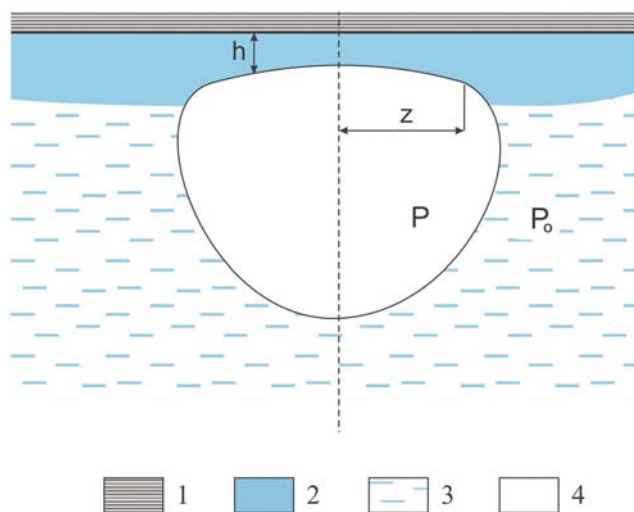
### 6.2.2. Изотермы расклинивающего давления

Первые эксперименты по определению расклинивающего давления были проведены путем измерения давления в тонкой пленке на контакте твердой

поверхности и пузырька воздуха (Дерягин, Кусаков, 1936, 1937). Расклинивающее давление пленки определялось по капиллярному давлению пузырька  $\Pi = \Delta P_k = P_0 - P$  (рис. 6.5). Проведенные эксперименты позволили оценить расклинивающее давление в области положительных значений  $\Pi$ , равное  $\sim 10^3 \div 10^4$  дин/см<sup>2</sup>. Измерения, проведенные на этом же принципе Аронсом и Принсеном (Aronson, Princen, 1978), дали изотермы  $\Pi(h)$  для пленок воды на кварцевой пластине со значениями  $\Pi = 300 \div 1500$  дин/см<sup>2</sup>.

Позднее методы измерения расклинивающего давления были усовершенствованы. Широкое применение нашло получение изотерм расклинивающего давления в капиллярах и путем взвешивания (Дерягин, 1986). Это позволило проводить оценку  $\Pi$  не только в области ее устойчивости, но и в области ее неустойчивости (динамический метод) по скорости несамопроизвольного утончения при  $d\Pi/dh > 0$  и при  $\Pi < 0$  (Шелудко и др., 1958). Таким образом, открылась возможность для получения полной изотермы расклинивающего давления пленок водных растворов.

Опыты показали, что при толщине пленок воды  $h < 50$  нм становится заметным влияние дисперсионных сил, величина которых в соответствии с макроскопической теорией молекулярных сил тем выше, чем больше различие в показателях преломления жидкости и твердой подложки. При утончении жидкой водной пленки до толщин  $\sim 10$  нм начинают проявляться силы структурного отталкивания, быстро нарастающие с уменьшением толщины пленки. Радиус их действия сильно зависит от лиофильности подложки и свойств жидкости. Для гидрофильных поверхностей радиус действия этих сил может достигать нескольких десятков нанометров (Parshley, Kitchener, 1979). Можно считать, что в глинистых системах структурная составляющая расклинивающего давления действует в тонких пленках толщиной  $h < 5$  нм.



**Рис. 6.5.** Пузырьковый метод получения изотермы расклинивающего давления (Дерягин, Чураев, 1984): 1 – твердое тело, 2 – связанная вода, 3 – свободная вода, 4 – пузырек воздуха.

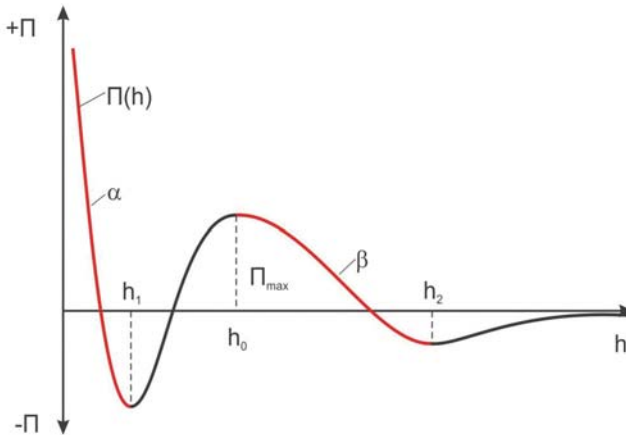
Гидрофобизация поверхности заметно снижает радиус действия структурных сил вплоть до полного исчезновения.

Суммирование всех компонентов расклинивающего давления в функции расстояния между частицами дает общую изотерму расклинивающего давления. Вид изотермы (рис. 6.6) свидетельствует о возможности устойчивого существования двух толщин пленок при  $h_0 < h < h_2$  ( $\beta$ -пленка) и  $h < h_1$  ( $\alpha$ -пленка), отвечающим  $\alpha$ - и  $\beta$ -ветвям изотермы. Термодинамически наиболее устойчива пленка, соответствующая  $\alpha$ -ветви изотермы. Пленки такой толщины могут находиться в равновесии с насыщенным паром объемной жидкости при  $P/P_s \approx 1$ . Пленка, отвечающая  $\beta$ -ветви изотермы, имеет метастабильную толщину. Она находится в равновесии с объемной жидкостью. При толщинах от  $h_0$  до  $h_1$  пленка неустойчива.

Толщины пленок, отвечающие  $\alpha$ - и  $\beta$ -ветвям изотерм адсорбции, характеризуют термодинамически равновесные расстояния, на которых могут фиксироваться взаимодействующие частицы за счет поверхностных сил и образовывать объемные структуры. В соответствии с этим коагуляционные контакты принято подразделять на две разновидности – *дальние коагуляционные*, соответствующие толщине  $\beta$ -пленки, и *ближние коагуляционные контакты*, соответствующие толщине  $\alpha$ -пленки.

Метастабильная  $\beta$ -пленка может самопроизвольно или под влиянием физико-химических факторов переходить в более устойчивое состояние  $\alpha$ -пленки. Этот процесс сопровождается преодолением потенциального барьера  $\Pi_{\max}$ , отвечающего максимуму избыточной свободной энергии пленки, и реализуется путем прорыва толстой  $\beta$ -пленки и ее распада. Условия прорыва гидратных пленок под влиянием различных воздействий, включая действие электролитов и ПАВ, интенсивно изучаются при исследовании процесса флотации.

**Расклинивающее давление  $\beta$ -пленки.** Б.В.Дерягин и Н.В.Чураев (1984) обобщили экспериментальные данные по изучению расклинивающего действия  $\beta$ -пленок, полученных различными исследователями (Дерягин, Кусаков,

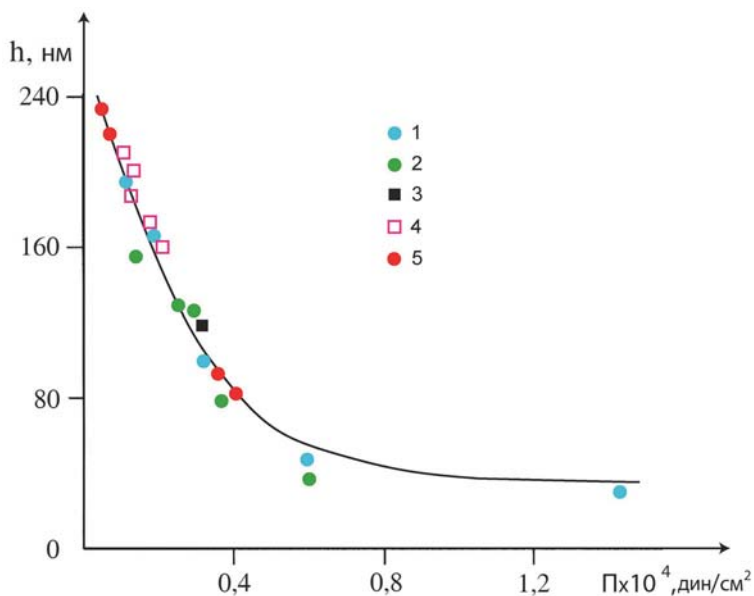


**Рис. 6.6.** Общий вид зависимости расклинивающего давления ( $\Pi$ ) от толщины пленки ( $h$ ) (Дерягин, Чураев, 1984).

1936; Дерягин, 1952; Read, Kitchener, 1969; Blake, Kitchener, 1972; Aronson, Princen, 1978). На рис. 6.7 представлены результаты этого анализа применительно к смачивающим пленкам воды и водных растворов симметричных электролитов, образующихся на силикатных поверхностях.

Расклинивающее действие и устойчивость  $\beta$ -пленки не связана с какими-либо ее особыми механическими свойствами. Ее толщина полностью определяется силами ионно-электростатического отталкивания диффузных слоев поверхностей и контролируется расклинивающим действием этих сил. Сказанное подтверждается независимостью толщины  $\beta$ -пленки от гидрофильности поверхности. Так, Т.Блайк и Д.Китчинер (Blake, Kitchener, 1972) наблюдали  $\beta$ -пленки практически одинаковой толщины 235 нм и 220 нм (при  $\Pi = 3000 \pm 2$  дин/см<sup>2</sup>) соответственно на исходной и гидрофобизированной поверхностях кварца. Такие результаты объясняются тем, что для гидрофобной и гидрофильной поверхностей кварца величины  $\xi$  – потенциала имели близкие значения, что обусловило практически одинаковые силы ионно-электростатического отталкивания.

При толщине пленки 40–70 нм происходит прорыв  $\beta$ -пленки, что объясняется преобладанием молекулярных взаимодействий в общем балансе сил, действующих на контакте, и снижением энергетического барьера. Максимальное расклинивающее давление при критической толщине толщины  $\beta$ -пленки может достигать по данным Б.В.Дерягина и Н.В.Чураева (1984)  $3 \cdot 10^6$  дин/см<sup>2</sup>. Уменьшение толщины  $\beta$ -пленки и ее прорыв зависят от концентрации электролита в растворе. Влияние концентрации сказывается на понижении потенциала твердой поверхности и толщины диффузных слоев. Помимо концентрации электролитов устойчивость  $\beta$ -пленок определяется рядом других физико-химических факторов,



**Рис. 6.7.** Изотерма расклинивающего давления смачивающих  $\beta$ -пленок воды на поверхности стекла, кварца и слюды: 1 – вода на слюде; 2 – вода на плавленом кварце; 3 –  $2 \cdot 10^{-5}$  н КСl на кварце; 4 –  $1 \cdot 10^{-4}$  н КСl на стекле; 5 – вода на кварце (Дерягин, 1986).



таких как снижение рН растворов до изоэлектрического состояния поверхности минерала (Дерягин, Ландау, 1941; Дерягин, 1954) и др.

Сильное влияние на устойчивость  $\beta$ -пленок оказывает адсорбция ионогенных ПАВ. Адсорбция катионоактивных ПАВ на минеральной поверхности ведет к притяжению частиц (Aronson, Princen, 1978). Электростатическая составляющая расклинивающего давления принимает при этом отрицательное значение, что приводит к полному исчезновению  $\beta$ -ветви изотермы расклинивающего давления. Устойчивой в этом случае остается только  $\alpha$ -ветвь изотермы. Адсорбция анионоактивных ПАВ усиливает отрицательный заряд поверхности минералов, что приводит к увеличению толщины  $\beta$ -пленки и повышению ее устойчивости.

**Расклинивающее давление  $\alpha$ -пленки.** В отличие от  $\beta$ -пленки толщина и устойчивость  $\alpha$ -пленки обуславливается кристаллохимическими особенностями минеральной поверхности, а также специфическими механическими и термодинамическими свойствами самой полимолекулярной пленки адсорбированных молекул воды. В основе расклинивающего действия  $\alpha$ -пленок лежит структурная составляющая  $\Pi_s(h)$ , обусловленная особой структурой таких пленок.

Из-за сложности теоретического расчета большинство данных о величине расклинивающего давления таких пленок получено экспериментальным путем при адсорбции водяного пара на плоских поверхностях стекла, кварца и слюды. Измерения выполнены рядом исследователей (Дерягин, Зорин, 1955; Ершова и др., 1979; Parsley, Kitchener, 1979).

Важная особенность  $\alpha$ -пленки – быстрое изменение расклинивающего давления с уменьшением толщины пленки. Величина  $\partial\Pi_s/\partial h$  при  $h = 5$  нм составляет  $2 \cdot 10^{17}$  дин/см<sup>2</sup>. Такое значение производной нельзя объяснить молекулярными и электростатическими силами. Расчеты показывают, что для  $h = 5$  нм эти силы могут дать величину  $\partial\Pi/\partial h$  не более  $5 \cdot 10^{12}$  дин/см<sup>2</sup>, что на четыре порядка ниже экспериментальных данных (Дерягин, Чураев, 1984).

Вторая особенность  $\alpha$ -пленки – сильная зависимость ее толщины и расклинивающего давления от гидрофильности поверхности. Рост гидрофильности поверхности приводит к быстрому увеличению дальнего действия структурных сил. Это явление может быть объяснено природой самой гидрофильности силикатных поверхностей, связанной с процессами эпитахсии и рассмотренной в главе 3.

Аналогичный эффект дает загрязнение (гидрофобизация) поверхности. На тщательно очищенной поверхности кварца толщина  $\alpha$ -пленки составляет 20–30 нм (Pashley, Kitchener, 1979), а даже малейшее загрязнение поверхности или ее дегидроксидизация приводят к утончению пленки до 3–5 нм.

Подтверждением структурной природы расклинивающих сил  $\alpha$ -пленки является ее температурная зависимость: толщина  $\alpha$ -пленки быстро сокращается при повышении температуры и при достижении  $t = 65$  °С она исчезает (Перевертаев, Мецик, 1966; Дерягин, 1986) (см. рис. 4.16). В отличие от  $\alpha$ -пленки, расклинивающее действие  $\beta$ -пленки не проявляет такой температурной зависимости, что свидетельствует об их различной природе.

**Расклинивающее действие пленок на выпуклых и вогнутых поверхностях.** Рассмотренные выше изотермы расклинивающего давления пленок относятся к плоским поверхностям. Значительный интерес представляют рассмотрение изотерм для неровных поверхностей и анализ расклинивающего действия гидратных пленок на поверхности сферических частиц, нитевидных

минералов, ребер и сколов глинистых частиц, которые можно условно принять за выпуклые поверхности с определенным радиусом кривизны, а также вогнутых поверхностях внутри капиллярных пор.

В случае искривленной поверхности изменяется распределение тангенциальной и нормальной составляющей тензора давления в пленке, что сказывается на ее устойчивости и толщине. Этот эффект лежит также в основе зависимости поверхностного натяжения жидкостей от кривизны их поверхностей (Дерягин, Чураев, 1984).

Условия устойчивости пленки на выпуклой поверхности определяются следующим уравнением (Старов, Чураев, 1978):

$$\frac{\partial \Pi}{\partial h} < -\frac{m\sigma}{(r+h)^2}, \quad (6.14)$$

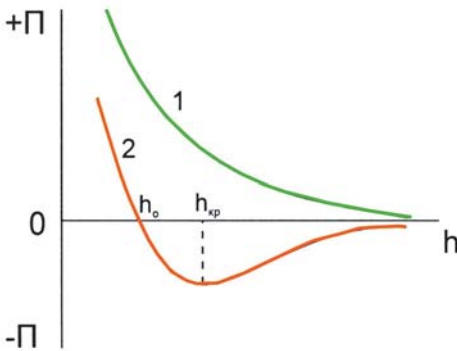
где  $m = 1$  для пленки на цилиндре и  $m = 2$  – для пленки на сфере,  $\sigma$  – поверхностное натяжение жидкости,  $r$  – радиус кривизны,  $h$  – толщина пленки.

Анализ полученных данных показывает, что пленки на выпуклой поверхности при равных прочих условиях менее устойчивы, чем на плоских (рис. 6.8).

Сопоставление изотерм расклинивающего давления при полном смачивании показывает, что на плоской поверхности пленка устойчива при всех толщинах, в то время как на выпуклой поверхности она теряет свою устойчивость при  $h_{кр}$ . Так, пленка на кварцевой нити ( $m = 1$ ) при условии, что константа Гамакера  $A = -3 \cdot 10^{-19}$  Дж, а  $\sigma = 0.023$  Н/м, имеют толщину  $h_{кр} = 170$  нм при радиусе кривизны поверхности  $r = 10^{-3}$  см, 56 нм при  $r = 10^{-4}$  см и 18.5 нм при  $r = 10^{-5}$  см. Аналогичный эффект наблюдается и применительно к  $\alpha$ -пленке: уменьшение радиуса кривизны поверхности приводит к снижению ее толщины при тех же значениях  $R/P_s$  (Дерягин, Чураев, 1984). Это обстоятельство играет важную роль при процессах структурообразования и лежит в основе формирования контактов типа базис-скол и скол-скол.

Уравнение равновесной пленки на вогнутой поверхности, например, внутри вытянутой цилиндрической поры, имеет иной вид (Старов, Чураев, 1978):

$$\frac{\partial \Pi}{\partial h} = -\frac{\sigma}{(r-h)^2}. \quad (6.15)$$

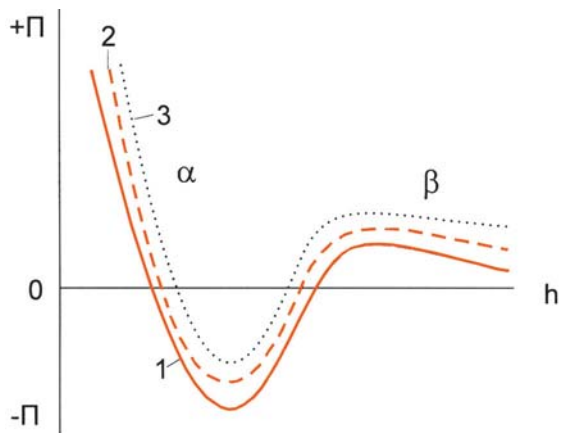


**Рис. 6.8.** Изменения изотерм расклинивающего давления: 1 – для плоской поверхности, 2 – для выпуклой поверхности (Дерягин, Чураев, 1984).

Существование пленок в цилиндрических порах ограничивается их диаметром. Поэтому влияние вогнутой поверхности на устойчивость пленок может рассматриваться только для условия  $h \ll r$ .

Для не полностью смачиваемых вогнутых поверхностей изотермы расклинивающего давления показаны на рис. 6.9. Как видно из приведенного графика, с уменьшением радиуса вогнутой поверхности наблюдается усиление трансформации S-образной изотермы в сторону увеличения толщины и устойчивости пленки (кривые 2 и 3) по сравнению с изотермой рас-

**Рис. 6.9.** Изотерма расклинивающего давления гидратной пленки при неполном смачивании поверхности: 1 – для плоской поверхности, 2, 3 – для вогнутых поверхностей с уменьшением радиуса кривизны.



клинивающего давления на плоской поверхности (кривая 1). С уменьшением диаметра вогнутой поверхности возрастает не только толщина и стабильность  $\alpha$ -пленки, но и устойчивость метастабильной  $\beta$ -пленки.

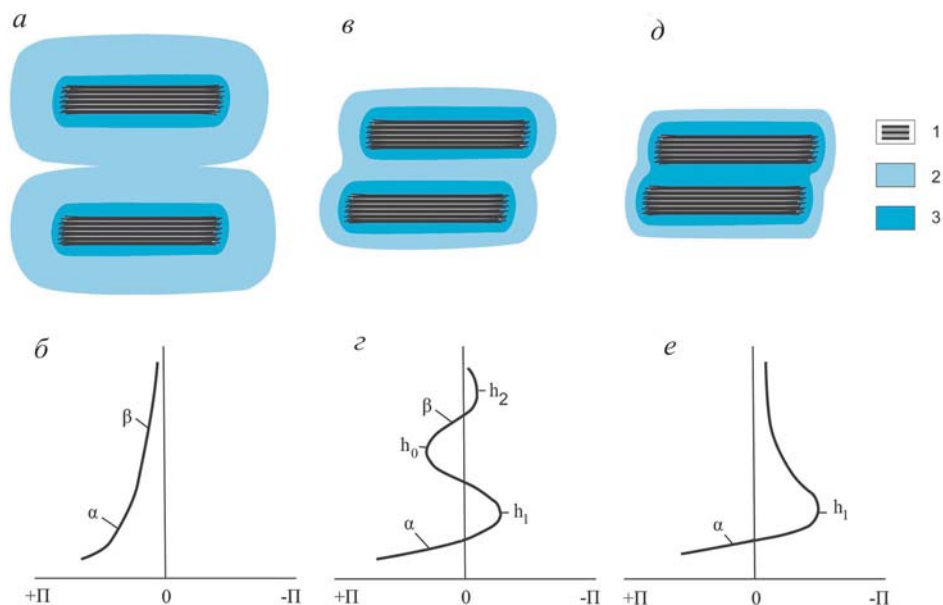
### 6.2.3. Образование коагуляционных контактов

Коагуляционные контакты формируются при процессах структурообразования глинистых дисперсий, а также в илах и молодых слаболитифицированных глинистых осадках. Кроме того, их образование возможно при изменении термодинамических и физико-химических условий или деструктурировании глинистых образований с переходными и фазовыми контактами при выветривании, разгрузке и дополнительном увлажнении, дезинтеграции при различных технологических процессах и т. д.

В зависимости от степени гидрофильности глинистых минералов, объема и состава жидкой фазы, внешних воздействий перечисленные выше процессы приводят к образованию как ближних, так и дальних коагуляционных контактов. Возникновение того или иного вида контакта контролируется соотношением поверхностных сил притяжения и отталкивания на контактах и формированием термодинамически устойчивых граничных  $\alpha$ - и  $\beta$ -пленок.

Как уже отмечалось, возможны три состояния глинистых дисперсных систем в водной среде (рис. 6.10). Первое состояние соответствует минералам, частицы которых имеют развитый диффузный слой. В таких системах даже при больших расстояниях между частицами ( $> 50$  нм) преобладают силы отталкивания над силами притяжения. Частицы при этом остаются стабилизированными и не участвуют в структурообразовании, т. е. не образуют между собой никаких контактов (рис. 6.10, а, б).

При уменьшении толщины диффузного слоя минералов вследствие повышения концентрации солей в растворе или других воздействий на диффузный слой частиц образуется дальний потенциальный минимум (рис. 6.10, в). Это обуславливает взаимодействие частиц на дальнем расстоянии и образование дальних коагуляционных контактов (рис. 6.10, в). При этом очень важно, чтобы энергетический барьер  $U_{\max}$  (см. рис. 5.6, кривая 2) оставался и превышал энергию теплового движения частиц, тем самым обеспечивая их нахождение



**Рис. 6.10.** Условия образования коагуляционных контактов ( $a, v, d$ ) в зависимости от устойчивости  $\alpha$ - и  $\beta$ -пленок ( $b, z, e$ ):  $a, b$  – устойчивая  $\beta$ -пленка большой толщины (контакт отсутствует);  $v, z$  – устойчивая  $\beta$ -пленка при  $h_0 < h < h_2$  (дальний коагуляционный контакт);  $d, e$  – устойчивая  $\alpha$ -пленка при  $h < h_1$  (ближний коагуляционный контакт). 1 – частица, 2 –  $\beta$ -пленка, 3 –  $\alpha$ -пленка связанной воды.

в дальней потенциальной яме. В контактном зазоре таких частиц сохраняется устойчивая  $\beta$ -пленка, хотя толщина ее сокращается по сравнению с высокогидрофильными системами.

Наиболее благоприятные условия для образования дальнего коагуляционного контакта в дисперсиях даже с хорошо развитыми диффузными слоями возникают при взаимодействии частиц и их агрегатов по типу базис-скол. Это объясняется тем, что на выпуклых поверхностях формируется более тонкая граничная пленка воды по сравнению с плоскими, что способствует образованию дальнего потенциального минимума и сцеплению частиц при их расположении под некоторым углом друг к другу. Аналогичный эффект наблюдается в кислой среде, где наряду с молекулярными силами на контакте базис-скол действуют силы электростатического притяжения, обусловленные образованием положительного заряда на боковых сколах (см. рис. 5.7).

В обоих случаях формируется ажурная высокопористая периодическая микроструктура со свойствами, характерными для систем с дальними коагуляционными контактами. Помимо этого среди молодых осадков часто наблюдаются структуры, состоящие из плотных микроагрегатов, образованных частицами, взаимодействующими внутри агрегата по типу базис-базис за счет ближних коагуляционных контактов, в то время как сближение микроагрегатов осуществляется по типу базис-скол (под небольшим углом) за счет дальних коагуляционных контактов. По этому принципу организовано большинство ячеистых микроструктур.

Образованию дальних коагуляционных контактов способствует гетерогенность системы, т. е. неоднородность частиц по размеру. Молекулярное притяжение гидрофильной тонкодисперсной частицы с более крупной, например, с пылеватым зерном, выше, чем при взаимодействии двух глинистых частиц. Поэтому вероятность образования дальних коагуляционных контактов в гетерогенной среде выше, чем в однородной глинистой. На этом принципе основан процесс гетерокоагуляции дисперсий, этим же объясняется повышенные разжижаемость и тиксотропность песчано-пылеватых систем.

В дисперсиях со слабо развитым диффузным слоем, а также в условиях высокой концентрации порового раствора энергетический барьер отсутствует или весьма незначительный, поэтому легко преодолевается за счет теплового движения частиц. Вместе с этим исчезает  $\beta$ -пленка. Частицы сближаются и фиксируются в ближнем потенциальном минимуме с образованием граничной  $\alpha$ -пленки толщиной от долей до 5 нм (рис. 6.10, *e*). Устойчивость пленки обуславливается ее структурными особенностями (структурный компонент расклинивающего давления  $P_{st}$ ). Частицы, разделенные  $\alpha$ -пленкой, образуют ближний коагуляционный контакт (рис. 6.10, *d*).

При высокой концентрации солей в жидкой фазе образование ближних коагуляционных контактов может происходить в процессе осадконакопления. В этих условиях во взвеси возникают микроагрегаты, которые, оседая, образуют осадок с хаотичной микроструктурой. Такое явление часто наблюдается в устьях рек при их впадении в морской бассейн.

В ходе литогенеза образующиеся дальние коагуляционные контакты преобразовываются в ближние, о чем будет более подробно сказано в главе 8. Обратный переход структуры с ближними в структуру с дальними коагуляционными контактами возможен в результате снятия внешней нагрузки и дополнительного увлажнения или физико-химического воздействия, вызывающего увеличение толщины диффузного слоя частиц.

Большой научный и практический интерес имеет определение величины взаимодействия частиц на коагуляционных контактах. Как уже говорилось, прочность большинства дисперсных структур ( $P_c$ ) обуславливается совокупностью сил сцепления на индивидуальных контактах ( $P_1$ ) и их числом на единицу поверхности разрушения ( $\chi$ ,  $m^{-2}$ ):

$$P_c \approx P_1 \cdot \chi.$$

Сцепление частиц на индивидуальном контакте характеризуется свободной энергией их взаимодействия ( $F$ ,  $mДж/m^2$ ), которая связана с прочностью контакта следующим соотношением (Дерягин и др., 1973):

$$P_1 = \pi r F, \quad (6.16)$$

где  $r$  – геометрический параметр, характеризующий кривизну контактирующих участков поверхностей, равный для двух равновеликих сферических частиц их радиусу.

Экспериментальные исследования, выполненные А.Д.Малкиной и Б.В.Дерягиным (1950) с немодифицированными кварцевыми частицами на воздухе, дали величину  $\frac{1}{2} F$ , равную  $41 mДж/m^2$ . Интересно, что в водной среде взаимодействие резко снижается ( $\frac{1}{2} F \leq 10^{-2} mДж/m^2$ ), что, очевидно, связано с образованием  $\beta$ -пленки и увеличением расстояния между частицами.

Сказанное нашло подтверждение в экспериментах Д.Израелашвили и Г.Адамса (Israelachvili, Adams, 1978), измеривших силы взаимодействия меж-

ду цилиндрическими поверхностями слюды в водных растворах электролитов. Ими было установлено, что при толщине пленки 7.5 нм, отвечающей дальнему потенциальному минимуму, энергия взаимодействия составила  $\frac{1}{2} F \approx 4 \cdot 10^{-3}$  мДж/м<sup>2</sup>, а по мере дальнейшего сближения частиц и перехода их взаимодействия в первый потенциальный минимум ( $\alpha$ -пленка на контакте) величина  $\frac{1}{2} F$  возросла до 0.01–10 мДж/м<sup>2</sup>.

На практике из-за трудности определения площади индивидуальных контактов их прочность оценивается в единицах силы (Н). При этом величина  $P_1$  остается зависимой от размера частиц и геометрического типа контакта (Щукин, 1965; Амелина, Щукин, 1970; Юсупов, 1973; Соколов, 1973; Осипов, 1979).

Расчеты прочности индивидуальных коагуляционных контактов, образующихся в результате действия сил Ван-дер-Ваальса между двумя сферическими частицами диаметром  $2r \approx 1$  мкм, дают значения для ближнего коагуляционного контакта  $P_1 \approx 1 \cdot 10^{-9} \div 5 \cdot 10^{-8}$  Н и дальнего коагуляционного контакта –  $\leq 10^{-10}$  Н. С увеличением размера частиц, а, следовательно, и площади контакта сцепление частиц на единичном контакте возрастает. Так, например, для двух сферических частиц диаметром  $2r \approx 1$  мкм  $P_1 \approx 10^{-5}$  Н.

Помимо размера частиц, на прочность контакта влияет форма взаимодействующих частиц, от которой зависит геометрия и площадь контакта. Как уже говорилось, прочность ближнего коагуляционного контакта между двумя сферическими частицами размером  $2r \approx 1$  мкм имеет величину, достигающую  $1 \cdot 10^{-9}$  Н, а у двух плоских частиц такого же размера при образовании контакта базис–базис – около  $5 \cdot 10^{-8}$  Н.

Исходя из изложенного, следует, что прочность ближнего коагуляционного контакта на 1–3 порядка превышает прочность дальнего коагуляционного контакта. Кроме того, прочность коагуляционных контактов существенно варьирует с изменением размера и формы частиц. Поэтому для сравнительной оценки контактов различных энергетических типов необходимо сопоставлять прочность сцепления частиц какого-либо одного размера. Для глинистых систем таким размером может быть 1 мкм ( $r \approx 0.5$  мкм). Величина сцепления таких частиц в дальнем коагуляционном контакте не превышает  $10^{-10}$  Н, а в ближнем находится в пределах  $1 \cdot 10^{-9} \div 5 \cdot 10^{-8}$  Н. Энергия сцепления при этом составляет несколько единиц на  $10^{-17}$  Дж, т.е. намного больше энергии теплового движения  $kT$  ( $kT \sim 4 \cdot 10^{-21}$  Дж при  $T \approx 293$  °К).

#### **6.2.4. Структурно-механические свойства глин с коагуляционными контактами**

Структурированные системы, образованные дисперсными телами с коагуляционными контактами, принято называть *коагуляционными структурами*. Теория контактных взаимодействий двух микрообъектов, служившая основой для расчета устойчивости коллоидов, получила свое дальнейшее развитие и нашла успешное применение при оценке прочностных и других свойств коагуляционных структур (Фукс, Николаева, 1963). Причем, как показывают исследования И.Ф.Ефремова и С.В.Нерпина (1957), И.Ф.Ефремова (1971), при коллективном взаимодействии частиц в коагуляционных структурах глубина дальнего потенциального минимума значительно больше, чем при сцеплении двух отдельных частиц. Расчеты показывают, что прочность на разрыв тонко-



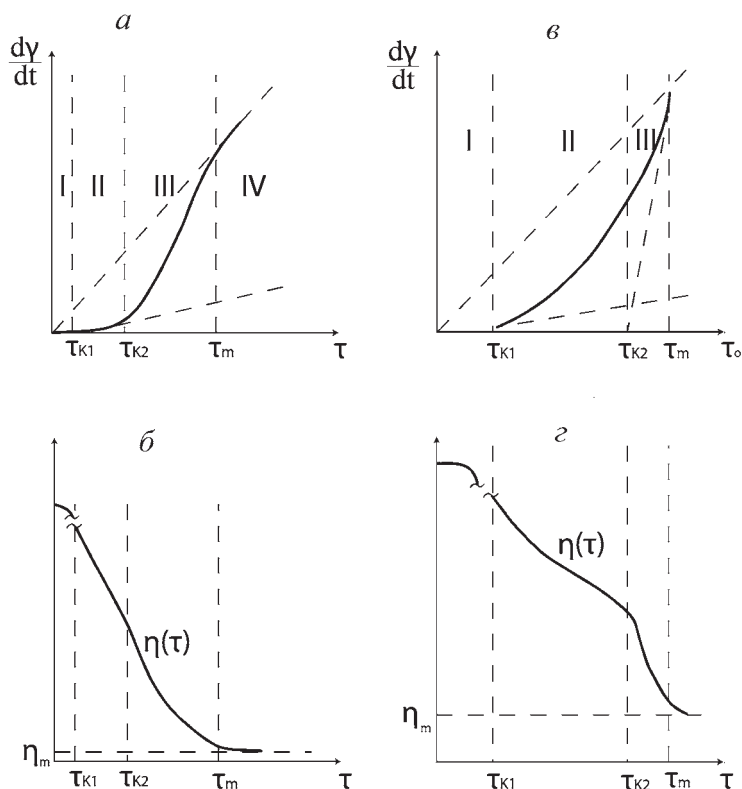
дисперсного тела, состоящего из частиц со средним размером около 1 мкм, с пористостью 40–50 % и сцеплением на коагуляционных контактах  $P_1 \approx 10^{-8}$  Н составляет  $\sim 10^4$  Па ( $\sim 0.1$  кПа). Именно такой прочностью обладает большинство глинистых илов и слаболитифицированных глин (Горькова, 1966; Осипов, 1979; Соколов, Осипов, 1985).

Характерные особенности структурно-механических свойств коагуляционных структур связаны с наличием на контактах тонких гидратных пленок, играющих роль смазки и влияющих на подвижность элементов структуры и ее структурно-механические показатели: упругость, вязкость, пластичность и ползучесть. Кроме того, коагуляционным глинистым системам (подобно полимерам) присущи специфические эластические свойства, проявляющиеся в медленно спадающих после нагрузки обратимых деформациях. Как показали исследования Е.Д.Щукина и П.А.Ребиндера (1971), медленное обратимое деформирование имеет энтропийную природу и связано с переориентацией и деформированием (изгибом) тонких пластинчатых частиц, а также с утончением и восстановлением пленки связанной воды на контактах при приложении и снятии нагрузки. По своей величине модуль эластических деформаций в  $10^3$ – $10^4$  раз меньше истинно упругих.

Наиболее наглядно структурно-механические свойства коагуляционных структур проявляются при изучении их реологического поведения при сдвиге. Общая черта коагуляционных структур – нелинейность зависимости их вязкости от напряжения сдвига, названная *эффективной вязкостью*  $\eta_e$ .

Представленные на рис. 6.11, а, б кривые характеризуют реологическое поведение глинистых илов с преобладанием дальних коагуляционных контактов. При любых сколь угодно малых сдвиговых напряжениях ниже *условного статического предела текучести* ( $\tau_{K1}$ ) в таких системах развиваются два процесса – ползучесть и эластичность (Ребиндер, 1958). Первый обусловливается деформацией ненарушенной структуры и характеризуется наибольшей предельной вязкостью ненарушенной структуры ( $\eta_0$ ), второй – свойствами самой коагуляционной структуры и способностью тонких граничных пленок воды к упругому деформированию при приложении нагрузки и замедленному обратимому восстановлению при ее снятии. При напряжениях выше  $\tau_{K1}$  наблюдается ярко выраженное стационарное течение с эффективной вязкостью, резко падающей в узком интервале напряжений (участок II, рис. 6.11, а). При достижении  $\tau_{K2}$  начинается лавинное разрушение структуры и падение эффективной вязкости до значений вязкости предельно разрушенной структуры  $\eta_m$  (участок III, рис. 6.11, а, б). В дальнейшем осадок деформируется как вязкая жидкость с постоянной минимальной вязкостью, всего лишь примерно в 10 раз превышающей вязкость обыкновенной воды.

Важная особенность глинистых структур с дальними коагуляционными контактами – их обратимость, т.е. способность восстанавливать структурную прочность после прекращения деформирования. Этот эффект лежит в основе хорошо известного явления *тиксотропии* слабо уплотненных водонасыщенных глинистых осадков и суспензий. Явление тиксотропии заключается в разрушении структуры и снижении прочности (разжижении) при приложении внешней нагрузки и постепенном, но достаточно быстром ее восстановлении при снятии нагрузки. Как уже говорилось, при образовании дальних коагуляционных контактов частицы взаимодействуют только через те участки поверхности, которые



**Рис. 6.11.** Графики реологического поведения глинистых структур с дальними (*а, б*) и ближними (*в, з*) коагуляционными контактами.

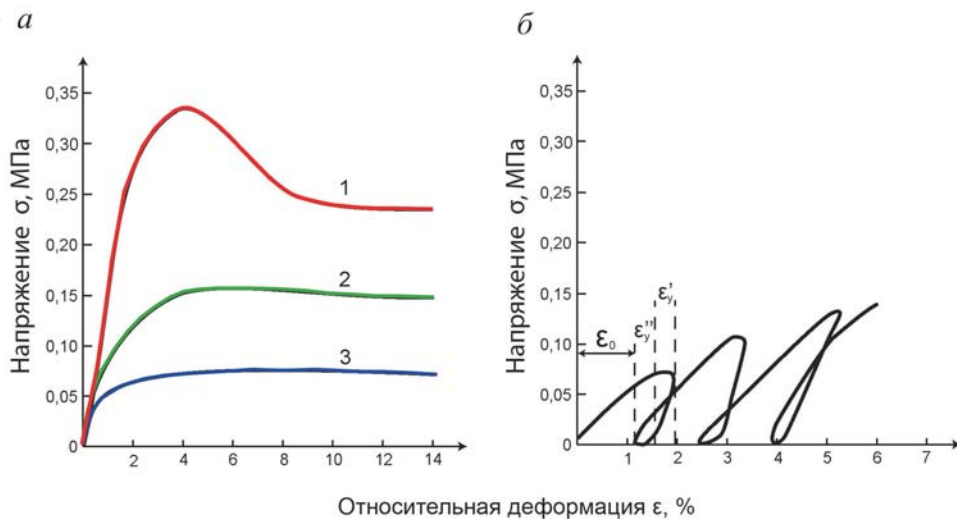
имеют более тонкие гидратные пленки, а именно выпуклости поверхности – округлости зерен, сколы глинистых частиц и структурные ступени на их базальных поверхностях. Поэтому изометричность частиц и присутствие пылеватых зерен в системе способствуют развитию тиксотропии. При восстановлении разрушенной структуры частицы, совершающие тепловые движения, «отыскивают» участки, наименее защищенные гидратными пленками, и образуют коагуляционные контакты. В связи с этим процесс восстановления прочности развивается во времени и идет тем быстрее, чем менее концентрирована система и чем больше активных участков на поверхности ее структурных элементов.

Реологическая кривая для глин с ближними коагуляционными контактами имеет участок замедленно-упругого (эластического) деформирования, связанного с обратимым деформированием контактных зон. После преодоления условного статического предела текучести ( $\tau_{K1}$ ) система ведет себя как типичное вязко-пластичное тело, проявляя течение в большом интервале деформации с постепенно снижающейся величиной вязкости. При достижении минимальной эффективной вязкости ( $\tau_m$ ) глина разрушается (рис. 6.11, *в, з*).

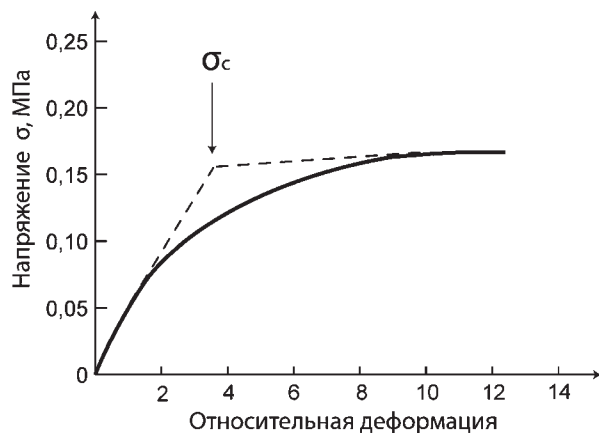
Основное отличие структур с ближними коагуляционными контактами от аналогичных структур с дальними коагуляционными контактами – их способ-

ность к вязко-пластичным деформациям, обуславливающая *пластичность глин*. При постоянной скорости деформирования пластичные глины способны проявлять течение с постоянной вязкостью в большом диапазоне деформирования практически при неизменяемом внешнем усилии. Это объясняется тем, что относительное перемещение структурных элементов в таких структурах идет по граничным пленкам связанной воды, обладающим структурной прочностью и повышенной вязкостью по сравнению со свободной водой. Кроме того, ближние коагуляционные контакты способны мгновенно восстанавливаться после разрушения. Поэтому при деформировании пластичной глины с невысокой постоянной скоростью количество контактов в зоне сдвига остается неизменным, поскольку каждая глинистая частица, теряющая в процессе смещения один контакт, тут же восстанавливает его с другой ближайшей частицей.

Одним из наиболее простых способов изучения деформационного поведения пластичных глин является их испытание с постоянной скоростью на одноосное сжатие. Получаемый при этом график имеет вид нелинейной кривой, линейная часть которой выражена слабо даже при минимальных нагрузках. При высокой скорости деформирования график может иметь выпуклую часть (рис. 6.12, а; кривая 1), а при более низких скоростях он плавно переходит в горизонтальный участок (рис. 6.12, а; кривые 2, 3). Важно, что даже при значительной деформации образец не разрушается, и на графике сохраняется горизонтальный участок, обусловленный вязкопластическим течением глины. Относительная деформации без разрушения сплошности может достигать 10–12%, а у наиболее пластичных глин она идет до полной потери исходной формы образца и образования «бочки». За величину прочности образца ( $\sigma_c$ ) при таком характере деформирования принимается точка пересечения касательных к начальному и конечному участкам деформационной кривой (рис. 6.13).



**Рис. 6.12.** Характер деформирования глин с ближними коагуляционными контактами при испытании на одноосное сжатие: а – сжатие до пластического разрушения при высокой (1) и низкой скоростях деформирования (2, 3); б – в режиме нагрузка-разгрузка.



**Рис. 6.13.** Определение прочности пластичных глин при испытании на одноосное сжатие.

Весьма показательны испытания пластичных глин на одноосное сжатие в режиме нагрузка-разгрузка (см. рис. 6.12, б). Судя по графику, быстрое снятие нагрузки сопровождается *быстрой обратимой деформацией* ( $\varepsilon_y'$ ), после чего в течение нескольких минут идет увеличение высоты образца за счет *медленной упругости* ( $\varepsilon_y''$ ). Большая же часть деформации является необратимой (остаточной)  $\varepsilon_o$ , относительная доля которой возрастает по мере увеличения числа циклов и величины нагрузки при сжатии образца.

Таким образом, коагуляционные структуры характеризуются рядом специфических структурно-механических свойств, позволяющих идентифицировать этот вид структур, а именно:

а) на начальной стадии деформирования проявляют обратимую деформацию энтропийной природы с модулем в  $10^3$ – $10^4$  раз меньшим по сравнению с модулем истинно упругой деформации;

б) имеют низкую прочность на разрыв (структурная прочность), не превышающую 0,1 кПа;

в) проявляют высокую чувствительность к физико-химическим условиям среды, изменения которых могут приводить к самопроизвольному переходу дальних когуляционных контактов в ближние и наоборот;

г) обладают быстрой обратимостью (восстанавливаемостью) в деформационных процессах, что объясняет их способность к тиксотропии и вязкопластическим деформациям; деформирование тиксотропных глин заканчивается разжижением, а пластичных глин – вязкотекучим разрушением при относительной деформации 10–12 % и более.

### 6.3. Переходные контакты

По мере уплотнения глинистых пород в водонасыщенном состоянии под влиянием внешней нагрузки или их обезвоживании при высушивании на отдельных неровностях (выступах) контактирующих поверхностей происходят

уточнение и последующий прорыв гидратной пленки. На небольших площадках непосредственного соприкосновения частиц образуются новые контакты – точечные (по терминологии П.А.Ребиндера). В то же время остальная часть контакта, находящаяся между выступами, сохраняет черты коагуляционного. Поскольку поведение таких контактов определяется как молекулярными взаимодействиями (на коагуляционных участках контакта), так и более прочными силами химической и ионно-электростатической природы (на участках непосредственного соприкосновения частиц), то образованные таким образом контакты были названы авторами *переходными* (Соколов, 1973; Осипов, Соколов, 1974, 1985; Осипов, 1979).

### **6.3.1. Образование переходных контактов**

Образование переходных контактов определяется рядом факторов:

- гидрофильностью глинистых минералов и физико-химическими условиями, влияющими на расклинивающее действие гидратных пленок связанной воды;

- термобарическими условиями, определяющими величину эффективного напряжения и устойчивость гидратных пленок на контактах;

- обезвоживанием глины и образованием на контактах дополнительных сжимающих напряжений за счет капиллярных сил;

- началом формирования связей химической природы.

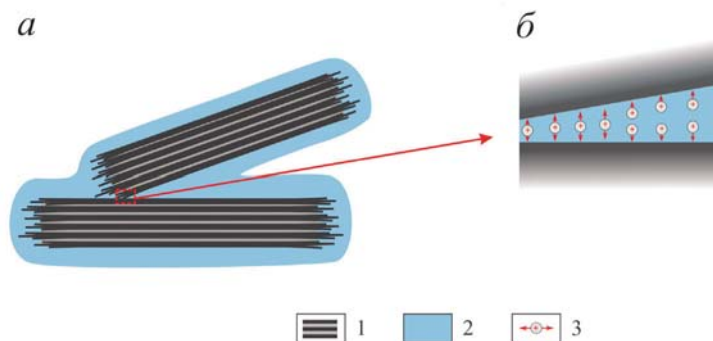
Образование переходных контактов может идти двумя путями: за счет формирования ионно-электростатических или химических связей.

#### *Контакты ионно-электростатической природы*

Впервые образование переходных контактов ионно-электростатической природы между глинистыми частицами было рассмотрено В.Н.Соколовым (1973), В.И.Осиповым и В.Н.Соколовым (1974). Механизм их формирования заключается в том, что при взаимном поджатии частиц внешней нагрузкой или капиллярными силами на контактах типа базис–базис или базис–скол (при малом угле взаимодействия) связанная вода из зазора отжимается, и гидратная прослойка становится тоньше. При достижении пленкой толщины 1.0–1.5 нм часть катионов, находящихся в потенциальной яме зазора, начинает взаимодействовать одновременно с обеими отрицательно заряженными поверхностями глинистых частиц с образованием между ними ионно-электростатической связи (рис. 6.14). Расчет энергии образующейся связи приведен в главе 5.

При дальнейшей дегидратации зазора на площадке точечного контакта образуется контактная зона, близкая по своей структуре межслоевому пространству большинства слоистых силикатов (например, слюды), отличаясь лишь меньшей площадью взаимодействия и, следовательно, меньшей прочностью.

По энергии сцепления образующаяся связь превосходит коагуляционную, но уступает фазовым контактам. Оценочные расчеты, проведенные авторами (Соколов, 1973; Осипов, Соколов, 1974), показали, что величина силы притяжения, приходящейся на один ионно-электростатический «мостик», достигает  $0.14 \cdot 10^{-10}$  Н. Для образования контакта, превышающего по силе сцепления максимальный по прочности коагуляционный контакт, необходимо около  $3 \cdot 10^3$



**Рис. 6.14.** Переходный контакт между глинистыми частицами: *а* – схема контакта ионно-электростатической природы, *б* – увеличенный фрагмент контакта. 1 – частица, 2 – связанная вода, 3 – ионно-электростатический «мостик».

ионно-электростатических «мостиков». В этом случае прочность ионно-электростатической связи будет  $\sim 5 \cdot 10^{-8}$  Н.

Значительно сложнее оценить верхнюю границу прочности переходного ионно-электростатического контакта. Для этого можно воспользоваться наиболее важным признаком переходного контакта – его метастабильностью (обратимостью). Метастабильность переходного контакта определяется тем, что при снятии внешнего давления и дополнительном увлажнении глин гидратация катионов в контактной зоне возрастает. Это приводит к увеличению расстояния между частицами и трансформации переходных контактов в коагуляционные.

Эксперименты показывают (Осипов, Соколов, 1974), что обратимость переходного контакта исчезает при достижении его прочности  $\sim 3 \cdot 10^{-7}$  Н. При большей прочности переходные контакты ведут себя как необратимые фазовые контакты. Очевидно, что эта величина может быть взята за верхнюю границу прочности переходного контакта для частиц микронного размера.

Возвращаясь снова к расчетам, нетрудно показать, что сила притяжения ( $3 \cdot 10^{-7}$  Н) между глинистыми частицами микронного размера достигается при образовании на контакте  $\sim 2 \cdot 10^4$  ионно-электростатических «мостиков».

### *Контакты химической природы*

Формирование переходных контактов происходит при контакте песчано-пылеватых частиц, состоящих из кварца, полевого шпата, кальцита и других минералов. Сцепление в точках непосредственного соприкосновения частиц в этом случае идет за счет сил химической природы. Этот процесс может осуществляться двумя путями. Первый – образование химических связей в результате сильного поджима частиц в точках непосредственного контакта и их «холодной спайки». Этому способствуют аморфизация частиц в точках контакта и их совместная раскристаллизация. В результате возникает контактная зона подобная границе между зернами в поликристаллической системе (рис. 6.15). Единственным отличием образующейся зоны является ее крайне ограниченная площадь. Повышенная температура и сдвиговые деформации способствуют формированию переходных контактов такого типа.



Второй путь – образование в наиболее сближенных точках контакта кристаллизационных центров – зародышей новой фазы, которые создают на ограниченной площади переходные контакты цементационного типа (рис. 6.16).

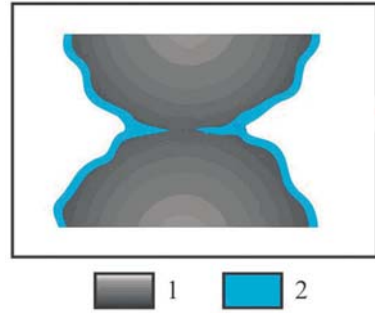
В обоих случаях формирование переходных контактов идет за счет химических (валентных) связей. Принимая прочность единичной валентной связи равной  $e^2/(4\epsilon_0 b^2) \approx 10^{-9}$  Н, (где  $e$  – заряд электрона,  $\epsilon_0$  – диэлектрическая постоянная, равная  $8.85 \cdot 10^{-12}$  Кл<sup>2</sup>/(Н·м<sup>2</sup>),  $b$  – расстояние между атомами в кристаллической ячейке  $\sim 0.1$  нм), можно найти, что для образования переходного контакта с максимальной прочностью  $3 \cdot 10^{-7}$  Н необходимо  $3 \cdot 10^2$  связей. При количестве химических связей  $< 3 \cdot 10^2$  образующийся переходный контакт будет метастабильным, т.е. при снятии внешней нагрузки он способен гидратироваться с разрушением валентных связей и переходом в коагуляционный контакт.

Представляет интерес оценка эффективного давления на контакте, при котором происходит «холодная спайка» частиц. Решение этой задачи возможно с учетом условий задачи Герца. Среднее значение нормальной составляющей внешнего напряжения, действующего в зоне прорыва гидратной адсорбционной пленки, рассчитывается из следующего выражения (Ямлинский и др., 1982):

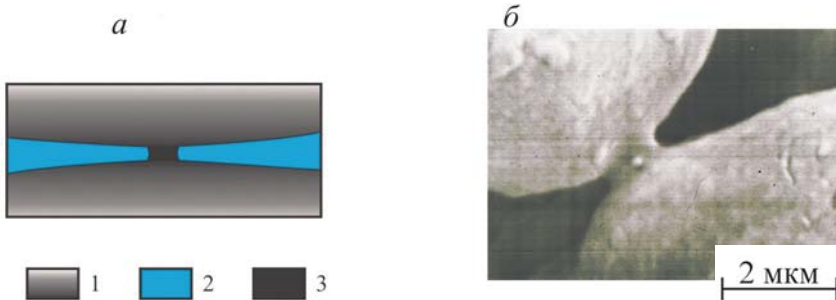
$$P_c = \frac{2}{\pi} \left[ \frac{2E^2 f_c}{9(1-\eta^2)^2 R} \right]^{1/3}, \quad (6.17)$$

где  $E$  – модуль Юнга частиц,  $f_c$  – эффективное внешнее напряжение на индивидуальном контакте,  $\eta$  – коэффициент Пуассона,  $R$  – радиус частицы.

Для расчета могут быть взяты табличные значения  $E \approx 7 \cdot 10^{10}$  Па и  $\eta = 0.2$ . Величина  $f_c$  находится на основании данных экспериментов Р.К.Юсупова (1973) по изучению прочности контактов между двумя кристаллическими телами



**Рис. 6.15.** Переходный контакт между песчано-пылеватыми зёрнами, образующийся при «холодной спайке»: 1 – частица, 2 – связанная вода.



**Рис. 6.16.** Схема переходного контакта с зародышем цементной фазы (а) и его электронно-микроскопический снимок (б). 1 – частица, 2 – связанная вода, 3 – новая фаза.

при различных усилиях их поджима. Для частиц размером 1–2 мкм пороговое значение усилия поджима, при котором скачкообразно происходит переход от коагуляционных к более прочным контактам, составляет  $65 \cdot 10^{-4}$  Н. Подставляя эти значения в приведенную выше формулу, можно получить величину критического напряжения  $P_c \approx 6 \cdot 10^7$  Па, при котором начинает формироваться переходный контакт между пылевато-песчаными зёрнами.

### **6.3.2. Структурно-механические свойства глин с переходными контактами**

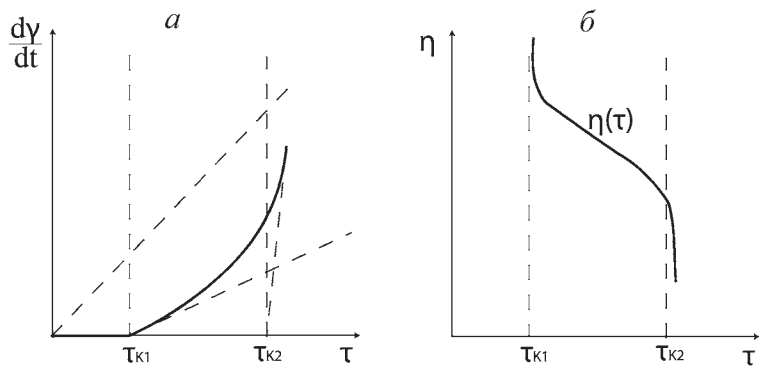
Переходными контактами обладают уплотненные глинистые породы различной влажности тугопластичной или полутвердой консистенции. Образование переходных контактов сопровождается повышением прочности, появлением упруговязких свойств и потерей пластичности глинистыми породами. По экспериментальным данным прочность на разрыв большинства глин с переходными контактами варьирует в пределах 0.03–0.15 МПа (Соколов, 1973; Осипов, Соколов, 1974, 1985).

Наиболее ярко присутствие переходных контактов проявляется при подсушивании глины и ее дегидратации. По мере высушивания растут прочность глины и ее упругие свойства, одновременно глина становится менее пластичной, а при полном высушивании приобретает прочность на разрыв до 1 МПа. В то же время благодаря обратимости переходных контактов при замачивании высушенные глины вновь приобретают прежние свойства – снижают свою прочность, становясь пластичными и сжимаемыми. Этим же объясняется характерная особенность глин с переходными контактами – их способность к набуханию при снятии нагрузки. У пород с коагуляционными и тем более с фазовыми контактами способность к набуханию значительно ниже. В высокопористых дисперсных структурах (например, лёссах) наличие переходных контактов, наоборот, приводит при увлажнении к повышенной подвижности структуры и ее самопроизвольному сжатию (просадке) (Осипов, Соколов, 2000).

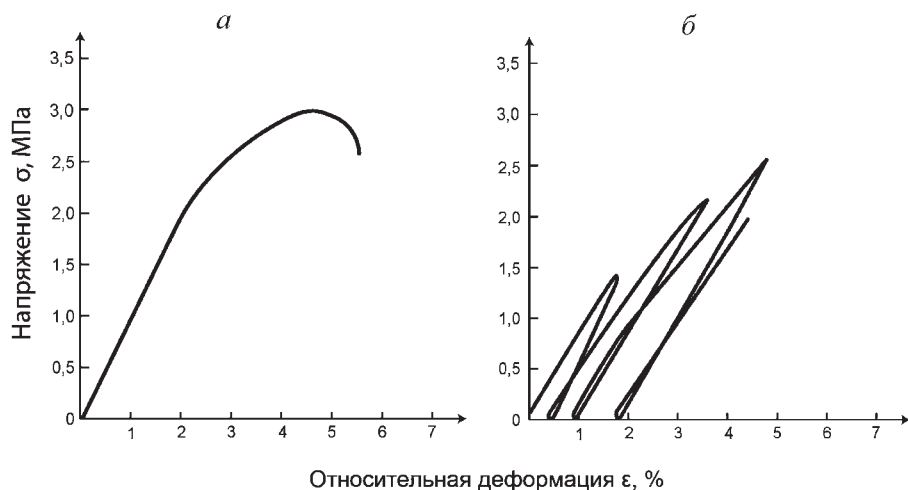
При реологических испытаниях глинистых пород с переходными контактами возрастает величина условного статического предела текучести (предела упругости) ( $\tau_{KI}$ ), ниже которого порода проявляет упругие свойства (рис. 6.17). При преодолении  $\tau_{KI}$  в глинe развиваются вязкопластические деформации. Однако вязкопластические деформации для систем с переходными контактами не характерны, а их эффективная вязкость возрастает почти на два порядка по сравнению с пластичными глинами, достигая  $10^{12}$ – $10^{14}$  Па·с. При дальнейшем повышении напряжения сдвига ( $\tau > \tau_{K2}$ ) скорость разрушения структуры быстро нарастает, а вязкость падает, что приводит к полухрупкому разрушению породы.

На графике испытаний на одноосное сжатие отчетливо выделяется прямолинейный участок (рис. 6.18, а). При нагрузках, составляющих 30–60 % от разрушающих, график  $\varepsilon = f(\sigma)$  начинает выполаживаться, что свидетельствует о начале вязкого течения, которое завершается при относительной деформации 3–7 % полухрупким разрушением образца. Модуль общей деформации в этом случае составляет  $10$ – $10^2$  МПа.

Анализ графика нагрузка-разгрузка структур с переходным типом контактов (рис. 6.18, б) показывает, что при небольших напряжениях появляется заметная



**Рис. 6.17.** Реологическая кривая (*а*) и зависимость вязкости сдвигающих напряжений (*б*) для глинистых структур с переходными контактами.



**Рис. 6.18.** Деформационные графики глины с переходными контактами при испытании на одноосное сжатие: *а* – сжатие до полухрупкого разрушения, *б* – в режиме нагрузка – разгрузка.

упругость, характерная для твердых тел. При увеличении напряжения возрастает роль остаточных деформаций, связанных с необратимым (пластическим) деформированием. По графику разгрузки можно оценить упругий модуль деформации, максимальное значение которого достигает  $3 \cdot 10^2$  МПа.

Таким образом, наличие переходных контактов в структуре глинистых тел обуславливает следующие особенности их прочностного и деформационного поведения:

- а) средние значения прочности на разрыв 0.03–0.15 МПа;
- б) существенное упрочнение при дегидратации и обратимость свойств при увлажнении;

в) пониженную способность к вязкопластическим деформациям и наибольшую набухаемость;

г) наличие линейного участка на кривой одноосного сжатия (при нагрузках 30–60% от разрушающей) и полухрупкое разрушение.

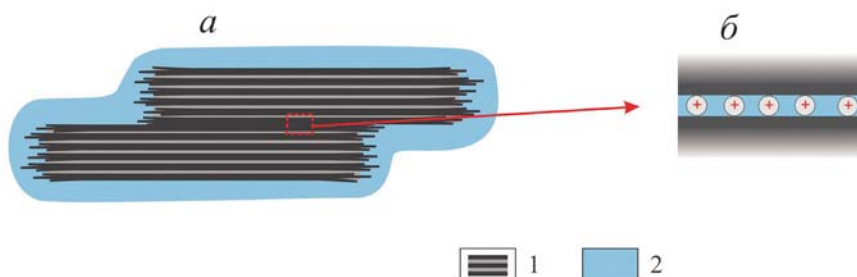
## 6.4. Фазовые контакты

При дальнейшем развитии процессов цементации или росте геостатического давления и температуры происходит образование наиболее прочных *фазовых* контактов. В основе этого вида контактов лежат силы ионно-электростатической и химической природы. Фазовые контакты обладают высокой прочностью, иногда превосходящей прочность самих контактирующих минералов. Поэтому породы с фазовыми контактами являются типичными твердыми телами, упруго деформирующимися при приложении внешних нагрузок и хрупко разрушающимися при достижении предельной прочности. В отличие от переходных фазовые контакты практически не гидратируются, что обуславливает водостойкость и полную потерю способности к набуханию пород с этим типом контактов.

### 6.4.1. Образование фазовых контактов

#### *Контакты ионно-электростатической природы*

Образование фазовых контактов может идти несколькими путями. При плотном поджатии глинистых частиц с молекулярно гладкими базисными поверхностями и взаимном перекрытии частиц на значительной площади возможно формирование фазового контакта за счет ионно-электростатических связей (рис. 6.19). Как уже говорилось, при образовании таких связей в количестве  $> 2 \cdot 10^4$  переходный контакт приобретает водостойкость и преобразуется в фазовый контакт. Это происходит при уменьшении угла, под которым контактируют частицы. При взаимно параллельном расположении частиц связи могут возникать практически по всей площади контакта, что позволяет образоваться (при взаимодействии частиц микронного размера) до  $8 \cdot 10^5$  ионно-электростатических «мостиков». В результате возникает поликристаллический агрегат, прочность сцепления частиц которого составляет  $\sim 10^{-5}$  Н (рис. 6.20).



**Рис. 6.19.** Схема фазового контакта ионно-электростатической природы (а) и его увеличенный фрагмент (б): 1 – частица, 2 – связанная вода.

## Кристаллизационные контакты

Другая возможность формирования фазовых кристаллизационных контактов (в том числе контактов между неглинистыми песчано-пылеватыми частицами) – «холодная спайка» минералов за счет сил химической природы. Контакт, образованный первоначально как переходный, при дальнейшем росте давления переходит в более прочный фазовый контакт. Это наблюдается при расширении площади контакта, на котором происходит взаимное сцепление частиц за счет валентных сил. При возникновении валентных связей в количестве  $>3 \cdot 10^2$  контакт

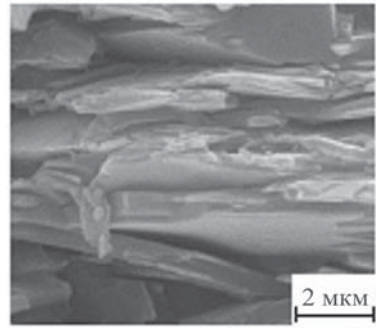


Рис. 6.20. РЭМ-фотография структуры с фазовыми контактами внутри поликристаллических глинистых агрегатов.

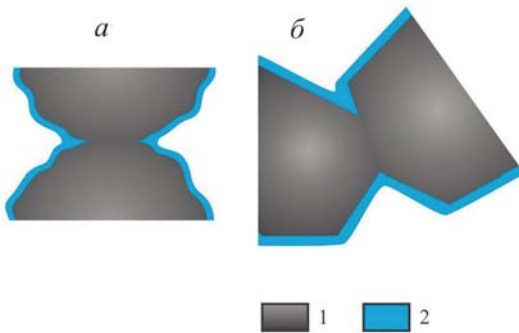


Рис. 6.21. Схема фазового кристаллизационного контакта между песчано-пылевыми зернами (а) и кристаллами (б).

теряет свою обратимость и становится фазовым. Такой контакт по своей природе подобен участку границы зерен в поликристаллическом веществе. Поэтому его часто называют *кристаллизационным* (рис. 6.21 и рис. 6.22).

Механизм формирования кристаллизационного контакта за счет поджатия взаимодействующих частиц трактуется по-разному. Считается, что образование химических связей происходит в результате совместной раскристаллизации, а энергия, необходимая для этого процесса, выделяется при деформировании твердых частиц (Гегузин, 1967). Наряду с этим существует энергетическая теория, согласно которой для образования фазового контакта необходима определенная энергетическая активация поверхностей, направленная на аморфизацию кристаллической структуры в зоне контакта.

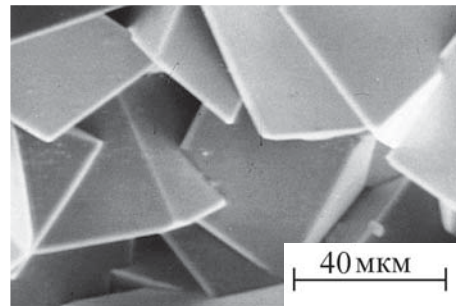


Рис. 6.22. РЭМ-фотография структуры с кристаллизационными контактами.

образование фазовых контактов между кристаллами возможно за счет «спекания». В основе «спекания» лежат процессы взаимной диффузии, чрезвычайно интенсифицирующиеся при повышении температуры.

Прочность индивидуального кристаллизационного контакта определяется прочностью валентной связи ( $\sim 10^{-9}$  Н). Фазовый контакт с минимальной расчетной прочностью ( $\sim 4 \cdot 10^{-7}$  Н) возникает при образовании около  $3 \cdot 10^2$  связей. Формирование максимального по прочности контакта определяется его площадью, зависящей от минерального состава (твердости минерала) и размера контактирующих зерен. Для частиц с диаметром в 1 мкм площадь контакта может достигать  $\sim 10^2$  нм<sup>2</sup> и более, а для кварцевых зерен диаметром 100 мкм  $\sim 10^4$  нм<sup>2</sup>. Определив количество образующихся валентных связей в первом и втором случаях с учетом их дефектности, можно получить значения прочности индивидуального контакта, равные соответственно  $10^{-6}$  Н и  $10^{-4}$  Н.

### Цементационные контакты

Один из наиболее распространенных процессов, приводящий к образованию фазовых контактов, – цементация (Полак, 1962). Как уже отмечалось в главе 5, развитие цементации связано с изменением геохимических условий в осадочной толще и выделением на контактах зерен и частиц новой фазы в виде гидроксидов кремния, кальция, железа, алюминия и других неорганических и органических соединений (рис. 6.23).

Как показывают исследования Т.Ю.Любимовой (1966), Н.Б.Урьева и Н.В.Михайлова (1966), образование новой фазы в контактной зоне идет с большей скоростью, чем в объеме. Это явление объясняется организующим влиянием минералов и избытком поверхностной энергии в зоне контакта. Следовательно, цементация минеральных частиц происходит в первую очередь по их контактам с образованием жесткой пористой структуры. Вместе с тем специфические условия образования новой фазы на контактах приводят к появлению там дополнительных напряжений. Поэтому контакты срастания, как правило, имеют избыточную энергию, а, следовательно, и повышенную растворимость по сравнению со сформированными в объеме ненапряженными кристаллами (Ребиндер, 1968).

Величина прочности цементационного контакта ( $P'_c$ ) зависит от его площади и механизма разрушения. При разрушении контакта по цементу (рис. 6.24, линия А-А') его прочность оценивается по формуле:

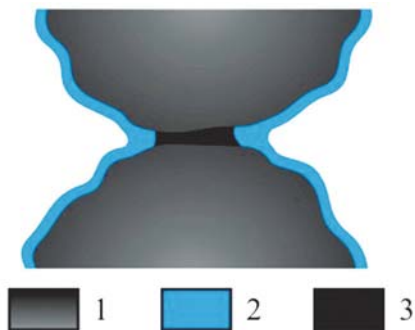
$$P'_c = \sigma_c \pi a^2, \quad (6.18)$$

где  $\sigma_c$  – прочность на разрыв вещества цемента.

При разрушении контакта по одному из зерен (рис. 6.24, линия Б-Б') величина  $P'_c$  находится из выражения:

$$P'_c = \sigma_m \pi (a')^2, \quad (6.19)$$

где  $\sigma_m$  – прочность на разрыв минерала, из которого состоит зерно.



**Рис. 6.23.** Схема фазового цементационного контакта между песчано-пылеватыми зернами: 1 – частица, 2 – связанная вода, 3 – цементационная фаза.



В случае, когда разрушение контакта идет по границе минерал-цемент (рис. 6.24, линия В-В'), выражение для  $P'_c$  принимает следующий вид:

$$P'_c = \sigma_{mc} \frac{\sin \varphi}{\varphi} 2\pi r^2 (1 - \cos \varphi), \quad (6.20)$$

где  $\sigma_{mc}$  – прочность граничной зоны минерал-цемент.

За минимальный по прочности можно принять такой цементационный контакт, который образован  $10^2 \div 10^3$  валентными связями, расположенными в плоскости разрушения. Площадь такого контакта составляет  $S_c \approx (10^2 \div 10^3) \cdot b^2 \approx 10 \div 10^2 \text{ nm}^2$ , где  $b$  – характерное межатомное расстояние в веществе – цементе. При меньшем количестве валентных связей в плоскости разрушения образующийся контакт является метастабильным и при гидратации системы может разрушаться под действием расклинивающего давления жидкости.

Зная площадь контакта ( $S_c$ ) и прочность на разрыв вещества – цемента ( $\sigma_c$ ), можно оценить прочность индивидуального цементационного контакта.

Если принять, что для небольших по площади контактов  $\sigma_c$  имеет значение, близкое к теоретической прочности твердых тел, т.е. равное  $10^9 \text{ Н/м}^2$ , то  $P'_c \approx \sigma_c \cdot S_c \approx 10^9 \cdot 10^{-16} \approx 10^{-7} \text{ Н}$ .

При увеличении  $r$  (см. рис. 6.24) площадь контакта возрастает и достигает максимального значения при  $a \rightarrow r$ .

Учитывая, что с увеличением площади контакта возрастает дефектность образующегося цемента, прочность последнего на разрыв принимается равной  $10^6 \text{ Н/м}^2$ . Исходя из этого, максимальная прочность цементационного контакта, разрушающегося по линии А-А' (см. рис. 6.24) для систем, состоящих из сферических частиц с диаметром 1 и 100 мкм, соответственно составит  $\sim 10^{-6}$  и  $10^{-2} \text{ Н}$ .

Как следует из приведенных выше данных, прочность индивидуальных кристаллизационных и цементационных контактов имеет один и тот же порядок. Поэтому при дальнейших расчетах можно использовать среднюю прочность фазовых контактов, не разделяя ее на прочность, обусловленную цементационными и кристаллизационными разновидностями контактов.

Расчеты показывают, что дисперсные системы с пористостью 5–15%, имеющие фазовые контакты и средний размер структурных элементов в пределах 2–3 мкм, обладают прочностью на разрыв, достигающей 4–6 МПа, что отвечает средней прочности плотных сильно литифицированных и сцементированных глинистых пород.

#### 6.4.2. Свойства глинистых пород с фазовыми контактами

Глинистые породы с фазовыми контактами в обычных условиях деформируются упруго почти во всем диапазоне нагрузок (рис. 6.25). Однако в усло-

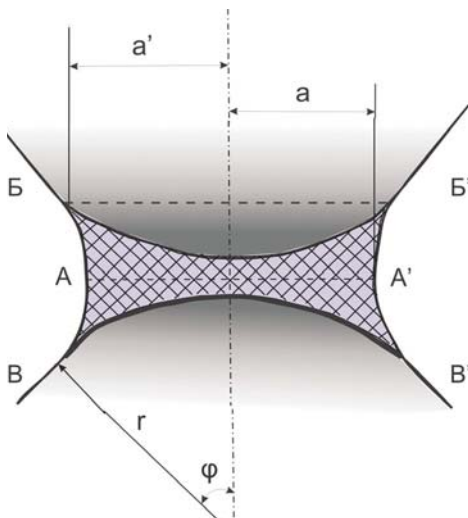
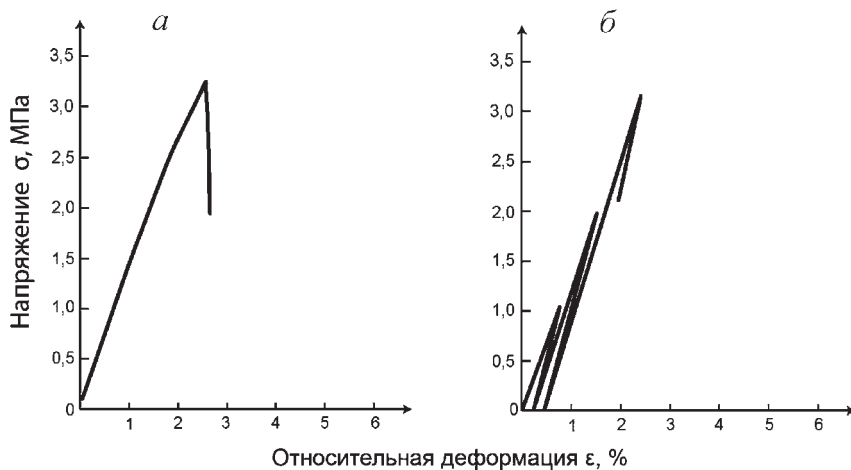


Рис. 6.24. Схема расчета прочности цементационного контакта.



**Рис. 6.25.** Деформационный график глинистой структуры с фазовыми контактами при одноосном сжатии: *а* – сжатие до хрупкого разрушения, *б* – в режиме нагрузка – разгрузка.

виях повышенной температуры и длительного действия напряжений, измеряемого геологическим масштабом времени, они могут проявлять пластические деформации, деформируясь с очень высокой вязкостью равной  $10^{15}$ – $10^{18}$  Па·с. С повышением дисперсности и температуры пород вероятность такого механизма деформирования возрастает.

Влияние температуры на характер деформирования проявляется, прежде всего в том, что при ее увеличении идет снижение локальных концентраций напряжений за счет вязкопластического смещения структурных элементов, что уменьшает вероятность образования микротрещин и их роста в ходе деформирования.

Пластическое деформирование сцементированных пород следует рассматривать не только как механический, но и как физико-химический процесс. Большое влияние на его развитие оказывает адсорбционное понижение прочности твердых тел, известное в литературе как *эффект Ребиндера* (Перцев, Сумм, 1966). Наиболее сильное проявление этого эффекта наблюдается при взаимодействии жидкой фазы с твердым телом в присутствии механических напряжений. В основе эффекта лежит явление понижения удельной свободной поверхностной энергии твердых тел в результате адсорбции жидкой фазы, приводящее к облегчению пластического деформирования этого тела (адсорбционное пластифицирование).

## 6.5. Расчетные и экспериментальные методы определения количества и прочности контактов

Согласно представлениям физико-химической механики, структурно-механические параметры глинистых пород зависят в основном не от механических свойств материала самих частиц, а от силы сцепления между твердыми структурными элементами и количества контактов в сечении разрушения. Таким образом, прочность дисперсной структуры на разрыв ( $P_c$ ) при одновременном

разрушении контактов пропорциональна средней силе сцепления между частицами ( $P_j$ ) и числу разрушенных контактов в единице площади поверхности разрушения ( $\chi$ ) и описывается формулой (6.1) (Ребиндер, Щукин, Марголис, 1964; Ребиндер, 1966). Соотношение  $P_c = P_j \chi$  устанавливает связь между классическими представлениями о прочности дисперсной системы и ее микроструктурными особенностями.

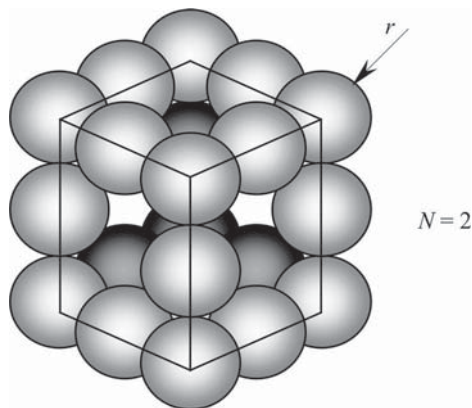
### 6.5.1. Расчет количества контактов

Анализ зависимости 6.1 показывает, что значения макроскопического параметра прочности породы определяются ее микроскопическими параметрами (силой сцепления в контакте и количеством контактов в единице площади поверхности разрушения), которые в свою очередь зависят от микроморфометрических особенностей структуры. Чем точнее будут определены эти параметры и чем ближе расчетная схема отражает реальную структуру дисперсной системы (в нашем случае это реальная микроструктура той или иной глинистой породы), тем достовернее будут сделаны прогнозные оценки поведения всей системы под действием различных физико-химических факторов.

Для оценки количества контактов в плоскости разрушения в настоящее время разработано несколько расчетных схем – моделей дисперсного пористого тела. Число контактов в этих моделях определяется размером и формой частиц, способом их укладки и тесно связано с пористостью. Чем меньше размер частиц и плотнее их упаковка, тем больше контактов в единице объема и тем выше прочность системы.

Наиболее простая – *глобулярная модель*, предложенная П.А.Ребиндером, Е.Д.Щукиным и Л.Я.Марголисом (1964) для структур, сложенных частицами сферической формы и имеющих пористость более 48%. Позднее эта модель была распространена на структуры с пористостью в интервале от 48 до 26% (Амелина, Щукин, 1970). Для построения глобулярной модели используются прямолинейные цепочки, состоящие из касающихся шаров одинакового диаметра (рис. 6.26). Цепочки расположены по трем взаимно перпендикулярным направлениям и, пересекаясь, образуют узлы структуры. Способ упаковки характеризуется структурным параметром  $N$  – средним числом частиц от узла до узла. Если  $N = 1$ , то получается структура с простой кубической упаковкой, при дробном значении  $N$  система характеризуется неправильным чередованием узлов. В такой модели пористость  $n$  однозначно связана с параметром  $N$ . Эта зависимость обычно выражается графически (рис. 6.27) в виде функции (Амелина, Щукин, 1970):

$$1/N^2 = f(n). \quad (6.21)$$



**Рис. 6.26.** Схема глобулярной модели дисперсной пористой структуры:  $N$  – среднее число частиц от узла до узла, определяемое пористостью структуры;  $r$  – средний радиус частиц.

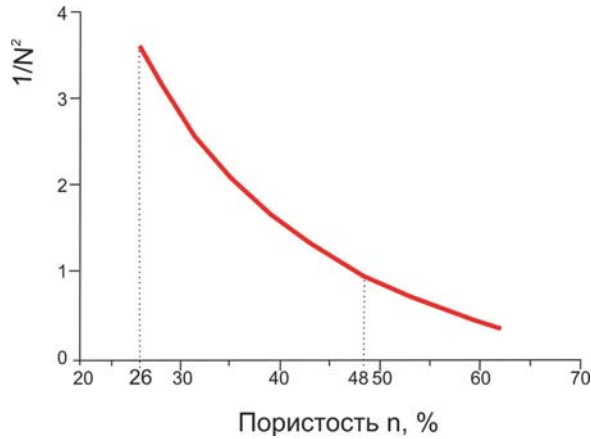


Рис. 6.27. Зависимость параметра  $1/N^2$  от пористости структуры.

Число контактов на единицу поверхности разрушения связано с параметром  $N$  и средним радиусом структурного элемента  $r$  следующей зависимостью (Ребиндер, Щукин, Марголис, 1964; Щукин, 1965; Амелина, Щукин, 1970):

$$\chi = \frac{1}{4r^2 N^2}. \quad (6.22)$$

В.Г.Бабак (1974) предложил другую формулу для нахождения числа контактов в глобулярной модели:

$$\chi = \frac{3}{2\pi} \frac{z(1-n)}{(2r)^2}, \quad (6.23)$$

где  $z$  – координационное число, характеризующееся средним числом контактов каждого структурного элемента с соседними,  $n$  – пористость,  $r$  – средний радиус структурного элемента.

Координационное число не зависит от размера структурных элементов в глобулярной модели и определяется исключительно ее пористостью. Для нахождения  $z$  имеется ряд простых выражений, полученных разными авторами. Так, В.Филд (Field, 1963) предложил использовать следующую зависимость:

$$z = \frac{12}{1+e}, \quad (6.24)$$

где  $e$  – коэффициент пористости.

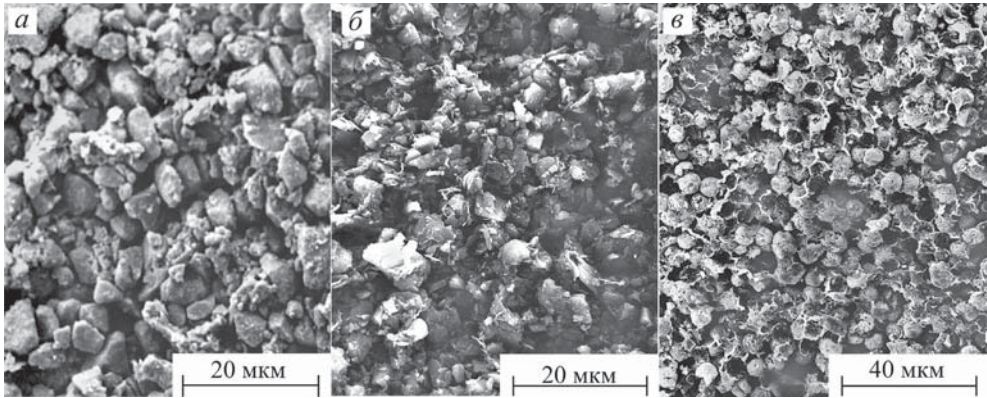
В.Грей (Gray, 1968) получил ряд других зависимостей:

$$z = 3.1/n, \quad (6.25)$$

$$z = 2 \exp(2.4n). \quad (6.26)$$

Пористость в формулах 6.25 и 6.26 выражается в долях единицы.

Глобулярная модель может использоваться для песков, песчаников, алевролитов и некоторых тонкодисперсных пород, структурные элементы которых (частицы, микроагрегаты) имеют близкую к сферической форму. Так, например, ее применение возможно для расчета количества контактов в некоторых супесях и суглинках, сложенных песчаными зернами и округлыми песчано-глинистыми агрегатами (рис. 6.28, а, б), а также в трепелах, опоках и опоквидных глинах, образованных глобулами кремнезема (рис. 6.28, в).

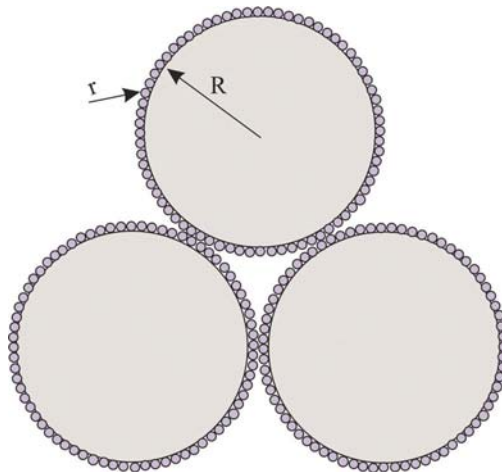


**Рис. 6.28.** Микроструктуры глинистых пород, описываемые глобулярной моделью: а – лессовидный суглинок; б – легкий морской суглинок; в – опоковидная глина.

Расчеты показали, что количество контактов в опоках в зависимости от их пористости составляет  $10^5 \div 10^7 \text{ см}^{-2}$ , а в лессовидных суглинках  $1.2 \cdot 10^6 \div 6.2 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$ .

Основной недостаток глобулярной модели – она не учитывает полидисперсность и анизотропию формы структурных элементов, слагающих глины. Для его устранения В.Н.Соколовым (1991) была предложена *бидисперсная глобулярная модель*, с помощью которой можно оценить количество контактов в системе, сложенной крупными (с радиусом  $R$ ) и мелкими (с радиусом  $r$ ) частицами (рис. 6.29).

Согласно этой модели общее число контактов равно произведению числа контактов между крупными частицами ( $\chi_R$ ) и между мелкими частицами ( $\chi_r$ ), находящимися в пределах контактной площадки крупных частиц. Величины  $\chi_R$  и  $\chi_r$  находятся соответственно из следующих выражений:



**Рис. 6.29.** Схема бидисперсной модели дисперсной пористой структуры, где  $R$  – средний радиус больших частиц,  $r$  – средний радиус малых частиц.



$$\chi_R = \frac{3z(1-n)}{8\pi R^2}, \quad (6.27)$$

$$\chi_r = \frac{\rho_R \varphi_r R^2}{2\rho_r \varphi_R r^2}, \quad (6.28)$$

где  $\rho_R$ ,  $\rho_r$ ,  $\varphi_R$ ,  $\varphi_r$ ,  $R$  и  $r$  – соответственно плотность, содержание и средний эквивалентный радиус крупных и мелких частиц;  $z$  – координационное число,  $n$  – пористость.

Общее число контактов в бидисперсной системе:

$$\chi = \chi_R \chi_r = \frac{3z(1-n)\rho_R \varphi_r}{16\pi r^2 \rho_r \varphi_R}. \quad (6.29)$$

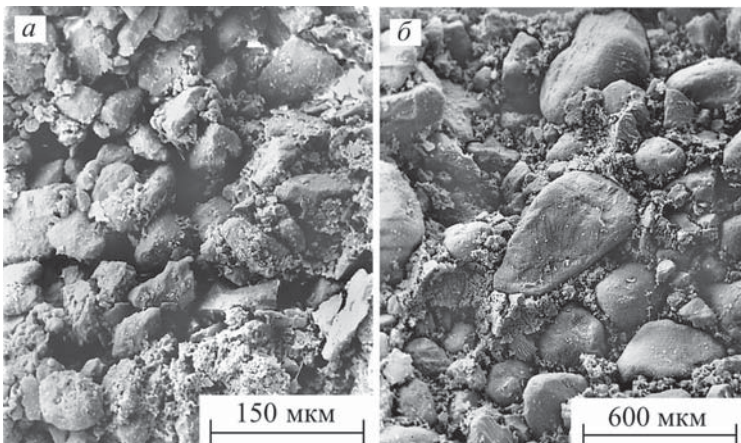
Расчеты, проведенные по формуле (6.29) для суглинков (рис. 6.30), показывают, что для этих образцов при пористости 40 % значение  $\chi$  может изменяться от  $1.2 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$  до  $1 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$  в зависимости от соотношения  $\varphi_R$  и  $\varphi_r$ .

Для описания глинистых пород, сложенных анизометричными частицами плоской формы, предложена модель *перекашивающегося карточного домика* (Соколов, 1985, 1991). В основу модели положены представления о карточном домике, стенками которого являются тонкие диски, имитирующие пластинчатые глинистые частицы или листообразные микроагрегаты, контактирующие между собой (рис. 6.31).

Для оценки степени уплотненности пород в предложенной модели используется параметр  $\theta$  – среднее значение угла между частицами. Пористость связана с величиной  $\theta$  следующей зависимостью:

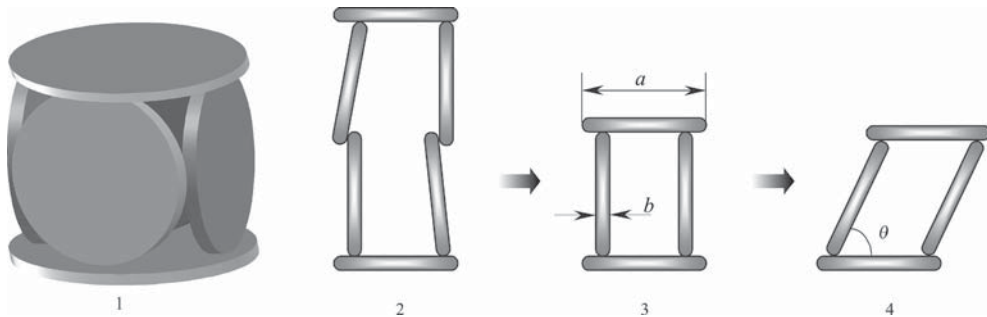
$$n = 1 - \frac{K \cdot b/a}{\text{Sin}\theta + (K \cdot b/a)}, \quad (6.30)$$

где  $K$  – коэффициент (для дисков  $K=3\pi/4$ ),  $a$  и  $b$  – средние значения диаметров и толщин дисков соответственно.



**Рис. 6.30.** Микроструктуры глинистых пород, описываемые бидисперсной моделью: *a* – средний морской суглинок; *b* – легкий морской суглинок.





**Рис. 6.31.** Схема модели «перекашивающегося карточного домика»: 1 – общий вид; 2, 3, 4 – различные стадии трансформации структуры при уплотнении, где  $a$  – длина частицы,  $b$  – толщина частицы,  $\theta$  – угол наклона частицы.

На основе этой модели можно оценить число контактов в единице поверхности разрушения ( $\chi^\theta$ ) в зависимости от среднего угла между глинистыми частицами):

$$\chi^\theta = \chi^{90} / \text{Sin}\theta . \quad (6.31)$$

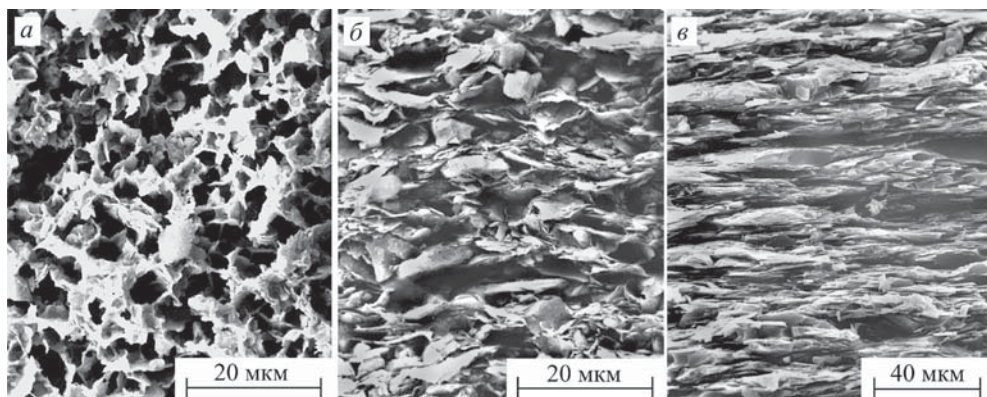
Число контактов  $\chi^{90}$ , когда частицы, формирующие ячейку, взаимно перпендикулярны ( $\theta = 90^\circ$ ), определяется как  $\chi^{90} = 2/a^2$ , где  $a$  – длина частицы.

Учитывая изложенное, формула 6.31 может быть записана в виде:

$$\chi^\theta = 2/(\text{Sin}\theta \cdot a^2). \quad (6.32)$$

Параметры  $a$  и  $\theta$  могут быть оценены на основе количественного анализа изображения микроструктуры глинистой породы, полученного под растровым электронным микроскопом.

Расчеты по формуле 6.32 показали, что для современного ила Каспийского моря (рис. 6.32, *а*) величина  $\chi^\theta$  составляет  $6.9 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$ ; а для морской хвалынской глины, отобранной в районе г. Волгограда (рис. 6.32, *б*) и имеющей примерно ту же дисперсность, но более высокую степень ориентации структурных элементов,



**Рис. 6.32.** Микроструктуры глинистых пород, описываемые моделью «перекашивающегося карточного домика»: *а* – ил Каспийского моря; *б* – морская хвалынская глина; *в* – глинистый сланец.

величина  $\chi^\theta$  равна  $3.9 \cdot 10^8 \text{ см}^2$ . Для глинистого сланца (рис. 6.32, в)  $\chi^\theta$  возрастает до  $4.4 \cdot 10^8 \text{ см}^2$ . Число  $\chi^\theta$  в сланце оказалось немного больше, чем в хвалынской глине, из-за того, что, несмотря на минимальное значение угла  $\theta$ , для них характерно увеличение размера микроагрегатов (параметра  $a$  в формуле 6.32).

### 6.5.2. Экспериментальное определение прочности индивидуальных контактов

#### Расчетный метод

Прочность индивидуального контакта – важнейшая характеристика структуры глинистых пород. Для ее оценки часто используют метод, основанный на применении уравнения 6.1, описывающего взаимосвязь между прочностью структуры на разрыв  $P_c$ , количеством контактов на единицу площади поверхности разрушения  $\chi$  и средней прочностью индивидуальных контактов  $P_i$ . Принимая, что при испытании на разрыв все контакты разрушаются одновременно, из уравнения 6.1 можно получить среднюю прочность единичного контакта:

$$P_i = P_c / \chi. \quad (6.33)$$

Согласно расчетам, выполненным В.Н.Соколовым для глин различной степени литификации (Осипов, Соколов, Румянцева, 1989), значение  $P_i$  варьирует в значительных пределах. Так, например, для современных илов величина прочности индивидуальных контактов составила  $\sim 10^{-10} \div 10^{-8} \text{ Н}$ , что соответствует дальним и ближним коагуляционным контактам. Для слабо литифицированных ленточных глин значения  $P_i$  имеют величины  $\sim 10^{-8} \div 10^{-7} \text{ Н}$ , что характерно для ближних коагуляционных и переходных контактов. Для аргиллитов были получены значения  $\sim 6 \cdot 10^{-7} \text{ Н}$ , свидетельствующие о преобладании фазовых контактов.

#### Экспериментальные методы

Прямые измерения прочности индивидуальных контактов – сложная экспериментальная задача, для решения которой требуется проведение прецизионных по своей точности опытов.

**Коагуляционные контакты.** Первым экспериментом по прямому измерению сил сцепления между твердыми телами стали опыты Б.В.Дерягина и И.И.Абрикосовой (1951), выполненные с помощью микровесов с отрицательной обратной связью. В ходе этих опытов была впервые измерена величина молекулярного взаимодействия между кварцевой пластиной и линзой, получена зависимость энергии (силы) молекулярного взаимодействия от расстояния, рассчитана константа Гамакера  $A$ , составляющая для кварца  $\sim 5 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}$ . Анализ результатов этих экспериментов показал, что сила молекулярного притяжения между макротелами (кварцевой пластиной площадью  $3 \times 7 \text{ мм}^2$  и кварцевой сферической линзой с  $R=26 \text{ см}$ ) на расстояниях около  $100 \text{ нм}$  может достигать  $10^{-8} \text{ Н}$ .

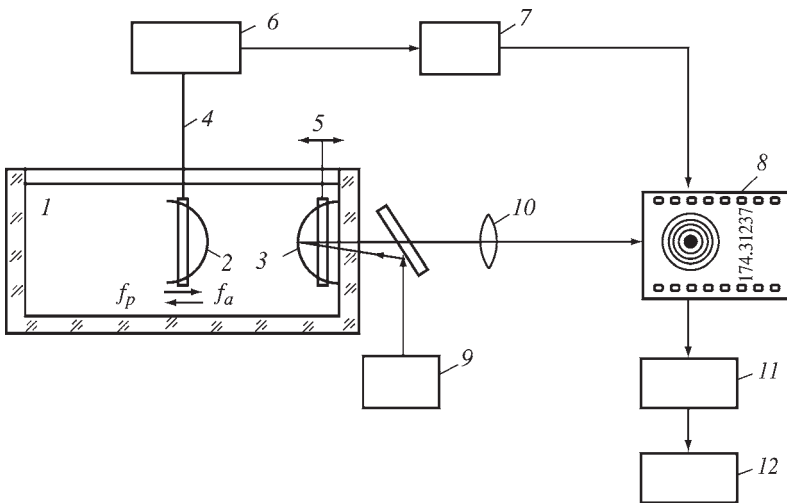
Последующее развитие и совершенствование теоретической и экспериментальной базы привели к созданию более чувствительной аппаратуры, позволившей уточнить зависимость энергии взаимодействия пластин слюды от расстояния между ними и оценить влияние различных физико-химических факторов на это взаимодействие. Так Я.Израелашвили и Л.Адамс (Israelachvili, Adams, 1978) разработали установку, в которой сближение образцов осуществлялось

с помощью пьезоэлектрического датчика перемещения, а сила контактного взаимодействия между образцами определялась по прогибу плоской пружины (динамометра) с точностью до  $10^{-7}$  Н. Ширина зазора между поверхностями пластин слюды измерялась методом многократной интерференции пучка света с точностью 0.1–0.2 нм.

С помощью описанной установки Р.Пашлей и Я.Израелашвили (Pashley, Israelachvili, 1981) получили новые данные о зависимости энергии взаимодействия пластин слюды от концентрации и типа электролита. В частности они установили, что на расстояниях более 5 нм экспериментальные результаты согласуются с теорией ДЛФО. В то же время на более близких расстояниях при высоких концентрациях электролита KCl ( $C \geq 10^{-2}$  моль/л) наблюдались силы отталкивания, проявление которых связывалось с процессами гидратации катионов калия, адсорбированных на поверхности слюды.

В дальнейшем В.Г.Бабаку, В.Н.Соколову, Е.В.Свешниковой и В.И.Осипову (1984) удалось повысить точность измерения силы между взаимодействующими частицами. Разработанная ими установка (рис. 6.33) позволяла измерять силы поджима  $f_p$  и сцепления  $f_a$  между двумя скрещенными цилиндрическими поверхностями согнутых пластин слюды в растворах электролитов, а также моделировать взаимодействие базис–скол между скрещенными пластинами слюды, контактирующими по типу ребро пластины – цилиндрическая поверхность.

Точность измерения зазора между частицами с помощью этой установки составила 2 нм, а точность определения сил контактного взаимодействия при  $f_a = 10^{-7}$  Н достигла  $5 \cdot 10^{-9}$  Н, которая обеспечивалась тщательной юстировкой системы и защитой установки от вибрационных воздействий. Для этого уста-

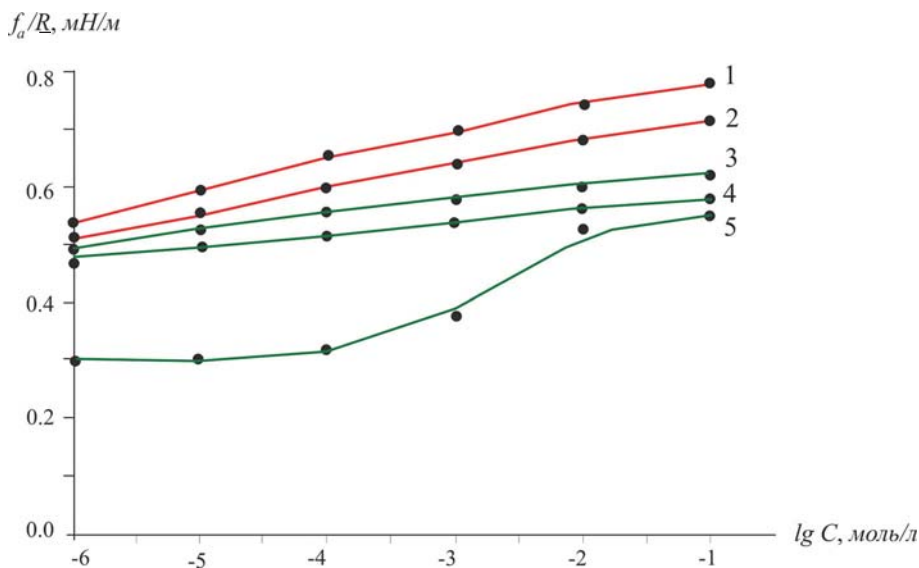


**Рис. 6.33.** Схема установки для исследования контактных взаимодействий между минеральными частицами в различных средах: 1 – кварцевая кювета; 2 – подвижный образец; 3 – неподвижный образец; 4 – динамометр; 5 – держатель образца; 6 – магнитноэлектрическая система; 7 – микроамперметр; 8 – кинолента; 9 – гелий-неоновый лазер; 10 – микроскоп; 11 – анализатор изображений; 12 – ЭВМ.

новка монтировалась на бетонной плите массой 3.5 т, расположенной на изолированном фундаменте.

Экспериментальные исследования позволили В.Н.Соколову (1985) оценить величину суммарного эффекта действия молекулярных и ионно-электростатических сил между минеральными частицами слюды (мусковита), а также рассчитать соотношение между электростатическим взаимодействием и суммарным молекулярным и ионно-электростатическим взаимодействиями, составляющее 0.48.

На рис. 6.34 представлены результаты прямых экспериментальных исследований сил сцепления между пластинами слюды, взаимодействующими по схемам скрещенных цилиндров и ребро – поверхность цилиндра в растворах электролитов с различными рН и концентрациями солей. Эксперименты показали, что при усилиях поджима, соответствующих приведенным силам контактного давления ( $f_p/\bar{R}$ ) между реальными глинистыми частицами в диапазоне  $10^{-1}$ – $10^2$  мН/м, приведенная сила сцепления  $f_a/\bar{R}$  практически остается постоянной. Это свидетельствует о том, что взаимодействие между поверхностями слюды происходит при их сближении до ближнего потенциального минимума. С ростом концентрации КСl в растворе электролита приведенная сила сцепления в контакте увеличивается, что видно по ходу кривых 1 и 2 при фиксированной силе поджима  $f_p/\bar{R} = 10$  мН/м. Отмеченная зависимость находится в согласии с выводами теории ДЛФО о влиянии электролита на глубину ближнего потенциального минимума. Изменение рН электролита слабо влияет на силу сцепления скрещенных цилиндрических поверхностей слюды (кривые 1 и 2), так как в данном случае не происходит существенных перемен в структуре взаимодействующих одноименно заряженных двойных электрических слоев на базисных поверхностях слюды.



**Рис. 6.34.** Зависимость приведенной силы сцепления  $f_a/\bar{R}$  между пластинами слюды (мусковита) от концентрации КСl в электролите ( $C$ ) при фиксированной приведенной силе поджима  $f_p/\bar{R} = 10$  мН/м: 1, 2 – взаимодействие скрещенных цилиндрических поверхностей слюды при рН = 3 и 12 соответственно; 3–5 – взаимодействие торец – цилиндрическая поверхность слюды при рН соответственно 3, 6 и 12.

Более интенсивное влияние физико-химических факторов проявляется при изучении сил сцепления между пластинами слюды, взаимодействующих по типу ребро – поверхность цилиндра (кривые 3–5). При низких значениях рН (вплоть до 6), вид кривых 3 и 4 аналогичен кривой 1 для скрещенных цилиндров. Однако в щелочных условиях (рН = 12) при небольших концентрациях КСl наблюдается резкое снижение приведенной силы сцепления, значение которой возрастает по мере увеличения концентрации электролита до 1 моль/л (кривая 5).

Уменьшение приведенной силы сцепления при низких значениях концентрации электролита в щелочной среде объясняется тем, что торцы пластин при этих условиях меняют положительный заряд на отрицательный. При этом возникают дополнительные ионно-электростатические силы отталкивания одноименно заряженных ДЭС между торцевой и плоскими частями пластин слюды, снижающие в целом силу сцепления. В нейтральной и кислой средах торцевая часть пластины слюды заряжена положительно и возникающие электростатическое притяжение между положительным торцом и отрицательной базальной плоскостью пластины слюды повышает силу сцепления. Добавление соли в щелочной электролит приводит к подавлению ионно-электростатических сил отталкивания и сжатию диффузного слоя, что вызывает увеличение молекулярного притяжения и силы сцепления в целом.

В настоящее время для определения сил сцепления в коагуляционных контактах между минеральными частицами стали широко использовать атомный силовой микроскоп (АСМ), позволяющий получать трехмерную компьютерную модель микрорельефа исследуемой поверхности и оценивать силу взаимодействия между зондом и поверхностью образца.

Принцип работы АСМ подробно описан в работах (Butt, 1994; Ducker, Xu, Israelachvili, 1994; Preuss, Butt, 1998; Preuss, 1999). Он заключается в прецизионном измерении силы притяжения между острием, закрепленным на кантилере (чувствительной консоли) АСМ и поверхностью исследуемого образца. Движение кантилевера осуществляется с помощью пьезоэлемента. Точность измерения зазора между острием и поверхностью образца составляет 0.1–10 нм, а чувствительность при измерении силы лежит в пико-ньютонном диапазоне ( $\sim 10^{-12} \div 10^{-14}$  Н) (Tyrrell, Attard, 2001).

Необходимо отметить, что измерения можно проводить не только в вакууме, но и на воздухе, в атмосфере любого газа и даже в жидкости. Это очень важно при изучении глинистых грунтов с коагуляционными структурами.

Использование метода АСМ позволило оценить силы взаимодействия между гидрофобными поверхностями стекла и кварцевой микросферой, закрепленной на острие кантилевера (Parker, Claesson, Attard, 1994; Carambassis et al., 1998; Mahnke et al., 1999), и рассчитать суммарную кривую взаимодействия между гидрофобными частицами в водной среде (Tyrrell, Attard, 2001).

**Переходные и фазовые контакты.** Для измерения сил, действующих на переходных (точечных) и фазовых контактах, была разработана специальная установка, позволяющая измерять сцепление в контактах между двумя твердыми частицами при различных усилиях их поджима (Амелина, Щукин, 1970). В качестве нагружающего элемента и измерителя силы в установке использовалась высокочувствительная магнито-электрическая система гальванометра (рис. 6.35). Сила измерялась с точностью  $10^{-8}$  Н. При проведении эксперимента



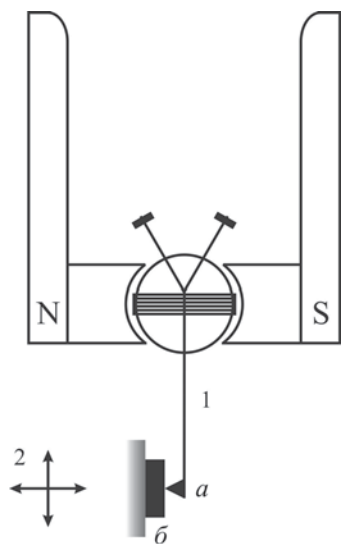
две частицы, одна из которых (*a*) жестко закреплена на стрелке гальванометра (1), а другая (*б*) на манипуляторе (2), сближаются до соприкосновения. Момент контакта фиксировался с помощью длиннофокусного микроскопа. Усилие поджима и отрыва частиц создавалось при пропускании тока через рамку гальванометра в одном направлении и в другом. Измеряемая сила соответствовала прочности контакта на разрыв, т.е. отражала суммарное действие структурных связей в контакте. Устройство позволяло проводить измерения на воздухе и в жидких средах при температуре от комнатной до 200 °С.

Экспериментальные исследования, проведенные Р.К.Юсуповым (1973) с помощью указанной установки, показали, что при усилиях поджима ( $f_p > 5 \cdot 10^{-5}$  Н) у микрокристаллов различного минерального состава (нафталин, хлорид натрия, тальк, вермикулит) начинается пластическая деформация в местах контакта, что приводит к образованию вначале переходных ( $P_f \approx 10^{-7}$  Н), а затем фазовых ( $P_f > 10^{-7}$  Н) контактов. Присутствие на контактах поверхностно-активных веществ оказывает стабилизирующее действие и может понизить прочность контакта на несколько порядков.

В.П.Ваганов (1975) экспериментально исследовал и описал другой механизм формирования фазовых контактов – за счет образования в определенных физико-химических условиях точечной цементации – первичного мостика, соединяющего минеральные частицы. Прямые измерения, проведенные с помощью рассмотренной выше магнито-электрической системы, показали, что между кристалликами двуводного гипса в перенасыщенных растворах сульфата кальция формируются фазовые цементационные контакты с  $P_f \geq 10^{-6}$  Н.

Особую трудность при проведении экспериментов по прямому измерению сил сцепления в контактах представляет точная фиксация момента со-

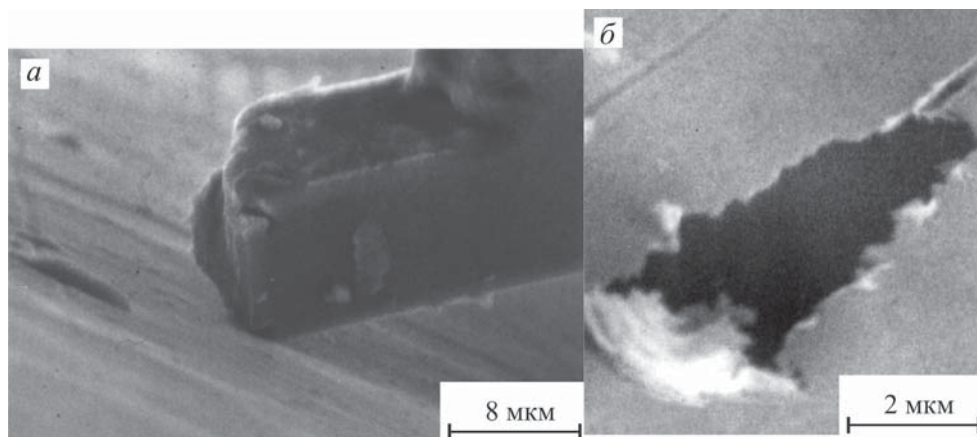
прикосновения частиц и определение площади контакта после его разрушения. В.Г.Бабак, С.П.Козуб, В.Н.Соколов, В.И.Осипов (1977); В.Н.Соколов (1985) разработали специальное устройство, позволяющее исследовать контактные взаимодействия непосредственно в камере образцов растрового электронного микроскопа (РЭМ). При определении силы сцепления между частицами или микрокристаллами один образец размещался на стандартном гониометрическом устройстве РЭМ, а второй закреплялся на держателе, жестко связанном с магнитоэлектрической системой, собственная жесткость которой составляла  $9 \cdot 10^{-3}$  Н/м. Плавное сближение образцов, их взаимный поджим и последующий отрыв осуществлялись за счет пропускания тока через рамку системы. Точность измерения механических усилий в области контакта образцов составляла  $5 \cdot 10^{-9}$  Н, а диапазон измеряемых сил –  $10^{-3}$ – $10^{-8}$  Н.



**Рис. 6.35.** Схема устройства для измерения силы сцепления в контактах между твердыми частицами.

На рис. 6.36, *a* приведена фотография момента контакта (при этом фиксировалось усиление поджима) микрокристалла NaCl с поверхностью





**Рис. 6.36.** РЭМ-фотографии: *а* – момент контакта между микрокристаллами NaCl и поверхностью слюды; *б* – след от контакта на поверхности слюды.

слюды, напыленной золотом, а на рис. 6.36, *б* – след на поверхности слюды после разрушения контакта.

## 6.6. Классификация глинистых пород и их структур по преобладающему типу контактов

В настоящее время известен ряд классификаций глинистых пород по их генезису, дисперсности, минеральному составу, консистенции, числу пластичности, степени уплотнения и т.д. Частично эти классификации рассмотрены в первой главе (раздел 1.6). Большинство из них основано на оценке состава или состояния пород и не отражает специфики их поведения под нагрузками.

Изучение прочности и деформационного поведения глинистых образований, начиная с илов и кончая сцементированными глинами и аргиллитами, с позиции современных представлений физико-химической механики, позволяет по-новому подойти к классификации глин. В основу такой классификации берется преобладающий тип контактов (Осипов, 1976; Осипов, Соколов, 1985). Основные критерии такого подхода: во-первых, существование очевидной зависимости механических свойств глинистых пород от характера структурных связей и преобладающего типа контактов, а во-вторых, контактные взаимодействия являются чутким индикатором условий образования глин и всей последующей истории их преобразования в процессе литогенеза и эпигенеза. Иными словами, контактные взаимодействия несут историко-генетическую и историко-стрессовую информацию, отражающую современное состояние и свойства глинистых пород.

Исходя из типа контактных взаимодействий все глинистые образования, встречающиеся в земной коре, можно подразделить на шесть структурно-механических групп (табл. 6.2). Выделенные структурно-механические группы в физико-химической механике часто ассоциируются с названиями энергетических типов структур (Осипов, 1985; Осипов, Соколов, 1985). Так, для образований групп А и Б используется понятие *коагуляционной структуры*. Глины группы В, по аналогии с преобладающим типом контактов, относятся к *пере-*

*ходной структуре.* Структура глинистых пород группы Г, обладающих фазовыми контактами, называется *кристаллизационно-цементационной*. Группы Д и Е, содержащие не менее двух преобладающих типов контактов, объединены в единую структуру *смешанного типа*.

Первые четыре структурно-механические группы по характеру контактных взаимодействий относятся к *гомогенным структурам*, сформированным одним определенным типом контактов: дальними или ближними коагуляционными, переходными и кристаллизационными (цементационными).

Условия возникновения контактных взаимодействий настолько разнообразны, что наряду с формированием гомогенных структур в породе может одновременно образовываться не один, а два и даже несколько типов контактов. В этом случае возникают структуры *гетерогенного* или *смешанного типа*, поведение которых особенно сложно и зависит от количества и особенностей присутствующих в ней типов контактов. Чаще всего встречаются смешанные структуры когуляционно-кристаллизационного (цементационного) и переходного-кристаллизационного (цементационного) типов. Две последние структурно-механические группы пород (Д и Е) относятся к этим структурам.

Прочностные характеристики смешанных структур являются промежуточными по отношению к показателям структур, образованных однородными по природе контактами. Они характеризуются сложным типом деформирования и обладают ярко выраженными реологическими свойствами, что связано с энергетической неоднородностью контактов в таких структурах. Неоднородность контактов может проявляться даже в пределах одной контактной площадки, что обусловлено неровностью ее поверхности. При уплотнении, например, коагуляционной структуры с неровными контактными поверхностями формируются различные по своей природе контакты: на выпуклых участках поверхности гидратные адсорбционные пленки могут продавливаться (разрываться) с образованием переходного или даже фазового контакта, в то время как в ее углублениях сохраняются коагуляционные контакты (рис. 6.37). В результате образуется структура, относящаяся по своим структурно-механическим свойствам к смешанному типу.

Выделение структурно-механических групп проводится на основе характерных классификационных показателей для каждой группы (см. табл. 6.2), к их числу относятся:

- характер деформирования при одноосном сжатии или пенетрации конусом,
- прочность на одноосное раздавливание или пластическая прочность,
- поведение породы при взаимодействии с водой – ее набухание в нарушенном и ненарушенном сложении.

Все показатели структурно-чувствительные, т.е. зависят в основном от преобладающего типа контактов в породе. В то же время их определение не представляет больших трудностей и может осуществляться как в полевых, так и лабораторных условиях.

В заключительных четырех графах классификации даются обобщенные показатели прочностных и деформационных свойств глинистых пород для каждой структурно-механической группы. В качестве таких показателей взяты: а) модуль упругости ( $E$ ) и модуль общей деформации ( $E_{\rho}$ ), б) вязкость ненарушенной структуры, в) структурное сцепление и г) угол внутреннего трения.

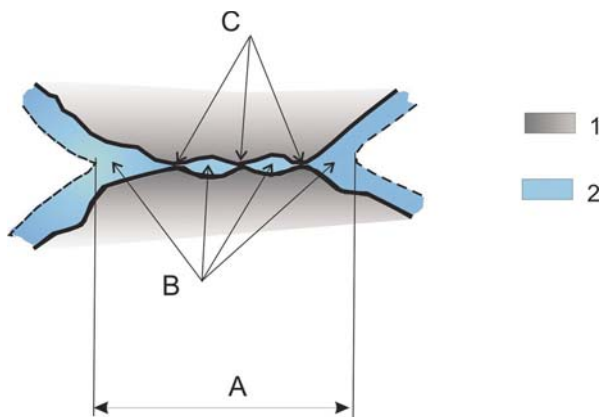
Таблица 6.2

Классификация глинистых пород

Структурно-механические группы глинистых пород	Преобладающий тип контакта и его прочность (частицы размером 1мкм)	Литологические типы глинистых пород и их состояние	Классификационные показатели		Обобщенные значения основных прочностных и деформационных показателей				
			Характер деформаций	Прочность на раздвигание ( $\sigma_p$ ), пластическая прочность ( $P_m$ ), МПа	Поведение при взаимодействии с водой	Упругий ( $E$ ) и общий ( $E_0$ ) модуль деформации, МПа	Вязкость нарушенной структуры, Па·с	Сцепление, МПа	Угол внутреннего трения, град
Пористые	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	А	Современные илы и глинистые образования слабой степени уплотнения ( $\rho=0.3\div 1.20$ г/см <sup>3</sup> ), водонасыщенные, скрытотекучей консистенции	Эластично-вязкий	$P = 0.002\div 0.05$	В ненарушенном и нарушенном состоянии не набухают	$E_0 = 0.5\div 1$	$10^7 - 10^8$	<0.01	0-7
	Б	Глинистые породы слабой и средней степени уплотнения, ( $\rho=0.9\div 1.65$ г/см <sup>3</sup> ), водонасыщенные, мягкопластичные и пластичные	Пластично-вязкий с вязко-пластичным разрушением	$\sigma = 0.03\div 0.5$ $P_m = 0.03\div 0.5$	В ненарушенном и нарушенном состоянии проявляют слабое и среднее набухание	$E = 1\div 30$ $E_0 = 0.1\div 10$	$10^8 - 10^{12}$	0.01-0.05	5-22
В	Глинистые породы высокой степени уплотнения ( $\rho=1.66\div 2.20$ г/см <sup>3</sup> ), различного водонасыщения, полутвердой и твердой консистенции, а также слабой и средней степени уплотнения ( $\rho=0.9\div 1.65$ г/см <sup>3</sup> ), средней и слабой степени водонасыщения, полутвердой и твердой консистенции	Упруго-пластичный, вязкий с хрупким разрушением	$\sigma = 1.3\div 5$ $P_m = 1.3\div 15$	В ненарушенном и нарушенном состоянии проявляют сильное набухание	$E = 200\div 800$ $E_0 = 150\div 500$	$10^{13} - 10^{14}$	0.1-0.4	18-32	

Окончание таблицы 6.2

Простые	Г	Фазовый $P_f > 3 \cdot 10^{-7}$ Н	Сцементированные глинистые породы различной степени уплотнения и водонасыщения, твердой консистенции, а также аргиллиты, алевролиты и глинистые сланцы	Упругий с хрупким разрушением	$\sigma_p = 2 \div 6$	В ненарушенном состоянии не набухают. При нарушении структуры проявляют набухание	$E = 300 \div 1000$ $E_0 = 250 \div 800$	$10^{14} - 10^{16}$	0.12-0.8	22-38
	Смешанные	Д	Коагуляционный и фазовый	Глинистые породы слабой и средней степени уплотнения ( $\rho = 0.9 \div 1.65$ г/см <sup>3</sup> ), частично сцементированные, водонасыщенные, тугопластичной и полутвердой консистенции	Упруго-пластично-вязкий с хрупким разрушением	$\sigma_p = 0.3 \div 2.5$ $P_m^p = 0.3 \div 3$	В ненарушенном состоянии проявляют слабое набухание. При нарушении структуры набухание возрастает	$E = 30 \div 300$ $E_0 = 10 \div 100$	$10^{12} - 10^{14}$	0.03-0.1
		Е	Переходный и фазовый	Глинистые породы различной степени уплотнения, частично сцементированные, средней и слабой степени водонасыщения, твердой консистенции	Упруго-вязкий с хрупким разрушением	$\sigma_p = 1.5 \div 5.5$	В ненарушенном состоянии проявляют среднее набухание. При нарушении структуры набухание возрастает	$E = 250 \div 900$ $E_0 = 200 \div 800$	$10^{13} - 10^{15}$	0.12-0.6



**Рис. 6.37.** Контактная площадка минеральных частиц (А) с участками коагуляционного (В) и фазового (С) типа контактов. 1 – частицы, 2 – связанная вода.

Приведенные значения показателей могут использоваться для предварительной оценки прочностных и деформационных свойств выделяемых групп пород.

## Глава 7

# СТРУКТУРА ГЛИН

Структура – важнейшее качество дисперсных и поликристаллических твердых тел, определяющее их физические, физико-химические, физико-механические и другие свойства. Поэтому в материаловедении изучение структур тел имеет приоритетное значение. Роль структур при оценке поведения и свойств гетерогенных природных систем, какими являются глины, исключительно велика. Несмотря на это, изучение структур глин долгое время отставало от потребности практики, что было связано с их высокой дисперсностью и необходимостью использования высокоразрешающей исследовательской аппаратуры для их просмотра при больших увеличениях. Только с появлением растровой электронной микроскопии (РЭМ) и разработкой специальных методов и методик подготовки исследуемых препаратов стало возможно изучение микроструктурных особенностей глинистых образований, начиная от молодых илов и кончая аргиллитами, алевролитами и сланцами.

### 7.1. Структурная иерархия геологических тел

Термин *структура* – системное понятие, оно применимо для различных уровней пространственной организации вещества в природе. Если обозревать мироздание от элементарного (атомного) до глобального и планетарного уровней, то можно выделить системный ряд структур окружающих нас твердых природных тел: структура атома, структура кристалла, структура породы, структура толщи (фации, формации) как многопородного природного образования; структура земной коры, структура Земли и т.д.

В зависимости от решаемых задач изучение структуры природных геологических образований ведется на разных иерархических уровнях. Так, кристаллографы и минералоги изучают структуру в основном на атомном и минеральном уровнях, петрографы, литологи, инженеры-геологи, гидрогеологи – на горнопородном и фациальном (формационном) уровнях, а геологи-тектонисты и геофизики – на фациальном и более высоких уровнях. Результаты исследования структур на горнопородном уровне используются для оценки свойств пород, как многокомпонентных систем, а на формационном уровне – для получения представлений о поведении многослойных толщ пород и слагаемых ими массивов.

Иерархический подход при описании структур геологических объектов исключительно важен для правильного выделения их структурных признаков на каждом уровне.

В пределах любого иерархического уровня структуры может существовать ряд субуровней, выделяемых, как правило, в соответствии с размерами струк-



турных элементов. Такой подход к изучению структуры отмечается в работах М.М. Филатова (1936), И.В. Попова (1941), А.К. Ларионова (1971), К. Коллинза и Мак Гауна (1974), Е.М. Сергеева (Сергеев, 1959; Грунтоведение, 1983); Г.К. Бондарика (1981), В.И. Осипова (1985), В.И. Осипова, В.Н. Соколова, Н.А. Румянцевой (1989) и других исследователей.

При этом на каждом субуровне внимание акцентируется на разных особенностях структуры. Например, при изучении структуры породы в обнажении отмечаются детали, часто невидимые в образце: наличие отдельностей, крупной слоистости, включений, литогенетической трещиноватости и т. д. При исследовании структуры породы в образце визуально или с помощью лупы обращают внимание на другие ее признаки: зернистость, степень окристаллизованности, сланцеватость и т. д. Изучение структуры породы в шлифе или аншлифе с применением оптических или электронных микроскопов позволяет установить многие тонкие детали строения пород: морфометрические особенности структурных элементов, характер их взаимодействия, микрослоистость, наличие цемента и т. д.

Существование масштабного фактора по мнению Е.М. Сергеева и Г.Г. Ильинской (1958), обуславливает необходимость изучать структуру глинистых пород на трех масштабных субуровнях: макро-, мезо- и микроуровне. Такой подход к исследованию структур совершенно необходим и полностью оправдан, но представляется, что более целесообразно выделение не трех, а двух масштабных уровней исследований: макро- и микроуровня (Осипов, Соколов, Румянцев, 1989). На первом выявляют все особенности строения породы в обнажении и образце, видимые невооруженным взглядом, т.е. визуально, а на втором с помощью оптических и растровых электронных микроскопов. Границей между макро- и микроуровнями следует считать 0.1 мм – разрешающую способность человеческого глаза. Выделение мезоуровня менее рационально, так как отсутствуют четкие масштабные критерии разграничения особенностей структур на микро- и мезоуровне.

Для полной и всесторонней оценки структур глинистых пород необходимо проводить их изучение на обоих масштабных уровнях. К сожалению, в настоящее время такие исследования проводятся не во всех случаях. Часто макроскопические описания структуры делаются в отрыве от микроскопических и наоборот. Большинство существующих классификаций структур глинистых пород основано на рассмотрении определенных признаков, выделяемых при их макроскопическом или микроскопическом описании.

Чтобы подчеркнуть, что исследования ведутся на определенном масштабном уровне, при описании структур тонкодисперсных пород используются понятия *микроструктура* (микростроение) и *макроструктура* (макростроение). Оба понятия следует рассматривать как масштабные, а не иерархические.

## 7.2. Понятие структуры

### 7.2.1. Понятие структуры и текстуры

При выделении структур горных пород в геологии сформировались два подхода – морфометрический и энергетический. Наибольшее распространение получил первый, при котором в основу понятия *структура* положены морфо-

метрические особенности структурных элементов и их соотношение в породе. В петрографии существует ряд определений структуры породы, основанных на этом принципе (Заварицкий, 1955; Pettijohn, 1975; Фролов, 1992). Из них наибольшее предпочтение отдается определению, сформулированному А.Н. Заварицким в 1955 г. Под структурой он предложил понимать те особенности строения породы, которые обуславливаются размерами, формой и взаимным отношением составных частей породы. В таком понимании термин *структура породы* вошел в научную и учебную литературу.

При энергетическом подходе понятие структуры основывается на таких признаках, как характер взаимодействия структурных элементов и энергия всей структуры в целом. Наиболее широко энергетический подход используется в физико-химической механике дисперсных систем – научном направлении, развитом П.А. Ребиндером (1966) и его учениками. Структуры различных природных и искусственных дисперсных систем в физико-химической механике по типу контактных взаимодействий подразделяются на коагуляционные, конденсационные и кристаллизационные.

Изучение энергетических признаков структур горных пород не входило в круг практических задач, решаемых в петрографии. Иная ситуация сложилась в инженерной геологии, геофизике, нефтяной геологии, где исследование глинистых пород и, прежде всего, их физических и механических свойств невозможно без учета структурных связей, т.е. природы и характера взаимодействия структурных элементов, условий их формирования и изменения под влиянием внешних и внутренних факторов. Поэтому среди отечественных специалистов в вышеназванных областях геологии стало складываться понятие «структура» пород, которое включало и энергетические признаки. Это нашло отражение в работах М.М. Филатова (1936), Е.М. Сергеева (1946, 1959), В.А. Приклонского (1955), которые в качестве обязательного признака структуры рассматривали характер связей между частицами. Важность последней особенности структуры отмечали в своих работах многие зарубежные специалисты в области геотехники и механики грунтов (Kezdi, 1974; Mitchell, Soga, 2005).

Таким образом, в 1940–1960 гг. в отечественной инженерной геологии сложилось понятие *структура грунта*, согласно которому под структурой понимается размер, форма, характер поверхности, количественное соотношение его элементов и характер их связи друг с другом.

Отметим, что приведенное выше определение структуры не отвечает представлениям о породах как многокомпонентных системах и не отражает многих признаков их строения, исключительно важных для оценки свойств. К числу таких признаков относится геометрия или пространственная композиция структуры.

Исторически сложилось так, что пространственное расположение структурных элементов в породе не входит в понятие структуры. Эти особенности строения породы названы *текстурой*. Терминологически структура и текстура близки между собой. Так, в переводе с латинского *structura* – это строение, расположение, устройство, построение, а *textura* – это ткань, соединение, связь. В связи с этим очень часто одно понятие подменяется другим. Например, в англоязычной литературе им придается обратное значение, по сравнению с их значением в русской и немецкой научной литературе: структура называется текстурой, а понятие структуры, наоборот, отражает текстурные признаки (Геологические тела, 1986).

Искусственность разделения понятий структуры и текстуры признается многими геологами. Изъятие неотъемлемого признака строения пород из понятия структуры создает ряд трудностей в номенклатуре структур и текстур пород. Например, оолитовое и сфалеритовое строение карбонатных, сульфатных, кремнистых и некоторых других пород часто называют одновременно структурой и текстурой. Выделение ряда текстур осадочных пород (игольчатая, обломочная) основывается на морфологических признаках структурных элементов. Ряд исследователей к текстурным признакам относят пористость и цемент осадочных пород.

Разделение структурных и текстурных признаков у биогенных и особенно тонкодисперсных, глинистых образований зачастую весьма затруднительно. Так, выделение ячеистой, турбулентной, ламинарной и других микроструктур глин (Сергеев, Грабовская-Ольшевская, Осипов, Соколов, 1979) невозможно без учета пространственного расположения структурных элементов. Более того, даже при описании отдельных структурных элементов глин приходится учитывать их текстурные признаки. Например, микроагрегаты частиц глинистых минералов, слагающие глины, имеют определенное внутреннее строение, характеризующееся параллельным или беспорядочным расположением глинистых частиц.

Чтобы избежать путаницы в выделении структурных и текстурных признаков грунта, Е.М. Сергеев (Методическое пособие по инженерно-геологическому изучению ..., 1968) предложил применять термин «структурно-текстурные особенности». Этот термин, хотя и используется в научной литературе, не вносит ясности в понимание структуры грунта, кроме того, он не отвечает общей систематике структуры сложных систем. П. И. Фадеев (1951), отмечая искусственность разделения структур и текстур, предложил не использовать эти термины и заменить их одним – «строение породы». Такое альтернативное предложение вполне допустимо, и понятие «строение пород» может использоваться для того, чтобы подчеркнуть, что речь идет обо всем комплексе структурных и текстурных признаков в их традиционном понимании.

### ***7.2.2. Морфометрические, геометрические и энергетические признаки структуры***

Для преодоления затруднений, связанных с трактовкой понятий структуры и текстуры пород, в геологии и инженерной геологии в частности целесообразно расширить понятие структуры и включить в него недостающее сейчас «пространственное распределение структурных элементов». Таким образом, можно придать термину «структура» не только морфометрический, но и геометрический смысл, как это ранее предлагал Д.С. Штейнберг (см. Половинкина, 1966). Кстати говоря, такие понятия, как «структура минерала», «структура атома» имеют, прежде всего, геометрический смысл. Тогда непонятно, почему, когда речь идет о структуре породы, геометрический аспект этого понятия забывается. Предложения о расширенном толковании термина «структура», включающего пространственное расположение структурных элементов, высказывались М.М. Филатовым (1936), Ф.Э. Левинсоном-Лессингом (1940), Е.М. Сергеевым (1946, 1959) и В.А. Приклонским (1955), однако они не получили распространения, хотя и дают ключ к решению этой проблемы.

При широком понимании структуры текстура породы становится одним из ее частных признаков, который характеризует ее геометрические особенности. Иными словами, когда речь идет о строении породы в целом, нужно применять термин «структура», а когда необходимо подчеркнуть характер пространственного распределения структурных элементов, можно использовать термин «текстура». При таком подходе будут устранены те неопределенности, о которых говорилось выше, и отпадает необходимость отказываться от широко распространенных в геологической литературе терминов «структура» и «текстура».

Анализ понятия структуры породы, проведенный выше, показывает, что широкая трактовка термина «структура» является синонимом понятия «строение породы». При этом структура (или строение) породы должна характеризоваться совокупностью признаков, описывающих как морфометрические черты структурных элементов (морфометрические признаки), так и геометрию их взаимного расположения (геометрические признаки).

Другой важнейший признак структуры, не нашедший до настоящего времени достаточного отражения при описании строения пород, – энергия связи ее структурных элементов. Как уже отмечалось, большинством специалистов в области инженерной геологии структурные связи признаются неотъемлемым качеством структуры. В то же время в названии структур и в их классификации тип этих связей обычно не учитывается, что существенно обедняет информацию о структуре в целом и ее возможных свойствах. Прежде всего, это объясняется отсутствием строгих количественных методов оценки энергии структуры. Но даже качественная характеристика структурных связей исключительно полезна при инженерно-геологическом описании пород. С этой целью следует использовать энергетическую классификацию структур, созданную П.А. Ребиндером и Е. Д. Щукиным (Ребиндер, 1966) и принятую в физико-химической механике дисперсных систем, расширив ее и дополнив применительно к породам. Исходя из этого можно выделить несколько типов структур глинистых пород по преобладающему типу контактов (Осипов, 1976). Классификация, построенная на этом принципе, рассмотрена в главе 6. Данная классификация послужила основой для выделения в глинистых породах несколько энергетических типов и подтипов структур глинистых пород (Осипов, 1985).

Геометрические, морфометрические и энергетические признаки структуры формируются в процессе образования и последующего изменения породы под влиянием внутренних и внешних факторов. Среди внутренних факторов главная роль принадлежит составу компонентов породы (твердого, жидкого, газообразного и биотического), их количественному соотношению и процессам взаимодействия. Можно утверждать, что структура является качеством породы как многокомпонентной системы. В этом отношении нельзя не согласиться с А.К. Ларионовым (1971), отмечавшим, что представление о структуре породы, сложившееся в петрографии и литологии, как о совокупности признаков строения, определяемых твердым компонентом породы, не может механически переноситься в инженерную геологию. Например, как можно рассматривать структуру глинистых пород без учета воды в ней. При удалении воды из глины наблюдается коренная перестройка структуры: глина дает усадку, уплотняется, происходят агрегация ее структурных элементов и изменение структурных связей, что сопровождается существенным повышением прочности структуры. Аналогичные изменения, но в меньших масштабах, характерны и для других типов пород.

Хорошо известна также роль живых организмов в формировании структур пород. Имеется целая группа органогенных структур, образование которых связано с существованием различных живых и растительных организмов. Деятельность микроорганизмов, обитающих практически во всех породах, приводит к изменению их агрегатного состава, структурных связей и порового давления, что, в свою очередь, отражается на свойствах пород.

Газовый компонент при определенных условиях также оказывает влияние на структуру породы. В качестве примера можно привести формирование высокопористых (пузыристых) структур эффузивных пород вследствие интенсивного удаления газа из остывающей магмы.

Подводя итоги, можно сказать, что современная трактовка понятия «структура» должна включать следующие признаки: морфометрические (размер, форма, характер поверхности структурных элементов и их количественное соотношение), геометрические (пространственная композиция структуры), энергетические (тип структурных связей и общая энергия структуры). Кроме того, должна указываться зависимость структуры от состава, соотношения и взаимодействия всех компонентов породы, свидетельствующая о динамичности структуры и ее связи с генетическими факторами.

С учетом сказанного можно сформулировать понятие структуры породы следующим образом (Осипов, 1985; Осипов, Соколов, Румянцева, 1989; Осипов, Соколов, Еремеев, 2001): *структура – это пространственная организация всего вещества породы, характеризующаяся совокупностью морфометрических, геометрических и энергетических признаков и определяющаяся составом, количественным соотношением и взаимодействием всех компонентов породы.*

### **7.2.3. Системные признаки структуры**

Приведенное выше определение структуры основано на выделении основных признаков, характеризующих структуру породы, применительно к ее конкретному состоянию. Это определение не отражает развития структуры – одно из ее важнейших системных признаков.

Если рассматривать породу как систему, состоящую из элементов (подсистем), то структура породы будет определяться совокупностью отношений и связей между ее элементами (подсистемами). Поэтому структура любой системы, в том числе и породы, имеет пространственно-временной характер. Это означает, что она обладает определенным порядком (организацией) элементов в пространстве, который постоянно изменяется во времени, обуславливая смену ее состояний. Структуры, изменяющиеся во времени под влиянием внутренних и внешних взаимодействий и обладающие способностью переходить из одного состояния в другое, получили название *динамических* (Бондарик, 1981). Нетрудно доказать, что породы обладают всеми особенностями динамических структур. В процессе литогенеза и метаморфизма они испытывают сложные преобразования под действием давления, температуры и различных физико-химических факторов, что приводит к изменению соотношения твердого, жидкого и газового компонентов, степени раскristаллизации и агрегации структурных элементов, их ориентации в пространстве, пористости, структурных связей и т. д.

В геологическом цикле породообразования в земной коре можно выделить ряд стадий, характеризующихся развитием определенных геологических про-



цессов, под влиянием которых структура породы проходит ряд этапов развития, переходя каждый раз из менее равновесного в энергетическом отношении состояния в более равновесное (квазиравновесное). Например, преобразование структуры при выветривании породы наиболее интенсивно на начальных стадиях разрушения, а затем, по мере развития полного профиля коры выветривания, этот процесс затухает и структура постепенно переходит в квазиравновесное состояние. Поэтому в непрерывном процессе петрогенеза и литогенеза пород можно выделить энергетические типы структур, образование которых соответствует различным квазиравновесным состояниям. У тонкодисперсных осадочных образований, например, формирование дальних коагуляционных структур связано с завершением процессов седиментогенеза; ближней коагуляционной структуры – с процессами диагенеза, цементационной – с процессами катагенеза, кристаллизационной – с процессами метаморфизма.

Изменения состояния и структуры породы всегда сопровождаются процессами массо- и энергообмена. При прогрессивном литогенезе массо- и энергообмен направлены в основном извне в сторону породы и вызывают упрочнение и увеличение внутренней энергии структуры. Исходя из законов термодинамики, изменение энергии структуры  $dU$  при этом можно выразить следующим образом:

$$dU = \delta Q + \sum_1^i U_i \delta M_i - \delta A, \quad (7.1)$$

где  $\delta Q$  – количество тепла, переданное породе;  $U_i$ , – количество энергии, переносимое одним молеком вещества;  $\delta M_i$  – число молекул вещества, привносимое в систему;  $\delta A$  – работа, совершаемая при изменении объема системы.

При регрессивном литогенезе направленность массо- и энергообмена обратная, от породы в сторону внешней среды.

Динамика структур под влиянием геологических процессов проявляется не только в массо- и энергообмене, но и в изменении их организованности (морфометрические и геометрические признаки). Действительно, в процессе литогенеза дисперсных пород меняется степень агрегированности структурных элементов, их упаковки и пространственной ориентировки, что приводит к постепенной смене геометрического облика структур. Например, у глинистых пород по мере повышения степени их литификации возможны следующая трансформация типов микроструктур: ячеистая → матричная → турбулентная.

Мера организованности структур любых систем – *энтропия*, отражающая статистический характер различных состояний системы. С повышением степени организованности системы ее энтропия снижается. Так, агрегация структурных элементов, увеличение их анизотричности, повышение степени пространственной ориентации и уплотнение системы, т.е. все процессы, повышающие внутреннюю энергию структуры, приводят к снижению ее структурной энтропии (Коломенский, Королев, 1982). Если вновь обратиться к глинистым системам, то наибольшей энтропией среди известных типов микроструктур глин обладает ячеистая, характеризующаяся минимальной степенью агрегации частиц, отсутствием преимущественной ориентации частиц и агрегатов, сферичностью основных композиционных элементов (ячеек) и минимальной уплотненностью. Наименьшая энтропия типична для турбулентных и ламинарных микроструктур, образованных крупными агрегатами глинистых частиц, хорошо ориентированными в плоскости напластования и имеющими высокую степень упаковки.



При сравнении степени организованности структур всех типов пород, развитых в земной коре, видно, что наибольшими значениями энтропии обладают структуры поверхностных образований (обломочные и эффузивные породы, коры выветривания), а наименьшими – глубинные магматические и метаморфические породы.

Согласно второму началу термодинамики в замкнутых системах протекают самопроизвольные процессы, направленные на повышение энтропии: диспергация, разупорядочение структурных элементов, повышение изометричности (сферичности) элементов и т. д. (Коломенский, Королев, 1982). В природных условиях поддержание упорядоченности и организованности систем происходит за счет энергии, постоянно поглощаемой ими извне, т. е. отрицательной энтропии, или негэнтропии. Если количество негэнтропии больше приращения энтропии, то происходит дальнейшее повышение упорядоченности структуры, свойственное самоорганизующимся системам. Подобный процесс типичен для развития структур пород при прогрессивном литогенезе и метаморфизме, когда происходит постепенное упрочнение пород. Следовательно, прогрессивный литогенез и метаморфизм приводят к снижению структурной энтропии горных пород.

При выветривании развиваются обратные процессы – диспергация, разуплотнение, разориентация структурных элементов, обуславливающие снижение организованности пород и повышение их структурной энтропии, поэтому регрессивный литогенез следует считать энтропийным процессом.

#### 7.2.4. Энергия структуры

Под *энергией структуры* следует понимать суммарную энергию взаимодействия ее структурных элементов в единице объема породы.

Количественно энергия структуры породы определяется величиной работы, которую необходимо выполнить, чтобы разъединить все ее структурные элементы или, иными словами, разрушить все структурные связи, существующие между этими элементами. При таком определении энергии структуры становится очевидной ее связь с физическими и механическими свойствами породы.

Строгий количественный расчет энергии структуры породы может быть сделан на основании данных о работе по образованию границ раздела по межфазным зонам в контактах структурных элементов. В наиболее простом случае, когда взаимодействующие фазы однородны, процесс разрушения контакта можно рассматривать как удаление двух плоскопараллельных пластин, находящихся в некоторой среде, с расстояния  $h_{11}$ , при котором они сливаются в единую фазу, до бесконечности. При этом совершается работа  $U_{121}(h_{11})$  по преодолению сил, действующих по нормали к образующимся поверхностям. Величина работы определяется межфазным натяжением  $\sigma_{12}$  на границе раздела фаз. Поскольку образуются две поверхности раздела фазы 1 со средой 2, то:

$$U_{121}(h_{11}) = 2\sigma_{12}. \quad (7.2)$$

При разделении двух разнородных конденсированных фаз 1 и 2 в среде 3 по границе раздела между ними условия образования новой поверхности несколько иные. Работа, совершаемая при удалении таких тел с расстояния  $h_{12}$  до бесконечности, равна:

$$U_{132}(h_{12}) = \sigma_{13} + \sigma_{23} + \sigma_{12}, \quad (7.3)$$

где  $\sigma_{13}$ ,  $\sigma_{23}$ ,  $\sigma_{12}$  – соответственно величины межфазного натяжения на границах фаз 13, 23, 12.

В обоих случаях расчет энергии структуры связан с определением поверхностного натяжения на границе минерал–вода или минерал–воздух. Экспериментальное измерение поверхностного натяжения твердых тел в равновесных условиях сложная задача. Кроме того, для систем, у которых структурные связи образуются не только за счет сил молекулярной природы, но и за счет ионно-электростатических, электростатических (взаимодействие постоянных диполей) и ковалентных сил, необходимо учитывать как дисперсионную (молекулярную  $\sigma^d$ ), так и недисперсионную ( $\sigma^n$ ) составляющие поверхностного натяжения.

Согласно Ф.М. Фуксу (1973) поверхностное натяжение образующихся поверхностей будет равно:

$$\sigma_{12} = \sigma_{12}^d + \sigma_{12}^n. \quad (7.4)$$

Изложенные обстоятельства затрудняют расчет энергии структуры через работу образования новой поверхности. Поэтому в настоящее время более доступен расчет, основанный на оценке количества контактов в пористом теле и величины сцепления между структурными элементами на единичном контакте. В общем виде удельную энергию структуры дисперсной породы в этом случае можно выразить следующим образом:

$$U_c = \frac{1}{2} U_k z m, \quad (7.5)$$

где  $U_k$  – энергия единичного контакта;  $z$  – координационное число, зависящее от пористости системы и формы структурных элементов;  $m$  – количество структурных элементов в единице объема структуры.

Входящая в эту формулу величина  $U_k$  находится по результатам прямых экспериментальных измерений сил сцепления между двумя макроскопическими твердыми телами. Измерения, выполненные на различных модельных системах, могут быть распространены на взаимодействие дисперсных частиц любого размера в соответствии с соотношением, полученным Б. В. Дерягиным (Дерягин, 1935):

$$F_k = -\pi \bar{R} U, \quad (7.6)$$

где  $F_k$  – сила сцепления двух частиц;  $U$  – удельная энергия сцепления, определяемая экспериментально по величине взаимодействия двух плоскопараллельных макроскопических частиц;  $\bar{R}$  – параметр, выражающийся через радиусы кривизны  $R_1$  и  $R_2$  взаимодействующих сферических частиц:

$$\bar{R} = \frac{2R_1 R_2}{R_1 + R_2}. \quad (7.7)$$

По величине сцепления двух частиц  $F_k$ , находящихся на расстоянии  $h$ , можно найти энергию их взаимодействия из выражения:

$$U_k = \int_{\infty}^h F_k dh. \quad (7.8)$$

Выражение (7.8) является термодинамическим, так как допускает существование на контактах частиц сил любой природы. Оно позволяет переводить измеряемые экспериментальным путем силы, действующие на различных типах контактов, в величины энергии этих контактов.

Используя предельные значения  $U_c$ ,  $Z$  и  $m$ , с помощью выражения (7.5) В.И.Осипов (1985) оценил пределы изменения удельной энергии различных типов структур глинистых пород (табл. 7.1) и определил, что удельная энергия структур глинистых пород может изменяться на семь порядков. Такой диапазон изменения  $U_c$  свидетельствует о возможности использования величины энергии структуры в качестве классификационного показателя, а также для нахождения строгих математических зависимостей между структурными характеристиками глинистой породы и показателями ее прочности и деформируемости.

Не менее важен при характеристике глинистых пород расчет другого энергетического показателя структуры – энергии растворения, имеющего большое значение для оценки устойчивости структур при их взаимодействии с водой. Однако для проведения такого расчета необходимы специальные исследования, выходящие за рамки настоящей работы.

Таблица 7.1

Удельная энергия различных типов структур глинистых пород

Структура	Удельная энергия структуры, Дж/см <sup>3</sup>
Дальняя коагуляционная	$5 \cdot 10^{-8} - 2.5 \cdot 10^{-6}$
Ближняя коагуляционная	$2.5 \cdot 10^{-6} - 10^{-5}$
Переходная	$8 \cdot 10^{-5} - 3 \cdot 10^{-3}$
Смешанная	$8 \cdot 10^{-5} - 6 \cdot 10^{-3}$
Кристаллизационная и цементационная	$6 \cdot 10^{-3} - 0.4$

### 7.2.5. Модели микроструктур

Различия в составе, условиях накопления и постседиментационном преобразовании глинистого материала обуславливают большое разнообразие микроструктур глинистых пород, что, в свою очередь, определяет значительные вариации свойств этих пород. Для понимания природы свойств и закономерностей поведения глинистых пород под влиянием различных воздействий необходим учет их реальной микроструктуры. В связи с этим требуется схематизация структур глин и их представление в виде определенных моделей.

В 1925 г. К. Терцаги (Terzaghi, 1925) одним из первых обратил внимание на необходимость изучения микроструктур глинистых пород при оценке их свойств. Им же впервые была предложена ячеистая, или сотовая, модель микроструктуры глинистого осадка, состоящая из глинистых частиц, расположенных в виде непрерывных цепочек с образованием замкнутых ячеек. В 1932 г. А.Казагранде рассмотрел аналогичную модель микроструктуры для полидисперсного осадка, в котором наряду с глинистыми частицами присутствуют пылеватые и песчаные зерна (Casagrande, 1932). Глинистые частицы в такой

микроструктуре заполняют пространство между крупными зернами, образуя мелкочаеистую сетку. Подобную же модель, названную хлопьевидно-ячеистой, описал в 1936 г. М.М. Филатов. В 1926 г. В. Гольдшмидт (Goldschmidt, 1926) высказал предположение, что в молодых глинистых осадках возможно образование сплошной однородной структурной сетки за счет взаимодействия индивидуальных глинистых частиц по типу карточного домика.

В 1950-х гг. началось изучение влияния различных физико-химических факторов на формирование структуры глин. Здесь необходимо отметить работы Т.Лэмба (Lambe, 1958), Х. Ван Олфена (Van Olphen, 1963), Р. Слоане и Т. Келла (Sloane, Kell, 1966).

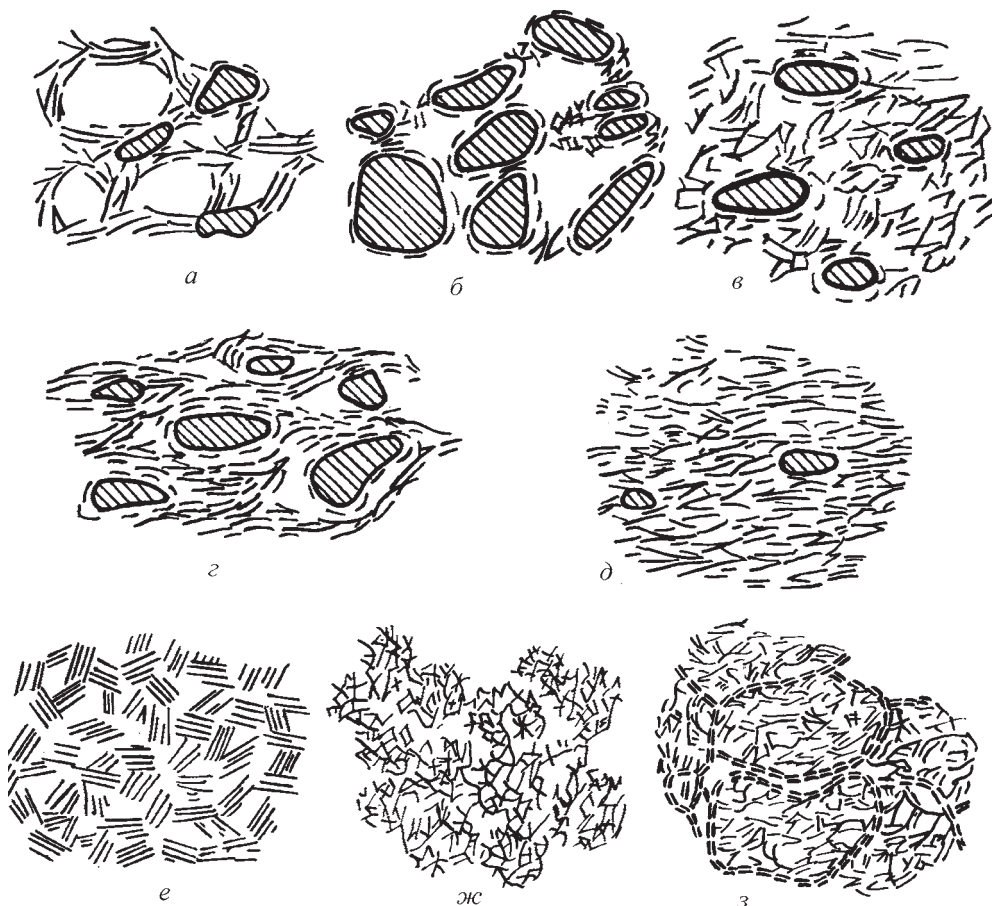
В 1971 г. Н. О'Брайен опубликовал статью, в которой описывалась трехмерная модель каолинитового осадка, получившая название «ступенчатый карточный домик». Еще раньше в 1941 г. И. В. Попов ввел понятие «крипоструктура» для каолинита, подвергшегося уплотнению или другим деформациям. Характерной особенностью этой модели была хорошая ориентировка всего глинистого материала и преобладание контактов типа базис–базис не только внутри микроагрегатов, но и между ними. П. Смарт подобную микроструктуру назвал полностью ориентированной или стопчатой.

Многие рассмотренные выше модели были разработаны на основании умозрительных представлений их авторов или данных оптической микроскопии. Экспериментальная проверка их стала возможной только с развитием просвечивающей, а затем растровой электронной микроскопии. Так, в 1959 г. И. Розенквист опубликовал фотографии, показывающие существование у молодых норвежских глин микроструктуры «карточного домика». В 1978 г. В.И. Осипов и В. И. Соколов (Osipov, Sokolov, 1978, а, б) подтвердили возможность образования у глинистых осадков ячеистой микроструктуры.

Описанные модели разрабатывались в основном для молодых осадков и слаболитифицированных глин. Они не охватывают всего многообразия микроструктур природных глинистых пород различного возраста, генезиса и степени литификации. Работы К. Коллинса и А. Макгауна (Collins, McGown, 1974); Б. Грабовской-Ольшевской, В. И. Осипова и В. Н. Соколова (1984); П. Смарты и К. Товея (Smart, Tovey, 1981, 1982) и многих других свидетельствуют о том, что микроструктуры природных глин намного разнообразнее и сложнее.

В 1979 г. Е.М. Сергеев и Б. Грабовска-Ольшевская, В.И. Осипов и В.И. Соколов (1979) на основе анализа обширной коллекции образцов глинистых пород, отобранных на территории СССР и Польши, предложили ряд моделей их микроструктур (рис. 7.1). При этом авторы исходили из наиболее характерных морфометрических и геометрических особенностей микроструктур, таких, как содержание глинистого материала и характер его нахождения в породе (агрегированное, диспергированное или в виде «рубашек» на обломочных зернах), взаимоотношение глинистого и обломочного материала, ориентация структурных элементов и характер их контактов, степень уплотненности структуры, особенности ее порового пространства и т. д.

Для характеристики микроструктур авторы использовали ряд моделей, предложенных ранее и получивших подтверждение при изучении природных глинистых образований. Например, ячеистая микроструктура соответствовала представлениям К.Терцаги и А. Казагранде, а доменная – описанию Л. Айлмора и Дж. Куирка (Aylmore, Quirk, 1960). Поскольку для остальных типов



**Рис. 7.1.** Модели микроструктур глинистых пород (Сергеев и др., 1979): *а* – ячеистая, *б* – скелетная, *в* – матричная, *г* – турбулентная, *д* – ламинарная, *е* – доменная, *ж* – псевдоглобулярная, *з* – губчатая.

микроструктур не было найдено аналогов среди существовавших моделей, то были предложены новые названия, которые ранее в литературе не использовались или же в них вкладывался другой смысл. Так были введены новые понятия скелетной, матричной, ламинарной, турбулентной, псевдоглобулярной и губчатой микроструктур.

Для глинистых пород осадочного происхождения различного возраста, генезиса и степени литификации было выделено пять основных моделей микроструктур: ячеистая, скелетная, матричная, турбулентная и ламинарная (рис. 7.1, *а–д*), а для глинистых пород элювиального происхождения – три модели: доменная, псевдоглобулярная и губчатая (рис. 7.1, *е–з*).

Помимо упомянутых выше пяти моделей микроструктур глинистых пород осадочного генезиса могут встречаться глины, микроструктура которых описывается моделями переходного типа, например такими, как скелетно-матричная, матрично-турбулентная и др. Это связано с различным распределением и

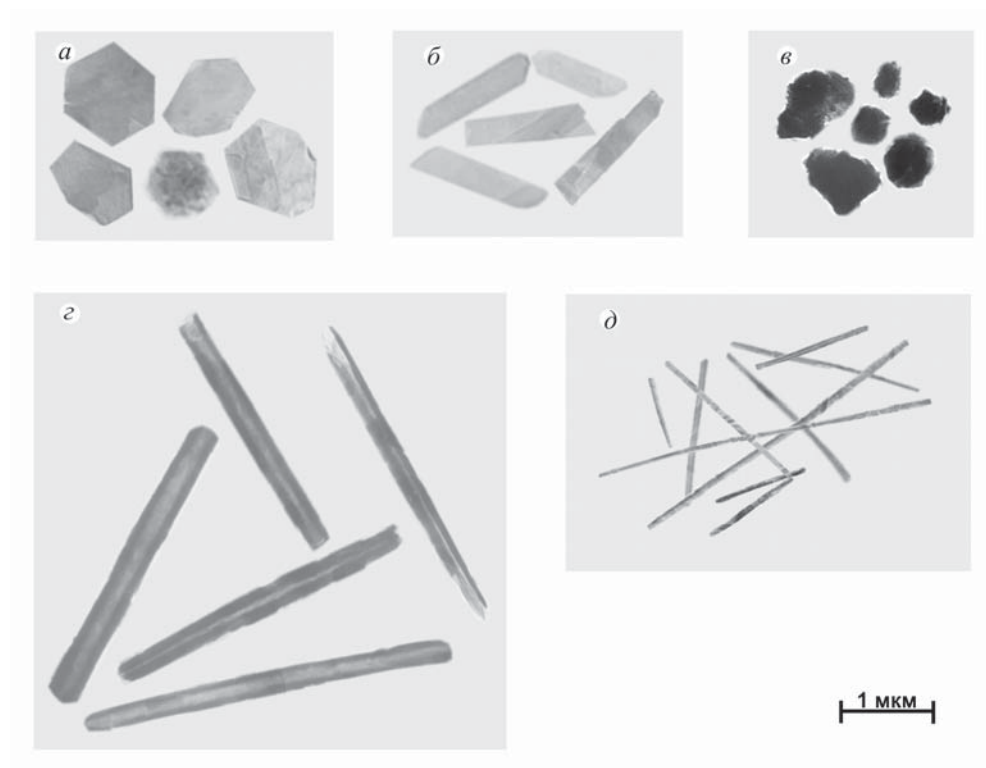
неравномерным уплотнением песчано-глинистого материала или с постепенным переходом от одной микроструктуры к другой в ходе литогенеза.

### 7.3. Структурные элементы глинистых пород

#### 7.3.1. Твердые структурные элементы

Под *твердыми структурными элементами* понимают элементарные минеральные частицы, зерна и их ассоциации, определяющие природную дисперсность породы и формирующие ее структурный скелет. В глинистых породах выделяют следующие типы твердых структурных элементов: первичные глинистые частицы, ультрамикроагрегаты, микроагрегаты, агрегаты, зерна, а также включения остатков микрофауны и флоры, микрокристаллов солей и рудных минералов.

*Первичные глинистые частицы* представлены микрокристаллами глинистых минералов, которые устойчивы к механическим и физико-химическим воздействиям. Частицы глинистых минералов имеют вид тонких изометричных или вытянутых пластинок, чешуек, трубочек, иголок (рис. 7.2). Размер глинистых частиц во многом определяется их минеральным составом. При



**Рис. 7.2.** Морфология глинистых частиц: *а* – изометрично-пластинчатые, *б* – удлиненно-пластинчатые; в виде: *в* – чешуек, *г* – трубочек, *д* – иголок.



этом длина частиц может изменяться от нескольких десятков нанометра (у монтмориллонита) до нескольких микрометров (у каолинита), а ширина – от нескольких нанометров до 1–2 мкм соответственно (более подробно см. раздел 2.8.2. настоящей монографии). Детальное описание морфологических особенностей частиц глинистых минералов содержится в работах Р.Е. Грима (1956), Л.Г. Рекшинской (1966), Х. Бьютелспейчера и Х. Марела (1968).

Отдельные частицы в глинистых породах, как правило, объединены в *ультрамикроагрегаты* и *микроагрегаты*. Первые представляют собой ассоциации из нескольких частиц, обычно взаимодействующих по типу базис–базис и имеющих пластинчатую или листообразную форму (рис. 7.3, а; показаны стрелками). Наиболее характерны ультрамикроагрегаты для смектитов и смешанослойных минералов, для которых понятие первичной частицы является неопределенным, поскольку оно подразумевает частицу толщиной в один или несколько элементарных слоев кристаллической структуры. В природных глинистых образованиях эти минералы встречаются в виде достаточно плотных скоплений, которые правильнее считать не первичной частицей, а ультрамикроагрегатом. При определенных условиях ультрамикроагрегаты образуют и другие глинистые минералы (каолинит, гидрослюда).

Длина ультрамикроагрегатов изменяется от долей до нескольких микрометров. Важная особенность ультрамикроагрегатов – их достаточно высокая прочность. Ультрамикроагрегаты не разрушаются (или разрушаются частично) при подготовке глин к гранулометрическому анализу с применением специальных механических и физико-химических методов. Поэтому при гранулометрическом анализе, например, глин монтмориллонитового состава получаемые данные отражают не их предельно диспергированное состояние, а скорее ультрамикроагрегатный состав.

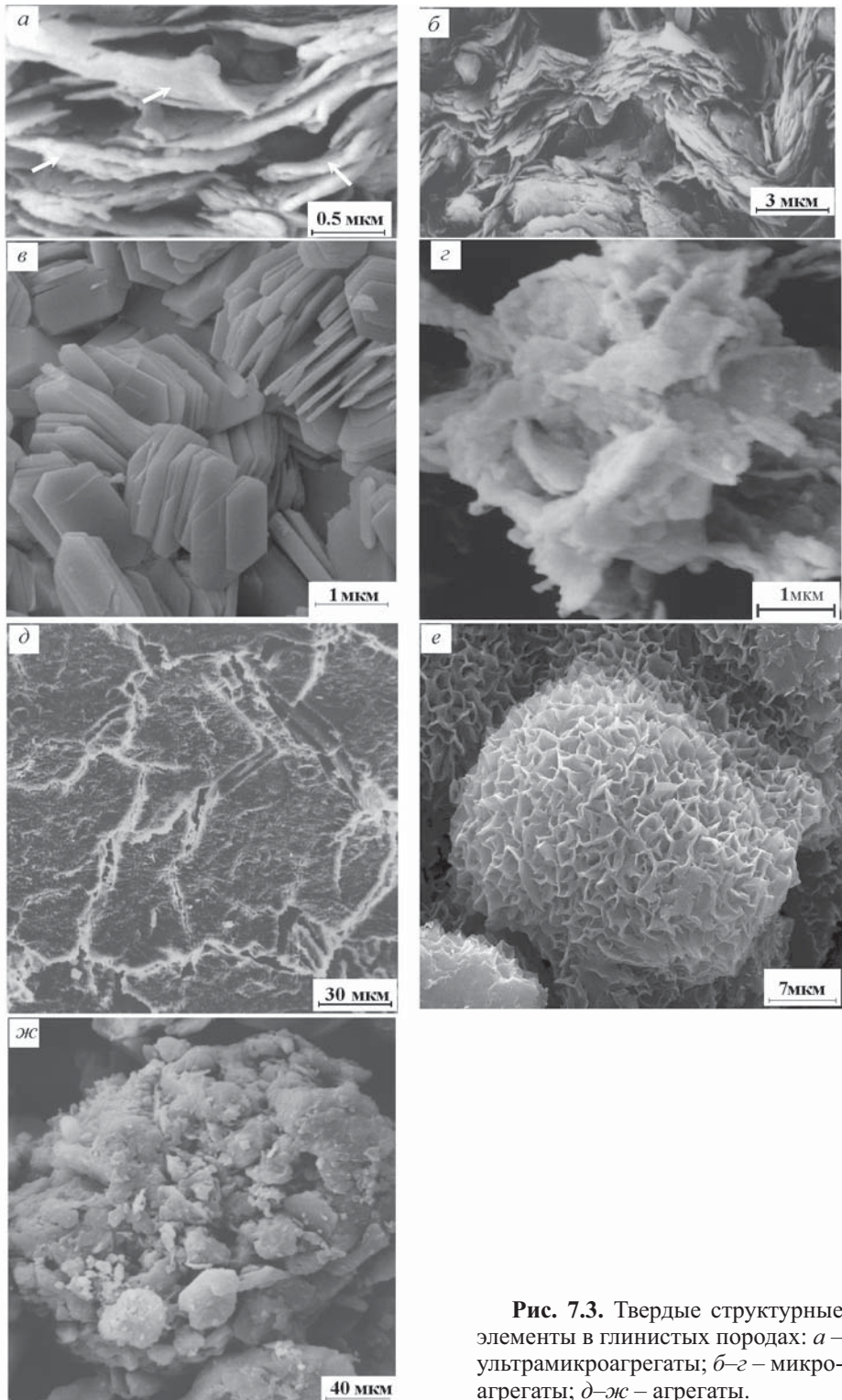
Микроагрегаты представляют собой ассоциации глинистых частиц и ультрамикроагрегатов, не распадающиеся в воде при отсутствии физико-химических диспергаторов и механического воздействия. Микроагрегаты – основной структурный элемент природных глин. В зависимости от минерального состава, формы и дисперсности первичных глинистых частиц и ультрамикроагрегатов, а также условий их осадконакопления, микроагрегаты могут иметь различную форму. Их размер изменяется от нескольких до десятков микрометров (по максимальному измерению).

Наиболее распространены микроагрегаты, в которых глинистые частицы и ультрамикроагрегаты контактируют по базисным плоскостям или по типу базис–скол, но под малыми углами наклона частиц, что приводит к образованию анизометричных структурных элементов листообразной (вытянутой и слегка изогнутой) формы (рис. 7.3, б).

Для каолинита характерно образование доменоподобных микроагрегатов, состоящих из аксиально ориентированных первичных частиц и ультрамикроагрегатов (рис. 7.3, в). В ряде случаев в глинах полиминерального состава могут встречаться микроагрегаты изометричной формы (рис. 7.3, г).

Для микроагрегатов монтмориллонита и смешанослойных минералов характерна тонкая листообразная форма. Границы между микроагрегатами прослеживаются плохо, и один микроагрегат постепенно переходит в другой.

При определенных условиях глинистые микроагрегаты и первичные пылеватые зерна образуют более сложные структурные элементы – *глинистые* (рис.



**Рис. 7.3.** Твердые структурные элементы в глинистых породах: *a* – ультрамикроагрегаты; *б–в* – микроагрегаты; *г–ж* – агрегаты.

7.3, д, е) и глинисто-пылеватые агрегаты (рис. 7.3, ж), состоящие из нескольких глинистых микроагрегатов или ассоциации глинистых микроагрегатов с пылеватыми и тонкопесчаными зёрнами. Агрегаты, как правило, менее устойчивы в воде, чем микроагрегаты.

В зависимости от минерального состава и дисперсности глинистых пород, наличия в них гидроксида железа, органики и карбонатов, размер агрегатов изменяется от нескольких десятков до сотен микрометров. В отличие от микроагрегатов агрегаты обычно имеют изометричную форму. В природных глинах агрегаты встречаются не всегда, а границы между ними при исследовании под оптическим или растровым электронным микроскопами установить очень сложно. Лучше всего агрегаты выделяются в глинистых образованиях элювиального (рис. 7.3, д) и гидротермального (рис. 7.3 е) происхождения, где их контуры подчеркиваются границами преобразованных первичных зёрен материнских пород. В этом случае наличие агрегатов часто устанавливается по микротрещинам или тонким ориентированным прослоям частиц на их границах. Весьма специфическую форму агрегатов имеют богатые железом смектиты (нонтронит) (рис. 7.3, е). Они образуют агрегаты глобулярной формы, диаметром ~8–40 мкм, состоящие из изогнутых листообразных микроагрегатов нонтронита.

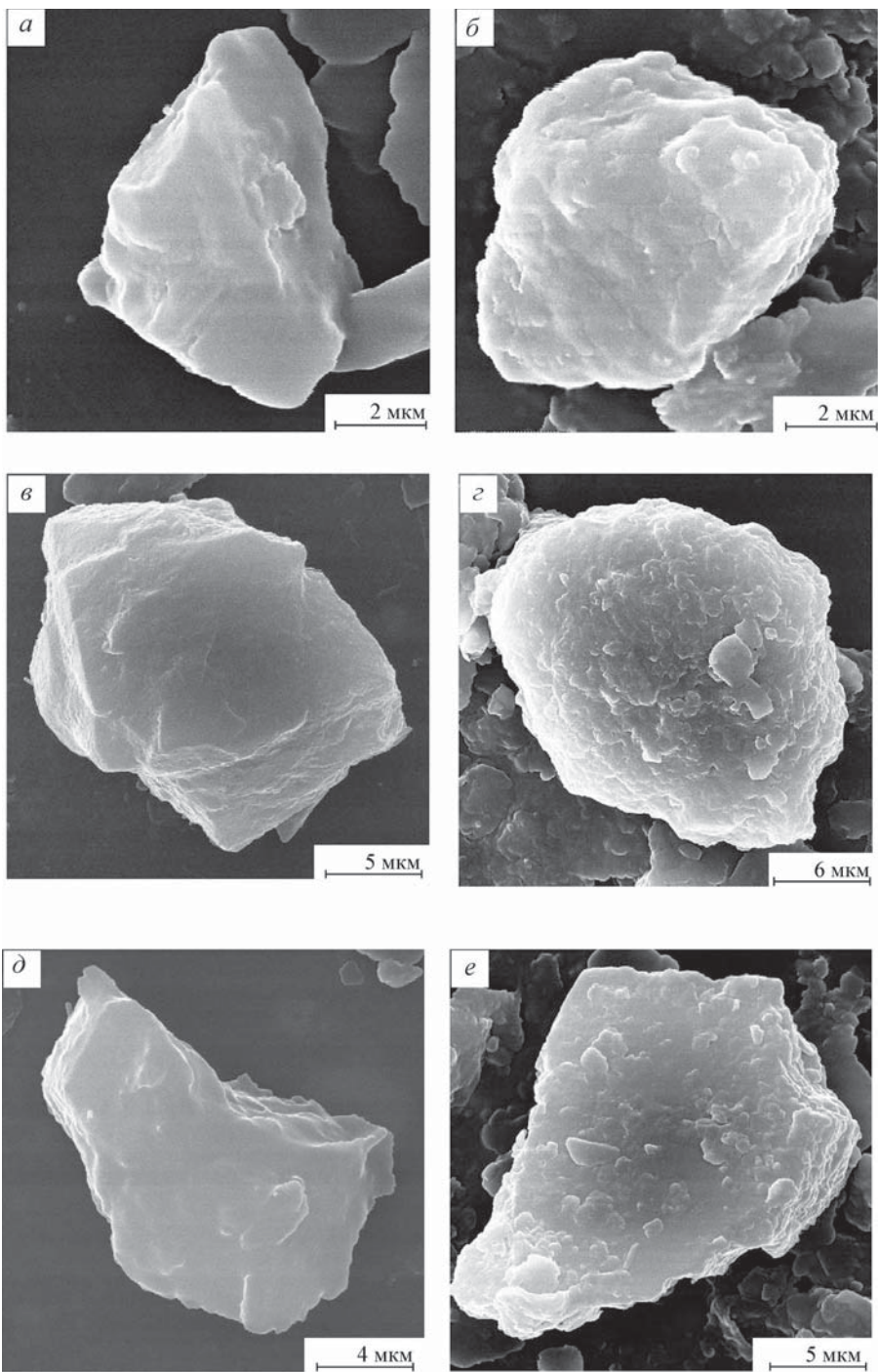
Ориентация микроагрегатов внутри агрегатов может быть различной, но преобладают агрегаты с неориентированным или слабоориентированным расположением микроагрегатов. Как частный случай выделяют агрегаты с высокой ориентацией всего глинистого материала, получившие название блоков или микроблоков.

*Первичные минеральные зёрна* в глинистых породах представлены обломками кристаллов кварца, полевого шпата, кальцита, слюды и других минералов. Размер зёрен может изменяться от 0.005 до 2 мм. Характерная особенность большинства первичных минеральных зёрен – наличие на их поверхности тонких плёнок, так называемых «рубашек» из тонкодисперсного материала, часто представленного частицами глинистых минералов, гидроксидами железа, карбонатами, органоминеральными соединениями и др. Поверхностные «рубашки» обычно формируются в процессе седиментогенеза и последующего литогенеза глинистых пород. Наличие «рубашек» оказывает существенное воздействие на контактные взаимодействия минеральных зёрен и влияет на прочность и деформационное поведение глинистых пород.

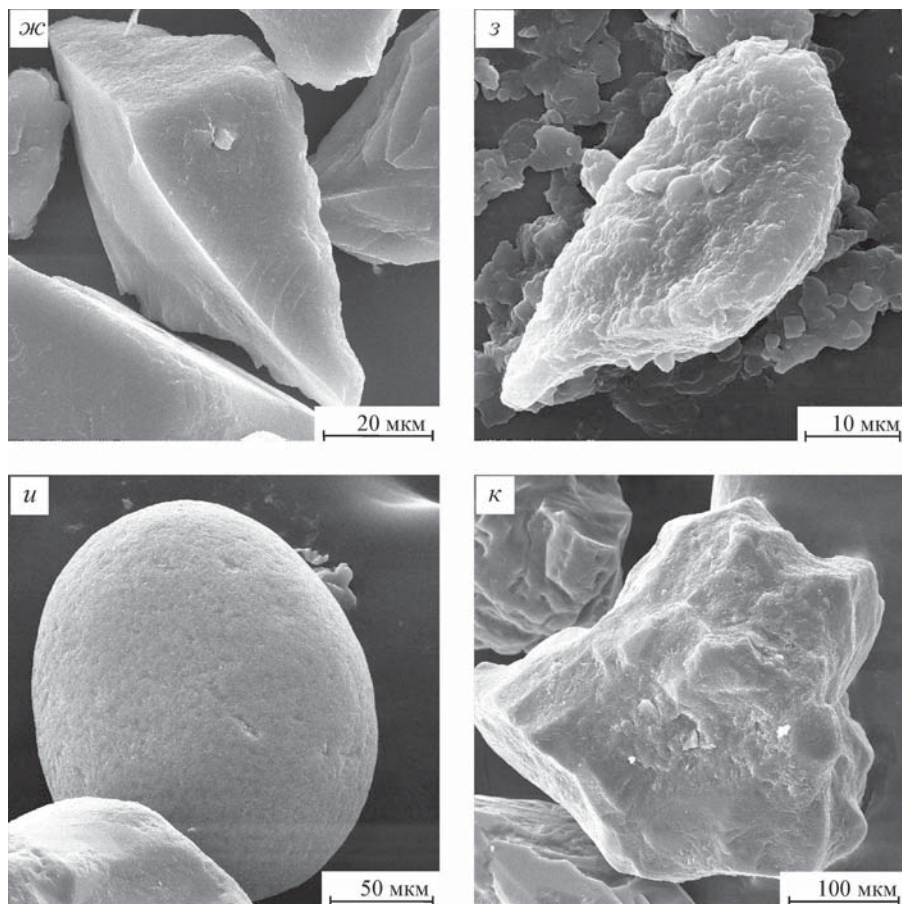
Наиболее часто в глинистых породах встречаются кварцевые зёрна. Их можно встретить практически во всех гранулометрических фракциях. На рис. 7.4 показаны кварцевые зёрна, отобранные из глинистых пород осадочного генезиса (Чернов, 2007). Преобладают изометричные зёрна полуокатанной и окатанной формы (рис. 7.4, а–г; и–к), реже – уплощенной анизометричной формы (рис. 7.4, д–з). Часть зёрен (рис. 7.4, а, в, д, ж, и) покрыта тонкой плёнкой оксида железа, а другие (рис. 7.4, б, г, е, з, к) – глинистыми «рубашками».

Помимо кварцевых зёрен, в глинах содержится довольно много зёрен полевых шпатов. На рис. 7.5 показаны основные морфологические разновидности зёрен полевых шпатов различной сохранности (Чернов, 2007). Форма зёрен обычно изометричная, полуокатанная, а их размер изменяется от нескольких до сотен микрометров. На поверхности некоторых зёрен (рис. 7.5, а–в) видны глинистые рубашки. Поверхность зёрна (рис. 7.5, г) сильно эродирована. По-





**Рис. 7.4.** Твердые структурные элементы в глинистых породах: *а-к* – зерна кварца.



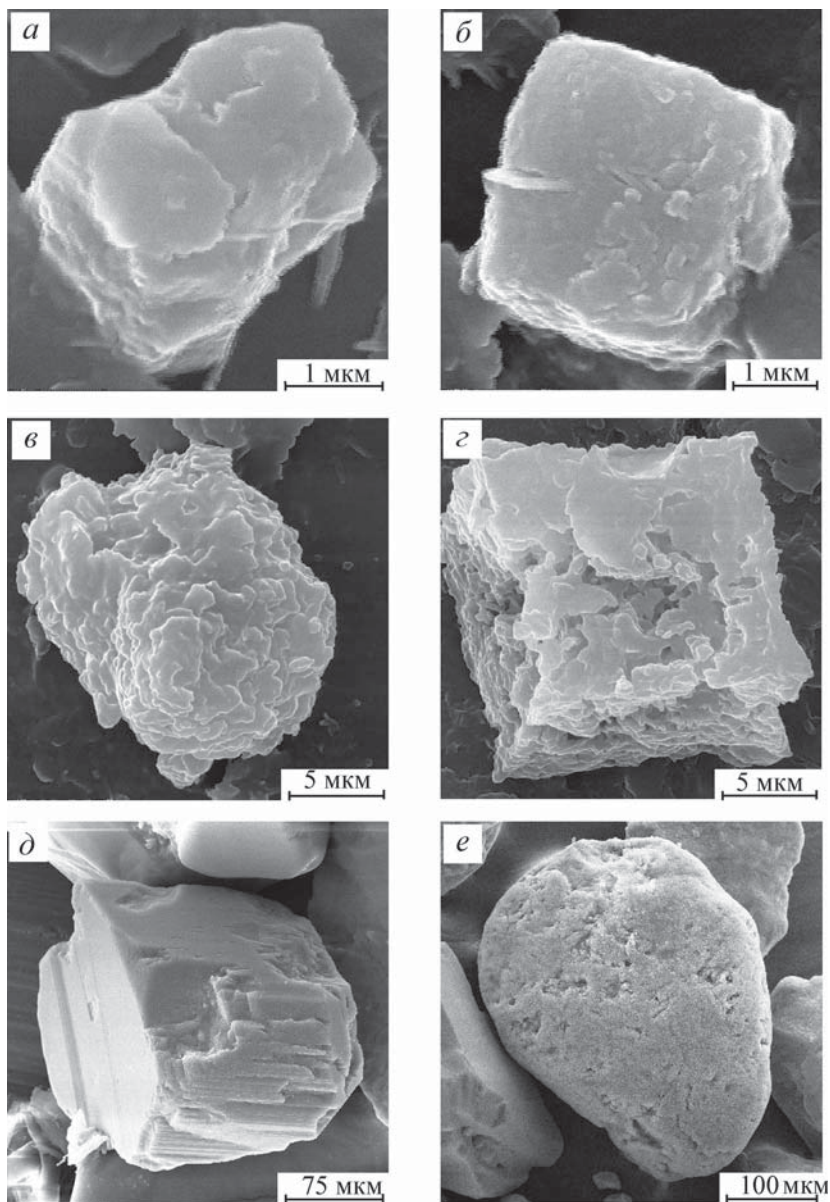
**Рис. 7.4.** Окончание.

верхность более крупных зерен (рис. 7.5, *д, е*) часто покрыта тонкими пленками оксида железа.

Менее распространены в глинах зерна карбонатных минералов. На рис. 7.6 показаны зерна кальцита изометричной кубической и ромбоэдрической формы. Размер зерен от нескольких до 40 мкм. На поверхности зерен (рис. 7.6, *б–г*) видны оставшиеся фрагменты глинистых «рубашек».

На рис. 7.7. показаны зерна слюды пластинчатой анизометричной формы. Размер пластин в длину составляет до 50 мкм, в ширину – около 10 мкм, а толщина не превышает 1 мкм. Поверхность частиц слюды чистая.

В качестве включений, особенно в молодых глинистых осадках морского и озерного происхождения, часто встречаются отдельные фрагменты микрофлоры и микрофауны различной степени сохранности, обычно представленные карбонатными скелетиками кокколитофорид, обломками кремнистых панцирей диатомовых водорослей и радиолярий, спорами и пылью различных растений, бактериями (рис. 7.8, *а*). Кроме того, в породах морского происхождения и глинистых образованиях аридных зон присутствуют включения различных

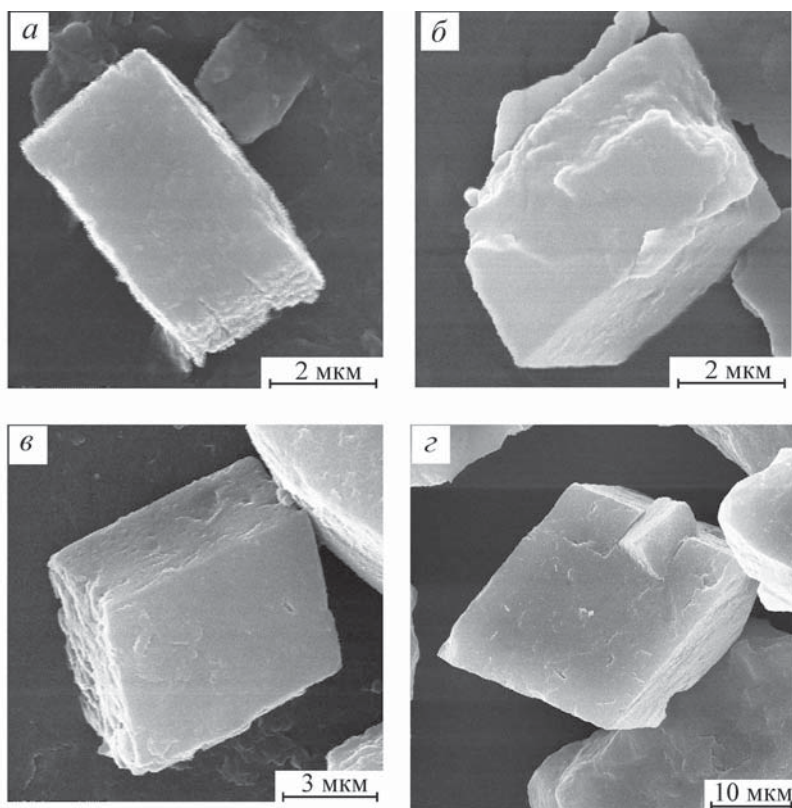


**Рис. 7.5.** Твердые структурные элементы в глинистых породах: *a–e* – зерна полевых шпатов.

солей. Чаще всего это колломорфные скопления тонкодисперсных кристаллов хемогенного кальцита или нитевидные микрокристаллы аутигенного кальцита (Грабовска-Ольшевска, Осипов, Соколов, 1984).

В морских глинистых отложениях нередко включения пирита (рис. 7.8, *б*), джайпурита и других рудных образований. Наконец, многие глины содержат





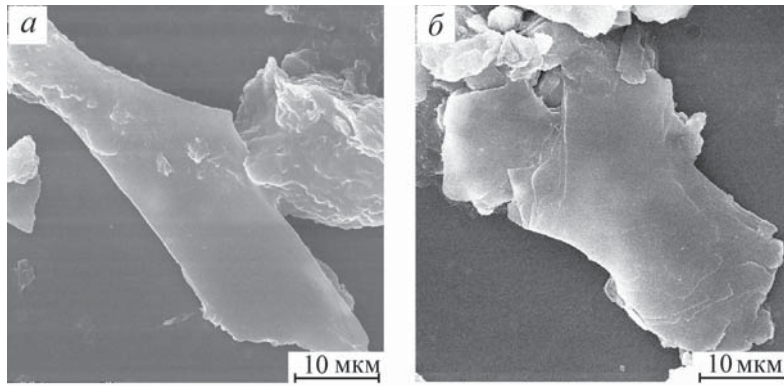
**Рис. 7.6.** Твердые структурные элементы в глинистых породах: *а–г* – зерна кальцита.

включения органических веществ в виде слабо разложившихся органических остатков, гуминовых кислот и других высокомолекулярных соединений. Разложившаяся органика активно взаимодействует с глинистыми минералами, образуя на их поверхности своеобразные органоминеральные комплексы, хорошо различимые под растровым электронным микроскопом по глобулярным агрегатам гуминовых кислот (рис. 7.8, *в*).

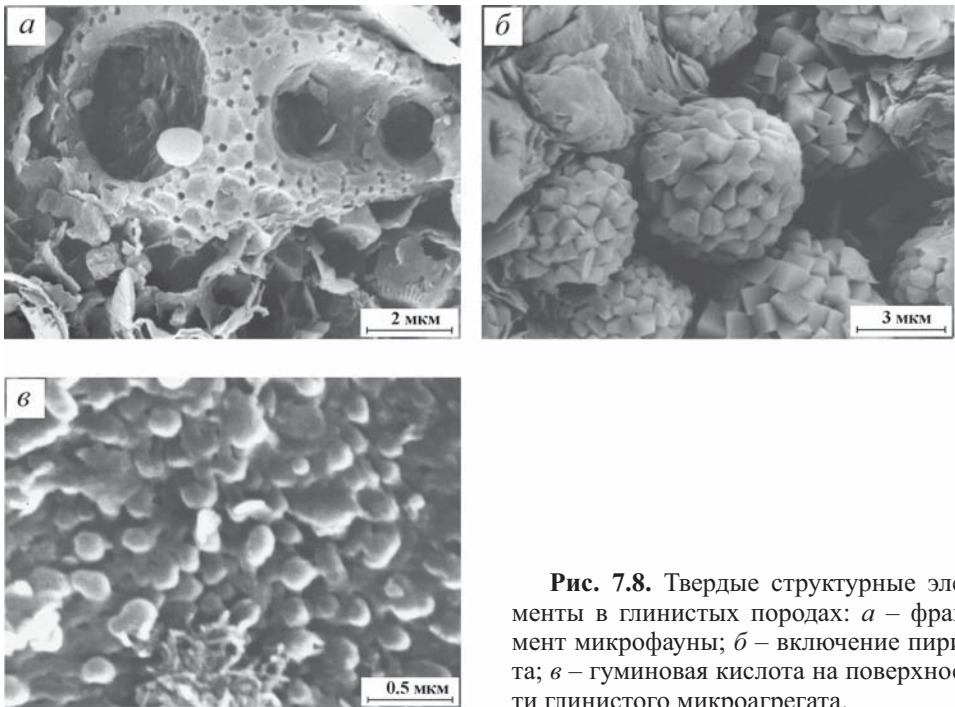
### **7.3.2. Поровое пространство**

Другой компонент структуры породы – поры, которые образуются в результате неплотного прилегания твердых структурных элементов друг к другу. Общая величина пористости породы, а также размер пор и их форма зависят от размера и формы твердых структурных элементов, степени их агрегированности и распределения в пространстве.

В реальных условиях, вследствие полидисперсности, анизотричности и малых размеров твердых структурных элементов, пористость молодых осадков может достигать 85–90%. В плотных литифицированных глинистых породах она составляет 20–30%, а в аргиллитах и алевролитах не превышает 4–10%. Следует также отметить, что на величину общей пустотности, особен-



**Рис. 7.7.** Твердые структурные элементы в глинистых породах: *a–б* – частицы слюды.



**Рис. 7.8.** Твердые структурные элементы в глинистых породах: *a* – фрагмент микрофауны; *б* – включение пирита; *в* – гуминовая кислота на поверхности глинистого микроагрегата.

но у литифицированных глинистых пород, большое влияние могут оказывать трещины и микротрещины.

Помимо *общей* пористости при изучении глинистых пород часто выделяют открытую, закрытую, активную и эффективную пористость (Сергеев и др., 1983). *Открытая* пористость характеризует суммарный объем пор, сообщающихся между собой, а *закрытая* – объем изолированных пор. *Активная* пористость определяется объемом сообщающегося порового пространства

породы за вычетом объема пленок адсорбционной воды. Адсорбционная вода удерживается на поверхности частиц поверхностными силами и не участвует в миграции поровых растворов. *Эффективная пористость* – это объем пор, по которым возможно движение газов и флюидов при определенном градиенте напора. Поэтому величина эффективной пористости зависит от удельной поверхности породы, вязкости поровых растворов и градиента напора.

Размер пор в глинистых породах меняется в широких пределах: от сотых долей до нескольких десятков микрометров. Среди существующих классификаций пор по размерам наиболее обоснована классификация Е.М. Сергеева (Сергеев и др., 1983), составленная для дисперсных пород и подразделяющая поры в соответствии с их генетической принадлежностью и характером передвижения в них воды. Согласно этой классификации выделяются ультракапиллярные поры (менее 0.1 мкм), микропоры (0.1–10 мкм), мезопоры (10–1000 мкм) и макропоры (более 1000 мкм).

Эта классификация была взята авторами за основу. Однако при морфометрических исследованиях возникла необходимость ее некоторой детализации. Это относится, прежде всего, к подразделению микропор на тонкие (0.1–1 мкм), мелкие (1–10 мкм) и крупные (10–100 мкм). Кроме того, за нижнюю границу макропор было принято значение 100 мкм, а не 1000 мкм. Таким образом, в последующих описаниях используются следующие градации пор: *ультрамикропоры* (< 0.1 мкм), *микропоры* (0.1–100 мкм) и *макропоры* (> 100 мкм).

Другая важная характеристика пор – их форма. По морфологии можно выделить следующие виды пор (Грабовска-Ольшевска, Осипов, Соколов, 1984):

1) *изометричные*, у которых отношение линейных размеров двух наиболее различающихся сечений пор не превышает 1.5. Размер поры в этом случае характеризуется диаметром круга, описывающего ее;

2) *анизометричные*, у которых отношение линейных размеров двух наиболее различающихся сечений изменяется от 1.5 до 10. При описании размера в этом случае указывают длину и ширину поры (в некоторых случаях можно указать только среднюю ширину);

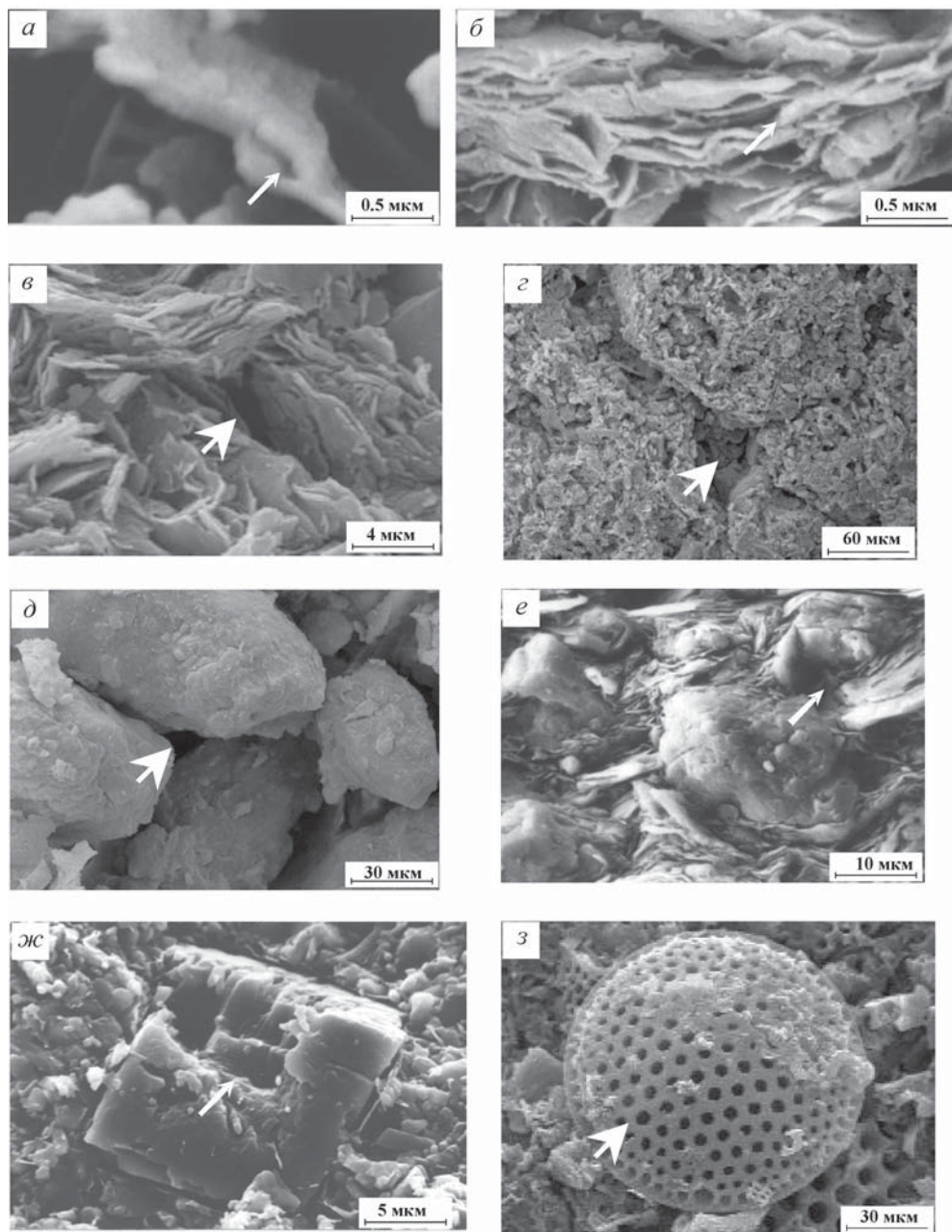
3) *щелевидные*, у которых отношение линейных размеров двух наиболее различающихся сечений превышает 10. Размер таких пор характеризуется только их шириной.

Наличие в глинистых породах структурных элементов различных размерных уровней обуславливает существование нескольких видов пор. Выделяются межчастичные, межультрамикроагрегатные, межмикроагрегатные, межагрегатные, межзернистые, межмикроагрегатно-зернистые, внутризернистые и поры биогенного происхождения (Грабовска-Ольшевска, Осипов, Соколов, 1984).

*Межчастичные* поры возникают внутри ультрамикроагрегатов и микроагрегатов в результате неплотного взаимного прилегания первичных минеральных частиц (рис. 7.9, а). Размеры и формы этих пор определяются морфологией взаимодействующих частиц, их размером и способом контактирования. Внутри ультрамикроагрегатов межчастичные поры имеют щелевидную форму с максимальной шириной не более 0.1 мкм (ультрапоры). При отсутствии в породе ультрамикроагрегатов в микроагрегатах встречаются анизометричные поры шириной до 0.5 мкм, которые также можно называть межчастичными или внутримикроагрегатными.

*Межультрамикроагрегатные* поры образуются между ультрамикроагрегатами и могут иметь самую различную конфигурацию в зависимости от про-





**Рис. 7.9.** Типы пор в глинистых породах (отмечены стрелками): *a* – межчастичные; *б* – межультрамикроагрегатные; *в* – межмикроагрегатные; *з* – межагрегатные; *д* – межзернистые; *e* – межмикроагрегатно-зернистые; *ж* – внутризерновые; *з* – поры биогенного происхождения.

странственного расположения ультрамикроагрегатов (рис. 7.9, б). Преобладают щелевидные и анизометричные поры, ширина первых составляет не более 0.3 мкм, а у вторых может достигать 1 мкм.

*Межмикроагрегатные* поры возникают между микроагрегатами и характеризуются большим разнообразием размеров и формы (рис. 7.9, в). Морфология этих пор во многом зависит от степени литификации глинистых пород. Для молодых слаболитифицированных осадков характерны открытые межмикроагрегатные микропоры диаметром до 15 мкм. У глинистых пород средней степени литификации преобладают изометричные межмикроагрегатные микропоры диаметром не более 5 мкм, а у пород высокой степени литификации – узкие щелевидные микропоры шириной до 15 мкм.

*Межагрегатные* поры в глинистых породах осадочного происхождения встречаются редко. Они характерны для некоторых видов элювиальных глин и широко развиты у лессовых пород (рис. 7.9, г). Поры обычно изометричные, реже анизометричные, их размер изменяется от нескольких до десятков микрометров:

*Межзернистые* поры встречаются в глинистых породах с высоким содержанием песчаных и пылеватых зерен. Возникающие между зернами изометричные и анизометричные микропоры имеют размеры от нескольких до десятков микрометров (рис. 7.9, д).

При определенном сочетании глинистого материала и обломочных зерен в глинистых породах образуются микропоры более сложного строения – *межмикроагрегатно-зернистые* (рис. 7.9, е), преимущественно изометричные и анизометричные с размерами от нескольких до 20 мкм.

В глинистых породах, содержащих карбонатные обломочные зерна, а также включения микрофлоры и микрофауны, встречаются *внутризерновые* поры (рис. 7.9, ж) и поры *биогенного* происхождения (рис. 7.9, з). Первые имеют изометричную форму с диаметром до нескольких микрометров и образуются чаще всего в зернах карбонатного состава в результате выветривания. Поры биогенного происхождения обычно имеют округлую форму и размеры от долей до десятков микрометров.

#### **7.4. Методика микроструктурных исследований глинистых пород**

Среди многочисленных методов, применяемых для изучения микроструктур глинистых пород, наиболее информативным и наглядным является ретровая электронная микроскопия. Важные преимущества РЭМ – возможность получения изображений исследуемой микроструктуры, выполнение различных операций по их обработке и количественной оценке морфометрических и геометрических признаков микроструктуры. Метод позволяет выполнять исследования на небольшом образце в широком диапазоне увеличений от оптических ( $\times 10$ ) до электронно-оптических ( $\times 1000$  и более).

В настоящее время разработано достаточно обширное программное обеспечение (ПО) и аппаратура для количественного анализа РЭМ-изображений поверхности скола образца. Однако из-за отсутствия единой методики препарирования объектов, выбора режимов работы РЭМ, а также многообразия применяемых программ по анализу изображений, получаемые результаты имеют различную достоверность и часто не могут сравниваться между собой. Поэтому, для про-

ведения корректного количественного анализа микроструктуры должен выполняться ряд требований, главные из которых сводятся к следующему:

1) методика подготовки образцов не должна искажать их реальную микроструктуру;

2) необходимо выбирать такой режим работы РЭМ, который будет обеспечивать получение изображения реальной микроструктуры и отвечать формальным требованиям анализа, т.е. получению бинарного изображения с четкими границами между твердыми структурными элементами и порами;

3) для количественного описания микроструктуры по РЭМ-изображениям требуется использование достоверных количественных показателей и соответствующего математического обеспечения, учитывающего специфику анализируемых образцов.

Таким образом, количественный анализ микроструктур глинистых пород должен включать ряд последовательных операций: подготовку образца, выбор режима работы РЭМ, выполнение всех операций по получению корректного высококачественного изображения и съем с него необходимой информации, обработку получаемой информации с применением соответствующего математического обеспечения и расчет количественных показателей. Ниже будут подробно рассмотрены все эти операции.

#### *7.4.1. Подготовка образцов к анализу*

Выбор методики подготовки образцов глинистых пород к количественному анализу морфометрических и геометрических признаков их микроструктуры – один из самых ответственных моментов, во многом определяющий успех проведения количественного анализа и достоверность получаемых результатов. Поэтому перед проведением анализа исследователи должны знать характеристику образцов и в зависимости от типа и состояния глинистой породы использовать ту или иную методику препарирования.

##### *Отбор образцов*

Для микроструктурных исследований используются образцы в виде монолитов, которые отбираются из скважин, обнажений, шурфов, закопашек. После отбора монолита необходимо провести его консервацию (сохранение естественной влажности породы) для предотвращения усадки. С этой целью влажные образцы обычно обворачивают марлей, пропитанной расплавленным парафином или гудроном. Для герметизации образцов также можно использовать специальные пластмассовые контейнеры с крышками или боксы. Для временного хранения можно использовать обвертывание монолита мокрой бумагой или марлей, после чего его помещают в плотно завязанный полиэтиленовый пакет. Все образцы должны иметь этикетки с указанием даты, места и глубины отбора, возраста, генезиса и т. д. Необходимо также пометить верх и низ монолита. Отобранные образцы следует хранить в холодильнике при  $+4^{\circ}\text{C}$ , чтобы не происходило размножение содержащихся в грунте микроорганизмов. В дальнейшем из монолита грунта вырезается образец площадью  $\sim 1 \text{ см}^2$  и толщиной  $\sim 0.5 \text{ см}$ .

Если исследуется микростроение жидких глинистых осадков текучей консистенции, то их просто можно налить в боксы или в закрывающиеся емкости.



Особое внимание следует обращать на сушку образцов и получение исследуемой поверхности. Именно от этих операций зависит сохранение естественной микроструктуры образца и получение высококачественных РЭМ-изображений, удовлетворяющих формальным требованиям анализа.

### *Сушка образцов*

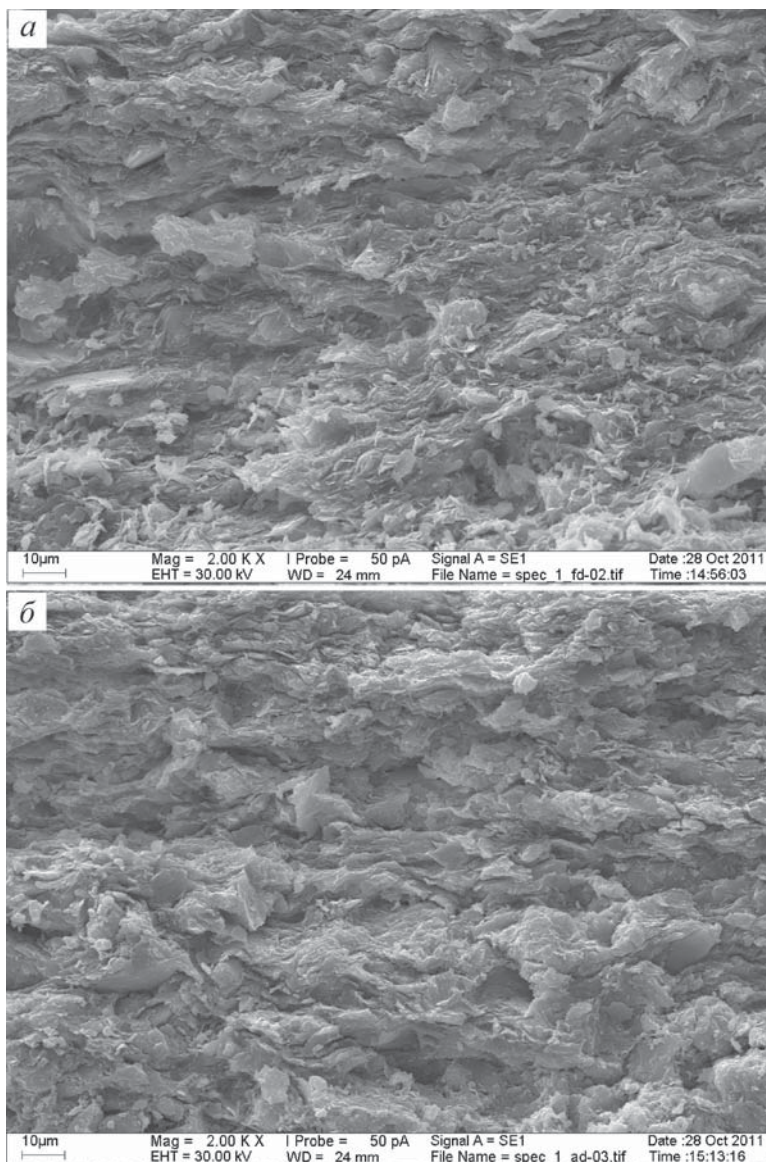
В связи с тем, что в большинстве РЭМ микроструктура изучается в условиях глубокого вакуума (вакуум в камере образцов обычно составляет  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  Па), образцы исследуемых пород должны быть полностью обезвожены. В зависимости от типа глинистой породы возможно применение различных способов сушки образцов: на воздухе или в термостате, вакуумная морозная сушка и др.

Сушка на воздухе или в термостате – наиболее простой и наименее трудоемкий способ. Как правило, его применяют для дегидратации пород с жесткими кристаллизационными или цементационными связями, таких как алевролиты, аргиллиты, глинистые сланцы. Этим же способом можно готовить к анализу высоколитифицированные и сильно уплотненные глины.

Сушка таких пород на воздухе или в термостате не вызывает заметного изменения линейных и объемных размеров образцов. Это дает основание считать, что в данном случае обезвоживание образцов не вызывает изменения их микроструктуры. На рис. 7.10, *а* показана естественная микроструктура сильно литифицированной вендской глины из района г. С.-Петербурга (образец высушен способом вакуумной морозной сушки), а на рис. 7.10, *б* – микроструктура этого же образца, но высушенного на воздухе. Как видно из рисунков, визуально практически невозможно найти какие-либо отличия в микроструктуре этих образцов. Их пористость практически также не изменилась и составила ~34%.

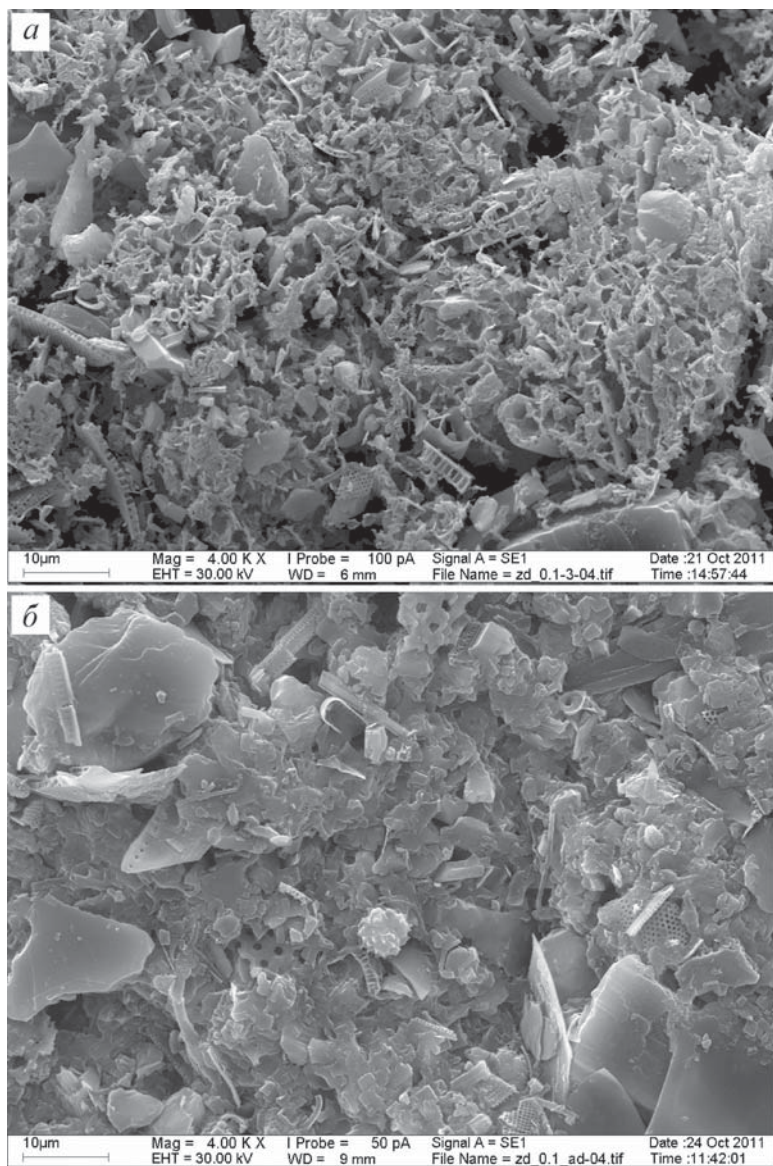
Для пластичных водонасыщенных глинистых пород сушка на воздухе практически не применима, так как процесс дегидратации в них обязательно сопровождается усадкой образца. Поэтому для сохранения микроструктуры для высушивания влажных образцов можно использовать несколько методик. Например, некоторые исследователи для глин применяют сушку методом замещения поровой влаги, который заключается в постепенном замещении поровой влаги жидкостью с более низким поверхностным натяжением (например, ацетоном) и последующей медленной (в эксикаторе над водой) сушке образца (Осипов, Соколов, Румянцева, 1989). Данный метод дает хорошие результаты для относительно плотных образцов, в то время как более рыхлые образцы часто разрушаются при их насыщении ацетоном.

При подготовке биологических образцов часто используется сушка в критической точке, которую некоторые авторы также применяют для сушки влажных глинистых грунтов. Суть методики заключается в том, что при определенных давлениях и температуре некоторые жидкости формируют так называемый флюид, который можно откачать из образца, не создавая мениска, т.е. избегая воздействия капиллярных сил и связанной с ними усадки (Осипов, Соколов, Румянцева, 1989). Однако авторами было установлено, что в результате такой сушки малопрочные глинистые образцы с большой влажностью часто растрескиваются.



**Рис. 7.10.** Микроструктура вендской глины из района г. С.-Петербурга: образец высушен: *a* – способом вакуумной морозной сушки; *б* – на воздухе.

Поэтому, в практике электронно-микроскопических исследований для подготовки образцов водонасыщенных глинистых пород, а также осадков текучей консистенции наиболее широко используют метод вакуумной морозной сушки (Осипов, Соколов, Румянцева, 1989). В основе метода лежит принцип быстрого замораживания влажного образца в жидком азоте при температуре  $-196^{\circ}\text{C}$  и переводе всей поровой влаги в аморфный лед, не обладающий объемным расширением. В дальнейшем лед из пор удаляется путем его сублимации в вакууме. На рис. 7.11



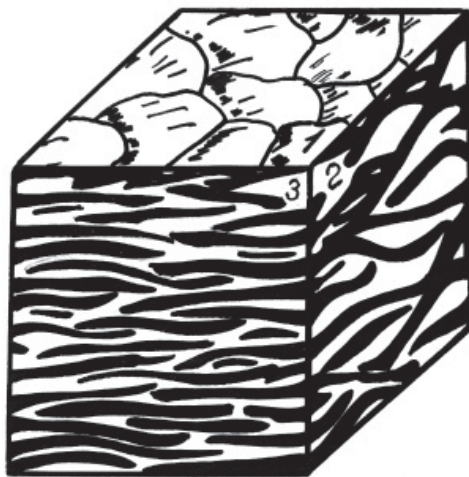
**Рис. 7.11.** Микроструктура морского ила: образец высушен: *а* – способом вакуумной морозной сушки, *б* – на воздухе.

представлены РЭМ фотографии образца морского ила, высушенного методом вакуумной морозной сушки и на воздухе. Можно отметить существенные отличия в микроструктуре этих образцов, выражающиеся, прежде всего, в сильной усадке, слипании тонких пластинчатых частиц в крупные изометричные микроагрегаты и уменьшении общей пористости высушенного образца с 69 до 36%. При этом очень рыхлая ячеистая микроструктура морского ила трансформировалась в плотную матричную микроструктуру осадка, высушенного на воздухе.



Для правильной интерпретации данных о микроструктуре глинистых пород, изучаемых в РЭМ, а также для создания у исследователя достоверного представления о размерах и форме структурных элементов и об их ориентации в пространстве, необходимо изучение соответствующих сечений образца.

Как показывают экспериментальные исследования авторов, для образцов с ориентированной микроструктурой наблюдаются существенные различия в морфометрических и геометрических признаках микроструктуры, получаемых в ортогональных сечениях (рис. 7.12). При этом направление и степень ориентации наиболее правильно определять по одному из перпендикулярных сечений (2 или 3). Сечение параллельное напластованию (1) вообще не пригодно для количественной оценки ориентации, так как на нем видны лишь довольно изометричные в плане листообразные микроагрегаты глинистых частиц.



**Рис. 7.12.** Схематическое изображение образца с ориентированной микроструктурой: 1 – сечение параллельное напластованию; 2, 3 – сечения перпендикулярные напластованию.

Несколько иная ситуация наблюдается при исследовании образцов с достаточно однородной и неориентированной микроструктурой. В этом случае практически на всех сечениях повторяется однотипный структурный мотив. В таких породах можно ограничиться исследованием какого-либо одного случайного сечения, количественный анализ морфометрических и геометрических признаков которого дает достаточно реальную характеристику микроструктуры.

Исходя из изложенного, для количественных микроструктурных исследований целесообразно использовать сечение, перпендикулярное напластованию образца, так как оно наиболее информативное и содержит данные не только о размере структурных элементов, но и об их ориентации. Обычно это делается как для ориентированных, так и для неориентированных образцов.

Исследование микроструктуры в РЭМ возможно при наличии микрорельефа на изучаемой поверхности образца. Вследствие большой глубины фокуса и формирования полутонового изображения, оно воспринимается глазом человека, как объемное. РЭМ-изображения (электронные микрофотографии) отличаются чрезвычайно большим диапазоном изменения яркости и контрастности. К сожалению, столь высококачественные изображения не всегда могут служить хорошей основой для количественного анализа микроструктуры в связи с отсутствием четких границ между порами и частицами, а также наличием многочисленных затененных участков.

Существует несколько способов подготовки исследуемой поверхности для проведения количественного анализа микроструктуры по РЭМ-изображениям:

- скол без последующей очистки,
- скол с последующей очисткой,
- изготовление аншлифа без пропитки,
- изготовление аншлифа с пропиткой контрастирующим веществом.

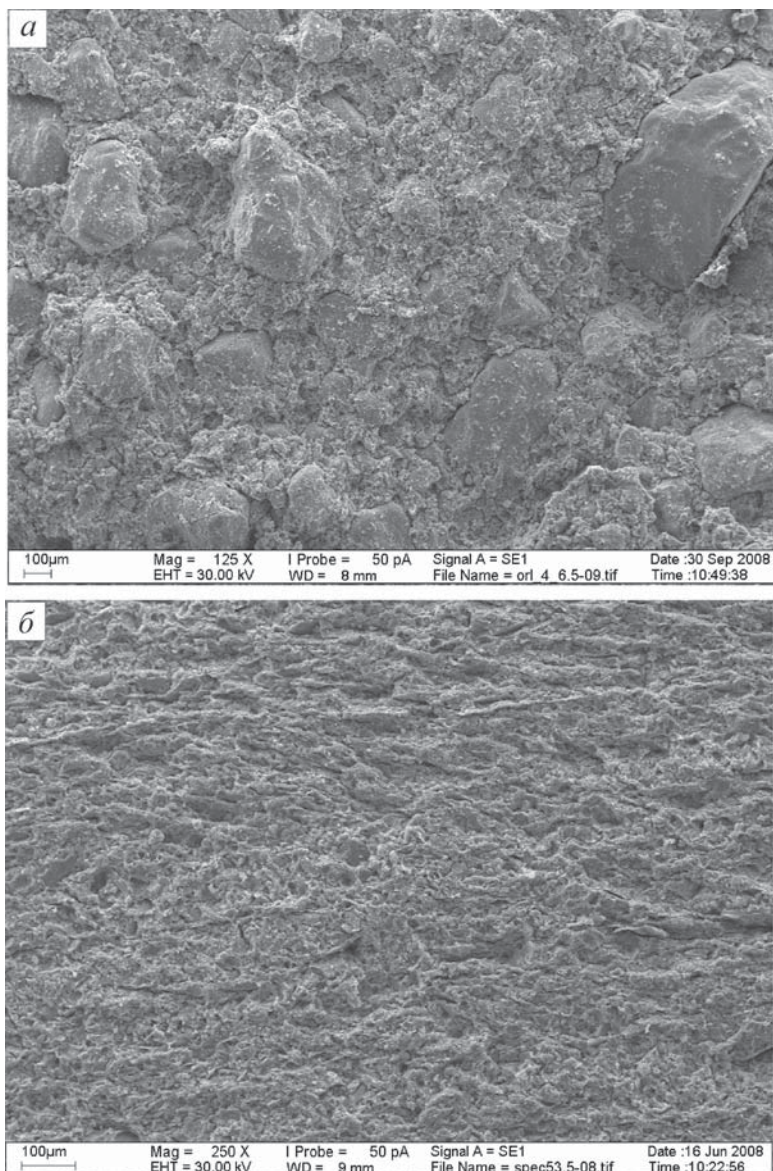
*Скол без последующей очистки* используется для подготовки образцов глинистых пород с большим содержанием песчаных и пылеватых зерен. Для получения относительно ровной поверхности скола рекомендуется сначала по периметру предварительно высушенного образца проточить «шейку», затем образец следует заморозить в жидком азоте и после этого с помощью специальных кусачек произвести раскол по подготовленной «шейке».

Такая методика получения скола позволяет получить довольно ровную исследуемую поверхность и минимизировать выпадение песчаных и пылеватых зерен из сечения раскола. На рис. 7.13, *а* показано РЭМ-изображение такой поверхности.

Особо следует отметить подготовку образцов глинистых осадков с текучей консистенцией. В этом случае осадок переливается в специальный разъемный металлический контейнер, в котором он замораживается в жидком азоте и затем раскалывается на две половинки для получения ненарушенной поверхности. После этого замороженный осадок в контейнере высушивается способом вакуумной морозной сушки.

*Скол с последующей очисткой* предусматривает после получения скола любым способом сначала зачистку поверхности с помощью абразивных материалов (обычно используется тонкая наждачная бумага), а затем очистку затертой поверхности от шлама с помощью адгезионной ленты (скотча). Этот способ используется для подготовки предварительно высушенных по методу вакуумной морозной сушки образцов «мягких» глин, содержащих незначительное количество пылеватых и песчаных зерен. К сожалению, после обработки поверхности скотчем часто происходит вырыв с поверхности отдельных твердых структурных элементов-зерен, что приводит к появлению ложных пор, часто искажающих результаты анализа (рис. 7.13, *б*).

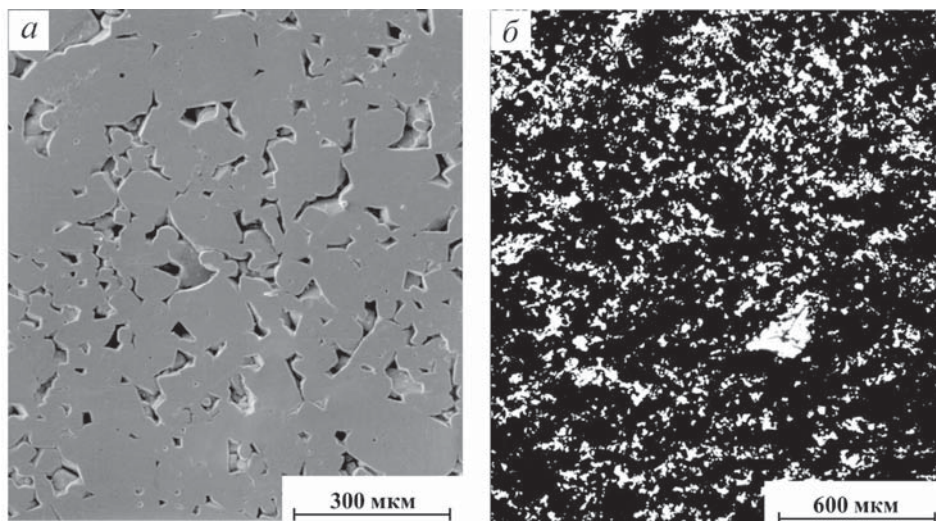
*Изготовление аншлифа без пропитки* (рис. 7.14, *а*) обычно применяется при подготовке образцов прочных пород, таких, как высоколитифицированные глины, аргиллиты, алевролиты, глинистые сланцы и др. Полутоновые РЭМ-изображения таких образцов состоят из плоских участков, представленных минеральными частицами, и пор с резкими границами и могут успешно использоваться для проведения количественного анализа микроструктуры.



**Рис. 7.13.** Подготовка исследуемой поверхности. РЭМ-изображение скола образца: *а* – моренного суглинка без последующей очистки; *б* – высоко литифицированной глины с последующей очисткой.

*Изготовление анилифа с пропиткой контрастирующим веществом (рис. 7.14, б) является наиболее приемлемым способом подготовки исследуемой поверхности образца для проведения корректного количественного анализа микроструктуры. В этом случае получаемое РЭМ-изображение максимально приближено к бинарному, и ошибка, связанная с выбором уровня дискриминации, будет минимальной.*





**Рис. 7.14.** Подготовка исследуемой поверхности: *а* – поверхность алевролита, подготовленная по способу изготовления аншлифа без пропитки; *б* – поверхность лесса, подготовленная по способу изготовления аншлифа с пропиткой контрастирующим веществом.

#### *Монтаж подготовленных образцов на смотровом столике*

Высушенные образцы с подготовленной поверхностью монтируются на специальном смотровом столике. Для этого используют электропроводный клей на серебряной или углеродной основе, который создает хороший электрический контакт образца с металлическим корпусом прибора. В настоящее время для монтажа образцов на смотровом столике стали широко применять двухсторонний электропроводный скотч или электропроводный вакуумный пластилин.

Порошковые образцы обычно монтируют с помощью двухстороннего электропроводного скотча, приклеенного одной стороной к смотровому столику. На свободную поверхность скотча насыпается небольшая навеска порошка, излишки которой сдуваются с помощью «груши» или струей сжатого воздуха.

#### *Нанесение электропроводного покрытия на поверхность образца и выбор режимов работы РЭМ*

Процесс исследования микроструктуры в РЭМ основан на сканировании электронного зонда по поверхности образца, в результате чего формируется сигнал (например, сигнал вторичных электронов), который в дальнейшем фиксируется соответствующим детектором, усиливается, преобразуется и воспроизводится в виде РЭМ-изображения на экране видеомонитора.

Если электронный зонд сканирует по поверхности электропроводного образца (например, металла), то электрический заряд, формирующийся на исследуемой поверхности в результате сканирования, стекает на землю и не создает артефактов на РЭМ-изображениях.

Другая ситуация возникает при изучении в РЭМ сухих неэлектропроводных образцов, в том числе сухих глинистых пород – типичных диэлектриков. В этом случае при сканировании диэлектрического образца электронным зондом, на его поверхности начнет скапливаться наведенный электростатический заряд. В результате, через некоторое время, на РЭМ-изображении появятся артефакты в виде ярких светлых пятен, искажающих изображение микроструктуры.

Для предотвращения эффекта зарядки поверхности образца, а также увеличения коэффициента вторичной эмиссии и улучшения качества РЭМ-изображений на образцы в вакууме напыляется тонкая металлическая пленка, способствующая стеканию электростатического заряда на землю.

Для напыления можно использовать любой металл: медь, железо, алюминий. Однако наилучшие результаты (наиболее высококачественные РЭМ-изображения) получаются при использовании для напыления золота, которое имеет один из наивысших коэффициентов вторичной эмиссии и позволяет получать с помощью установки катодного напыления в вакууме тонкую сплошную пленку толщиной 5–10 нм. Помимо этого золото не окисляется, и образец можно долго хранить и в дальнейшем многократно исследовать в РЭМ.

Проблема напыления образцов отпадает при работе на некоторых современных РЭМ, оснащенных специальной системой получения высокоразрешающих изображений в низковольтном режиме. При ускоряющем напряжении 1 кВ разрешающая способность таких РЭМ при исследовании ненапыленных образцов может достигать 1.5 нм. К сожалению, эти приборы пока очень дорогие и мало используются для рутинной работы.

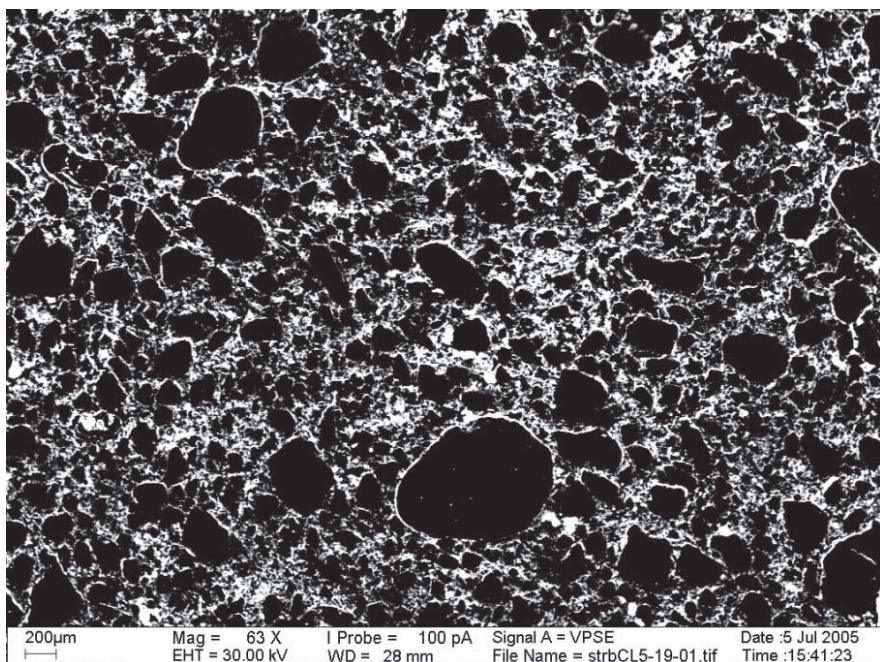
Наряду с правильной методикой подготовки образцов другое важное условие реализации метода количественного анализа микроструктуры – корректность получаемых РЭМ-изображений. Это означает, что они должны адекватно отражать реальную микроструктуру исследуемых пород и удовлетворять формальным требованиям анализа.

Наилучшие результаты при проведении количественного анализа микроструктуры получаются при просмотре образцов-аншлифов, пропитанных люминофором, в режиме катодolumинесценции (рис. 7.15). При этом формируется практически бинарное изображение, на котором поры, заполненные люминофором, будут светлыми, а минеральные частицы – темными. Основная трудность использования данного режима работы РЭМ при изучении тонкодисперсных глинистых пород – высокая вязкость люминофора, что не всегда позволяет полностью пропитать образец. Поэтому, для количественных микроструктурных исследований довольно часто используется сигнал вторичных электронов.

#### ***7.4.2. Количественный анализ микроструктуры глинистых пород по РЭМ-изображениям***

Количественный анализ микроструктуры глинистых пород можно осуществлять с помощью программного обеспечения «STIMAN-3D» (Structure Image Analysis), разработанного В.Н.Соколовым, Д.И.Юрковцом и О.В.Разгулиной (2008).

Данный вид анализа – один из наиболее эффективных методов исследования микростроения пород. Для него характерна низкая стоимость исследова-



**Рис. 7.15.** РЭМ-изображение полированного аншлифа образца моренного суглинка, полученное в режиме катодолуминесценции.

ний, так как он заменяет целую серию стандартных трудоемких и дорогостоящих определений и существенно сокращает время проведения анализов. Важное преимущество разработанного метода – использование образцов малого размера (объемом не более 1 см<sup>3</sup>). Помимо этого появились возможности определения новых показателей, например, таких интегральных параметров микроструктуры, как коэффициент извилистости поровых каналов и ряд других, которые раньше не оценивались.

Одним из принципиальных отличий ПО «STIMAN-3D» является возможность изучения полидисперсных грунтов, микроструктурные особенности которых не могут быть изучены при каком-то одном фиксированном увеличении. Таким образом, для исследования полидисперсных микроструктур вводится не одно, а серия разномасштабных изображений одного участка, перекрывающих весь диапазон размеров встречающихся структурных элементов. В соответствии с алгоритмом анализа увеличения РЭМ-изображений изменяются по правилу геометрической прогрессии. Это позволяет приводить данные о количестве, размере и форме отслеженных элементов, полученные при каждом последующем увеличении, к начальному увеличению. В результате получается интегральная информация обо всех структурных элементах – от самых мелких до крупных. Для однородных микроструктур данные, полученные по одному участку, будут соответствовать усредненным показателям микроструктуры для всего образца. Ниже будут рассмотрены все этапы морфологического анализа с помощью ПО «STIMAN-3D».

Исследование микроструктуры начинается с ввода изображений в ЭВМ. В современных цифровых приборах эту функцию выполняет штатное программное обеспечение встроенного персонального компьютера (ПК) микроскопа, которое при этом позволяет управлять и режимами работы оборудования (ускоряющим напряжением, типом детектора и т.д.).

После ввода изображений, но перед их анализом, реализуется этап предварительной обработки изображений, направленный на улучшение их информативности, как для количественного анализа, так и для визуального изучения оператором. В ПО «STIMAN-3D» реализованы функции пространственной и частотной фильтрации. Помимо хорошо известных методов обработки в пространственном домене, к которым относятся медианная и гауссовская фильтрации, свертки с различными матрицами ядра, коррекция яркости и контрастности и др., при РЭМ исследованиях возникает потребность и в других методах обработки изображений. Например, на практике очень полезными оказываются операции компенсации нестационарности РЭМ-изображения (неоднородности по яркости), коррекции дисторсионных искажений и ряд других.

Более интересна обработка изображения в частотном домене, где изображение представляется в виде совокупности гармоник различной частоты и амплитуды. Примером преобразования, переводящего изображение в частотный домен, является Фурье-преобразование. Воздействием на те или иные гармоники можно, например, подавлять или усиливать регулярные составляющие, присутствующие на изображении (Соколов и др., 1998).

ПО «STIMAN-3D» позволяет проводить обработку изображений в пространственном и частотном доменах. Имеется набор функций для выполнения арифметических операций над спектрами, маскирование различными типами масок и др.

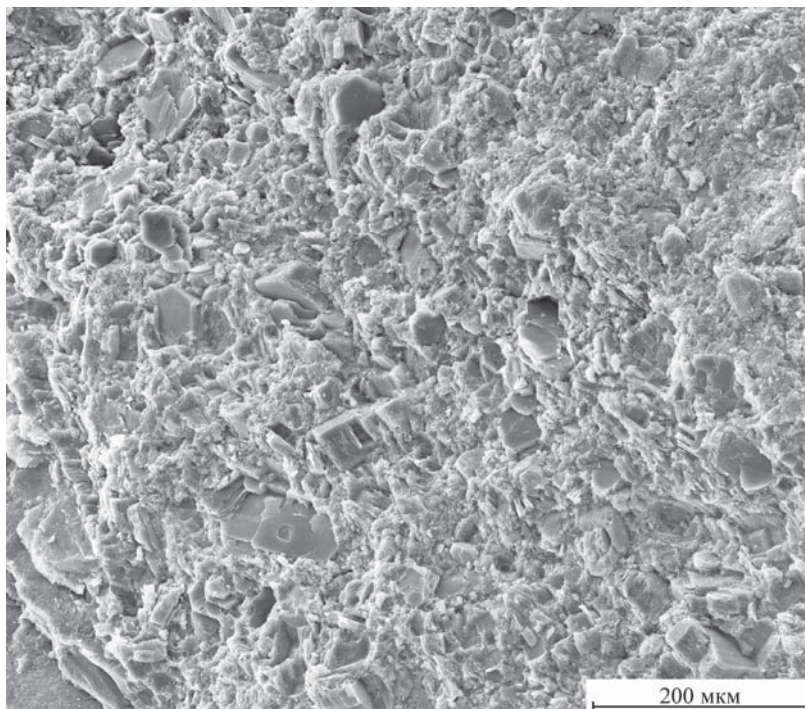
Другая возможность, открывающаяся в частотном домене, – деконволюция – операция обратная свертке, позволяющая увеличивать резкость изображения на основе учета аппаратной функции деградации. Существуют и другие методы, такие как Виннеровская и Кэнноновская фильтрация, хорошо известные специалистам, занимающимся анализом аэрофото- и космических снимков, но не находившие ранее применение в РЭМ. Эти возможности также реализованы в ПО «STIMAN-3D», применительно к анализу РЭМ-изображений (Соколов, Юрковец, Разгулина, Мельник, 2004).

В том случае, когда необходимо проанализировать большой по площади участок при большом увеличении, ПО «STIMAN-3D» позволяет проводить автоматическую сшивку соседних изображений и получать панорамное изображение. При этом проводится коррекция яркости и контраста соседних изображений, устранение разномасштабности и дисторсионных отклонений на совмещаемых границах этих изображений (рис. 7.16) (Соколов и др. 2001).

### *Планиметрический морфологический анализ*

Обработанные изображения подвергаются планиметрическому бинарному или полутоновому морфологическому анализу. Первый тип анализа предполагает получение количественной информации по бинарному изображению, а





**Рис. 7.16.** Панорамное изображение поверхности глинистой породы, состоящее из 42 полутоновых РЭМ-изображений (6 рядов по 7 изображений в ряду), увеличение  $\times 1000$ .

второй – по полутоновому. Очевидно, что для бинарного анализа требуется преобразование исходного обычно полутонового изображения. Наиболее простой метод бинаризации – пороговый метод, который, однако, имеет и наибольшие недостатки. Он не позволяет учитывать неравномерное распределение яркости по площади кадра, т.е. нестационарность изображения (рис. 7.17). Для РЭМ это особенно актуально в связи с физическими особенностями формирования контраста и сложностью микроструктуры большинства образцов.

В некоторых случаях хороших результатов удается добиться благодаря методу бинаризации аппроксимирующей поверхностью, успешно используемому в «STIMAN-3D» наряду с классической методикой (Соколов, Юрковец, Разгулина, 2008). На рис. 7.18 проиллюстрирован пример бинаризации нестационарного изображения аппроксимирующей поверхностью 1-го порядка. Однако следует отметить, что бинаризация – во всех случаях процесс неоднозначный и часто даже неразрешимый. Иногда возможно обойти эту проблему за счет специальной подготовки образца. Например, при анализе порового пространства структуры можно подготовить образец в виде полированного аншлифа, пропитанного люминофором, о чем уже писалось ранее. При РЭМ-съемке такого образца в режиме катодolumинесценции будет получено изначально бинарное корректное изображение пористой микроструктуры, состоящее из светлых участков – пор и темных – зерен (см. рис. 7.15).

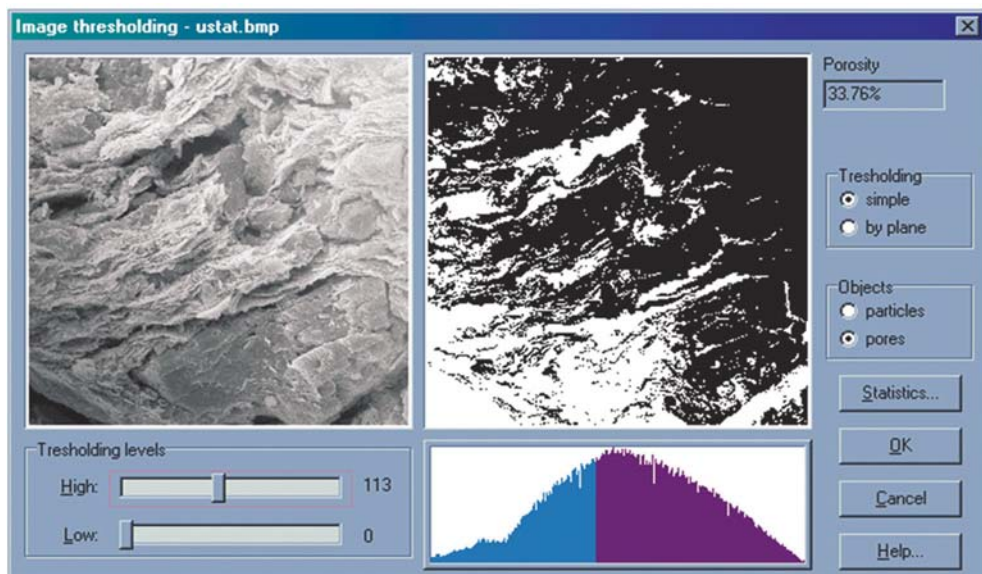


Рис. 7.17. Бинаризация полутонового РЭМ-изображения пороговым методом.

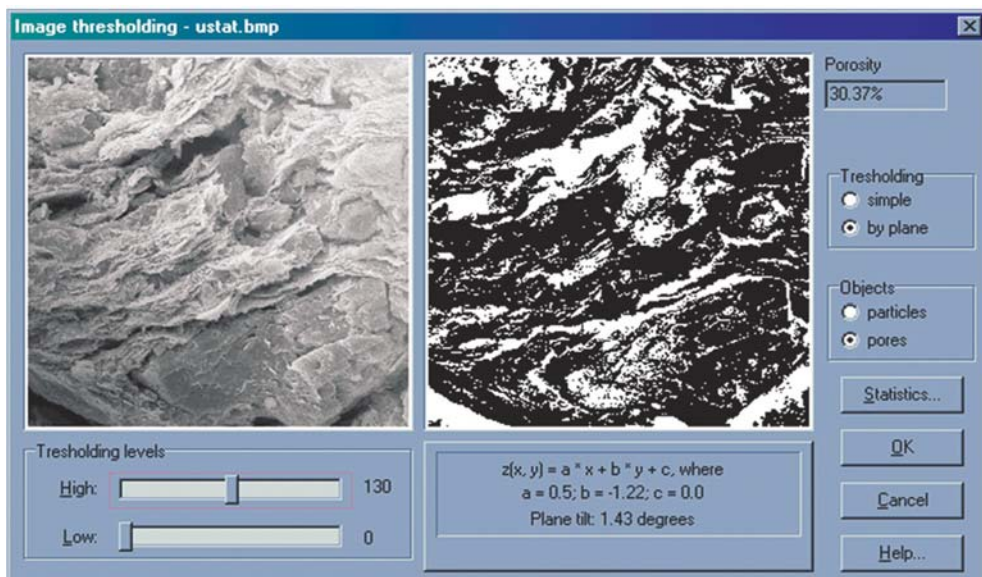


Рис. 7.18. Бинаризация полутонового РЭМ-изображения аппроксимирующей плоскостью.

При вычислении морфологических характеристик может потребоваться разделение контактирующих структурных элементов или оценка размеров контактных площадок. ПО «STIMAN-3D» для этих целей реализует два наиболее эффективных метода: метод «водоразделов» и метод на основе диаграмм Вороного (Соколов и др., 2002).



После проведения морфологического анализа бинарного изображения с помощью ПО «STIMAN-3D» могут быть получены следующие количественные морфологические характеристики микроструктуры: размер и форма структурных элементов, величина общей пористости, удельная поверхность, проницаемость. Разработан модуль для оценки округлости микрообъектов по РЭМ изображениям (Соколов и др., 2005), позволяющий автоматически опеределять все литологические коэффициенты, характеризующие форму песчаных и пылеватых зерен: коэффициент сферичности Рилея, коэффициент округлости Коха, коэффициент окатанности Уоделла. Полученные результаты обрабатываются в модуле статистического анализа, который позволяет строить гистограммы распределения пор и частиц по различным параметрам, выделять на гистограммах отдельные категории пор и оценивать их вклад в общую пористость.

Другой тип морфологического анализа – полутоновой морфологический анализ, в котором параметры микроструктуры вычисляются прямо по исходному полутоновому изображению. К этому методу, прежде всего, относится вычисление розы ориентации и коэффициента анизотропии методом градиента интенсивности сигнала (Tovey, Hounslow, Wang, 1995).

Особый специализированный параметр, вычисляемый в ходе полутонового морфологического анализа, – коэффициент извилистости поровых каналов (рис. 7.19) (Соколов, Юрковец, Разгулина, 1997), который является важной характеристикой микроструктуры дисперсных пористых пород и входит практически во все выражения, связывающие пористость с проницаемостью. Особая роль предназначается коэффициенту извилистости при оценке процессов диффузионно-осмотического переноса в породах и почвах, так как скорость диффузионно-осмотического переноса в основном зависит от геометрии, т.е. извилистости поровых каналов.

Под коэффициентом извилистости  $K$  понимается отношение длины пористого образца  $l$  в направлении фильтрации к минимальной длине извилистой линии тока жидкости или газа  $l_{кр}$  в этом образце:

$$K = \frac{l}{l_{кр}}. \quad (7.9)$$

Кратчайший канал отыскивается с помощью рекурсивного итерационного алгоритма, минимизирующего сумму:

$$\sum_{\substack{(x,y) \in L \\ L \in \Omega(G)}} g(x,y) \rightarrow \min, \quad (7.10)$$

где  $\Omega(G)$  – множество всех непрерывных кривых, соединяющих противоположные границы изображения.

Примером полутонового морфологического анализа в частотном домене служит определение таких классификационных интегральных характеристик, как параметр дисперсности  $D$ , вычисляемый как соотношение интегралов энергетического спектра Фурье по кольцевым сегментам, и коэффициент анизотропии  $A$ , рассчитываемый по угловым сегментам соответственно (Соколов, Юрковец, Разгулина, Мельник, 1998).

В связи с тем, что строение глинистых пород часто отличается полидисперсностью и гетерогенностью, то микроструктурные исследования требуют



**Рис. 7.19.** Оценка коэффициента извилистости поровых каналов в глинистой породе по РЭМ-изображению.

проведения морфологического анализа при нескольких степенях увеличения, перекрывающих весь диапазон встречающихся размеров структурных элементов и, возможно, на нескольких участках, в случае неоднородных структур. Реализация этого подхода является основной отличительной чертой ПО «STIMAN-3D». С этой целью в разработанной программе имеются средства для объединения морфологических данных по разным увеличениям (Соколов, Румянцева, Ковбаса, 1988) и разным участкам (Соколов, Юрковец, Разгулина, Мельник, 1999). Также есть возможности оценки представительности получаемых результатов и статистического анализа всей совокупности полученных данных.

### *Стереометрический анализ микроструктуры*

Традиционная интерпретация РЭМ-изображений предполагает получение лишь плоских (планиметрических) характеристик микроструктуры, что обусловлено планиметрической сущностью изображения. Однако, имея два или более изображений, полученных, например, под разными углами (стереоизображения), можно провести трехмерную реконструкцию представленной на них сцены и в дальнейшем получить объемные морфологические характеристики.

Наиболее распространенная методика получения стереопар в РЭМ заключается в повторной съемке одного и того же участка поверхности, наклоненного под разными углами (5–12°) по отношению к электронному зонду (рис. 7.20) (Соколов, Юрковец, Мельник, 1996).

Для вычисления высот микрорельефа поверхности по РЭМ-стереоизображениям (при увеличениях 500 раз и выше) используются следующие формулы:

$$X = \frac{x_1 + x_2}{2M \cos \alpha}; Y = \frac{y_1 + y_2}{2M}; Z = \frac{x_1 - x_2}{2M \sin \alpha}, \quad (7.11)$$

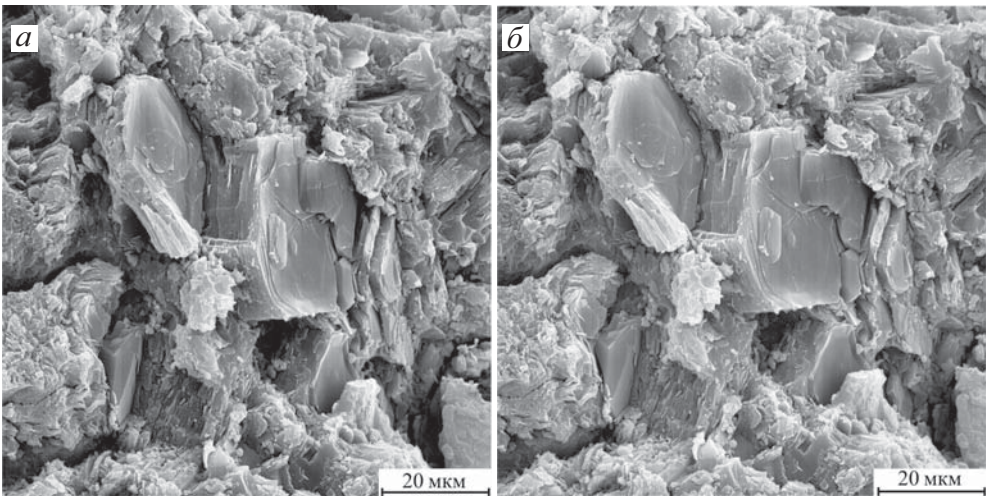
где  $X, Y, Z$  – пространственные координаты микрообъекта;  $x_1, x_2, y_1, y_2$  – плоские координаты объекта на левом и правом снимках;  $\alpha$  – стереоугол;  $M$  – увеличение РЭМ снимка.

Главная проблема автоматического стереометрического анализа – поиск идентичных точек на стереоизображениях (в случае стереопары на левом и правом изображениях).

Для ее решения разработан дополнительный блок программ, позволяющий проводить трехмерную реконструкцию микрорельефа по РЭМ-стереоизображениям. С этим связано появление в названии программы дополнительной аббревиатуры «3D». Алгоритм, положенный в основу этого блока, работает по иерархической схеме. Отождествление выполняется на основании поиска максимума величины корреляции локальных окрестностей пары элементов (Соколов, Юрковец, Разгулина, 2008):

$$K_{a,b} = -\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n |(g_a(i, j) - \mu_a) - (g_b(i, j) - \mu_b)|, \quad (7.12)$$

где  $m, n$  – размеры окрестностей точек  $a$  и  $b$  по горизонтали и вертикали соответственно,  $g_a(i, j), g_b(i, j)$  – уровни яркостей элементов, находящихся в



**Рис. 7.20.** РЭМ-стереоизображения поверхности образца кимберлита:  $a, b$  – левое и правое изображения, наклоненные под углом  $\alpha = 8^\circ$ .

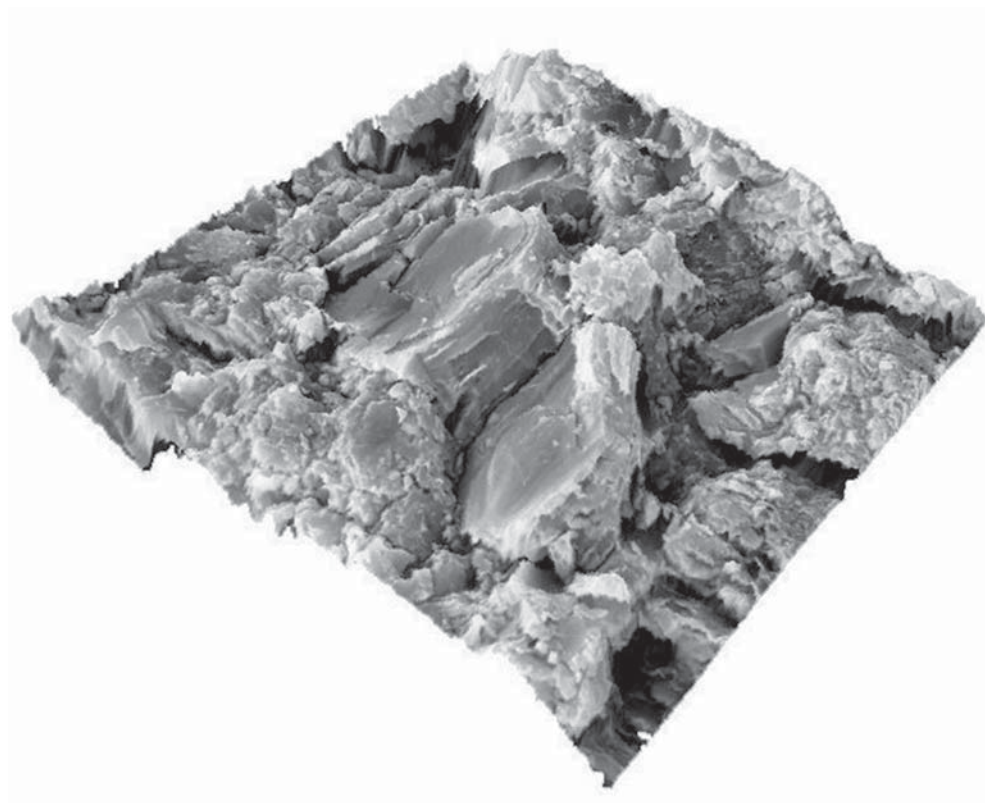
$i$ -столбцах и  $j$ -строках окрестностей  $a$  и  $b$  соответственно,  $\mu_a, \mu_b$  – средние значения яркостей в этих окрестностях.

Использование в этих формулах средних значений яркостей в коррелируемых окрестностях делает их устойчивыми к разнице в освещенности, что имеет большое значение при обработке РЭМ-изображений.

На рис. 7.21 показана трехмерная блок-диаграмма, представляющая результат трехмерной стереореконструкции микрорельефа поверхности образца кимберлита, показанного ранее на рис. 7.20 (увеличение  $\times 1500$ ).

Для ускорения решения некоторых практических задач, когда не требуется полная трехмерная реконструкция всего участка, а необходимо лишь построить профиль микрорельефа по выбранным точкам поверхности образца, разработан экспресс метод вычисления высот (Соколов и др., 2003).

Полученные в ходе стереореконструкции объемные цифровые модели представляют как самостоятельный интерес для изучения геометрических характеристик микрорельефа, так и используются для дальнейшего морфологического анализа в целях получения объемных морфологических характеристик. Вычисление объемных морфологических характеристик во многом схоже с планиметрическими, только вместо площадей вычисляются объемы, вместо эквивалентных диаметров – эквивалентные сферы, и т.д.



**Рис. 7.21.** Трехмерная блок-диаграмма микрорельефа поверхности образца кимберлита (увеличение 1500).



## 7.5. Структурообразование при седиментогенезе

### 7.5.1. Процессы агрегации и коагуляции в глинистых системах

Для объяснения механизма структурообразования следует раскрыть содержание таких терминов, как *агрегация*, *коагуляция*, *флокуляция*, *диспергирование* и *пептизация*, которые используются при описании процессов структурообразования осадков. В геологической и физико-химической литературе нет единого понимания этих терминов, что сильно усложняет их использование.

Под *агрегацией* (от лат. *aggregation* – присоединение) понимается процесс образования более укрупненных структурных элементов (пластинчатых или листообразных ультрамикроагрегатов, микроагрегатов) в результате слипания по базальным поверхностям первичных глинистых частиц, потерявших устойчивость (Van Olphen, 1963, 1977; Осипов, 1979; Осипов, Соколов, Румянцева, 1989). По мнению авторов, такое расположение частиц, слагающих ультрамикроагрегаты и микроагрегаты, указывает на возможность их агрегации преимущественно в ближнем потенциальном минимуме (Osipov, Sokolov, 1978, a; Осипов, 1979; Осипов, Соколов, Румянцева, 1989; Осипов, Соколов, Еремеев, 2001). Безусловно, при определенных условиях, например, при высоком энергетическом барьере и большой глубине дальнего потенциального минимума ( $\sim 5\text{--}10\text{ kT}$ ), агрегация коллоидных частиц в разбавленных дисперсиях также может происходить и в дальнем потенциальном минимуме (Ефремов, 1971; Запольский, Баран, 1987). Отличительной особенностью процесса агрегации является то, что он не приводит к объемному структурированию дисперсии. Обычно агрегаты участвуют в седиментогенезе независимо друг от друга, подчиняясь силам гравитации.

*Коагуляцией* (от лат. *coagulatio* – свертывание, сгущение) обычно считается процесс взаимодействия первичных частиц или их ассоциаций (ультрамикроагрегатов, микроагрегатов и агрегатов) в концентрированных дисперсиях (гелях) или осадках с образованием сплошной объемной структуры из твердой фазы. В зависимости от физико-химических условий процесса осадконакопления коагуляция может развиваться как в дальнем, так и в ближнем коагуляционном минимумах. При этом часто используются термины *дальняя* или *ближняя* коагуляция. В обоих случаях, как при агрегации, так и при коагуляции, процесс идет с уменьшением поверхностной энергии системы.

В зарубежной научной литературе вместо термина *коагуляция* часто используется термин *флокуляция* (от лат. *flocculi* – клочья, хлопья), которые многие авторы считают тождественными (Van Olphen, 1977; Mitchell, Soga, 2005). В то же время некоторые исследователи используют термин *флокуляция*, как особый вид коагуляции, когда речь идет о процессе формирования рыхлых хлопьевидных агрегатов – флокул под воздействием различных полимеров (флокулянтов) (Фридрихсберг, 1974; Запольский, Баран, 1987; Шукин, Перцов, Амелина, 2007).

Применительно к глинистым осадкам, многие зарубежные исследователи (Rosenqvist, 1959; Pusch, 1966; O'Brien, 1971; Benett, Bryant, Keller, 1977, 1981) используют термин *флокуляция* для описания формирования специфических структурных элементов флокул, в которых отдельные доменоподобные микроагрегаты глинистых частиц контактируют по типу базис–скол и формируют специфическую микроструктуру карточного домика.

*Диспергированием* или *диспергацией* (от лат. *dispergo* – рассеиваю, рассыпаю) называют такое измельчение твердых или жидких тел в окружающей среде, при котором резко повышается дисперсность и образуется дисперсная система, обладающая значительной межфазной поверхностью. Диспергирование горных пород в процессе их выветривания является одним из главных источников образования высокодисперсных глинистых частиц – основного минерального компонента глинистых осадков. При этом, если сформированная дисперсная система состоит из неагрегированных тонких глинистых частиц или ультрамикрoагрегатов, то ее называют диспергированной (Van Orphen, 1963, 1977).

*Пептизацией* или *дезагрегацией* (дефлокуляцией) называется процесс, обратный коагуляции – переход в коллоидный раствор осадков, образовавшихся при коагуляции (Фридрихсберг, 1974; Воюцкий, 1975). Данный процесс сопровождается самопроизвольным распадом агрегатов. Пептизация отличается от диспергирования твердой фазы тем, что энергия затрачивается на работу против молекулярных, а не против химических сил при этом затраты на увеличение поверхности раздела фаз не происходит.

Структурообразование глинистых осадков при седиментогенезе начинается с агрегации и коагуляции тонкодисперсных глинистых частиц в водоемах. Общие закономерности процессов агрегации и коагуляции гидрофобных коллоидных систем хорошо описываются теорией ДЛФО (см. раздел 5.2.3), в основе которой лежит баланс сил молекулярного притяжения между частицами и противостоящих им сил ионно-электростатического отталкивания диффузных слоев (ДЭС). Несмотря на то, что глины относятся к гидрофильным коллоидам (Осипов, 1979; Запольский, Баран; 1987, Осипов, Соколов, Румянцева, 1989), теория ДЛФО также довольно успешно используется и для описания процессов структурообразования в глинистых системах. Это стало возможным после включения в теорию ДЛФО структурной составляющей расклинивающего давления – расклинивающего действия тонких гидратных пленок адсорбированных молекул воды на лиофильных (гидрофильных) поверхностях минеральных частиц (Дерягин, Чураев, Муллер, 1985).

В соответствии с теорией ДЛФО закономерности агрегации и коагуляции в глинистых дисперсиях зависят от характера суммарного энергетического взаимодействия минеральных частиц. Последующие исследования позволили оценить факторы, влияющие на процессы агрегации и коагуляции дисперсных частиц. Так в работах Б.В. Дерягина (1937, 1940), Б.В. Дерягина и Л.Д. Ландау (1941), Е. Фервея и Т. Овербека (Verwey, Overbek, 1948), И.Ф. Ефремова, С.В. Нерпина (1957), Б.В. Дерягина, В.Д. Самыгина, Е.М. Лифшица (1964), Е.М. Лифшица (1955), В.М. Муллера (1967), И.Ф. Ефремова (1971), И.Ф. Ефремова О.Г.Усьярова (1976), Г.М. Лукашенко, О.Г. Усьярова, М.В. Серебровской и др. (1971), Г. Зонтага и К. Штрэнге (1973), Е.Д. Щукина, А.В. Перцова, Е.А. Амелиной (1982) были выявлены главные факторы, определяющие условия стабилизации, агрегации и коагуляции дисперсных систем. К ним относятся размер и форма частиц, их концентрация и однородность по размеру, величина и характер распределения заряда, концентрация и состав внешнего раствора, рН среды, температура, различные внешние силовые поля (гравитационное, электрическое, магнитное), гидродинамические и акустические эффекты и т. д.



Влияние размера, формы и концентрации частиц в объеме наиболее полно проанализировано И.Ф. Ефремовым (1971). При изучении взаимодействия пластин он установил следующие закономерности.

1. В условиях малой объемной (или весовой) концентрации мелких и большой концентрации крупных дисперсных частиц при равных и достаточно больших расстояниях между поверхностями толстых и тонких пластин энергетический барьер для последних выше, что означает большую устойчивость тонких пластин к непосредственному слипанию.

2. Сильное дипольное притяжение крупных частиц, устойчивых к непосредственному слипанию, определяет склонность их к фиксации в дальнем потенциальном минимуме.

3. При малой концентрации дисперсной фазы глубина потенциальных минимумов уменьшается с увеличением толщины частиц; вместе с этим увеличивается размытость потенциальных минимумов и крутизна энергетического барьера. Следовательно, грубодисперсные системы при длительно действующих даже незначительных напряжениях сдвига становятся текучими, но при кратковременных нагрузках могут вести себя как жесткие тела.

4. В случае высокой концентрации дисперсной фазы глубина потенциальных минимумов меньше для малых частиц. По-видимому, это определяет малую стабильность концентрированных гелей и их быстрый синерезис.

5. При повышении концентрации пластин в растворе (условия стесненной коагуляции) на их парных взаимодействиях сказывается влияние соседних частиц (кооперативный эффект), приводящее к увеличению глубины дальнего потенциального минимума и снижению устойчивости пластин в результате дальней коагуляции. Тонкие пластины в этих условиях оказываются менее устойчивыми, чем толстые. Условия стесненной коагуляции для тонких пластин наступают при меньшей концентрации, чем для толстых.

При взаимодействии сферических частиц закономерности другие.

1. В отличие от пластин высота энергетического барьера и соответственно устойчивость к слипанию сферических частиц снижается с уменьшением их радиуса. Это объясняется теорией ДЛФО, из которой следует, что высота такого барьера пропорциональна радиусу сферических частиц (Дерягин, Ландау, 1941).

2. Меньшая устойчивость мелких сферических частиц определяет их более быструю коагуляцию по сравнению с крупными. Вместе с тем, для больших сферических частиц и толстых пластинок, а также для крупных микрообъектов другой формы характерно появление глубокого вторичного минимума. Поэтому процессы дальней коагуляции должны быть особенно распространены в грубодисперсных системах, а ближней – в тонкодисперсных.

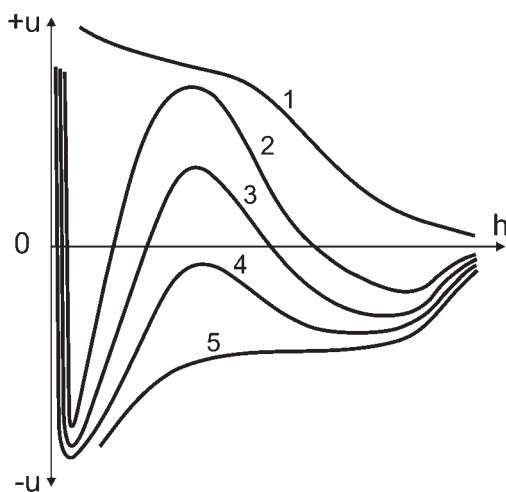
Следует отметить, что с формой частиц связаны характер распределения заряда на их поверхности и степень стабилизации различных участков поверхности. С увеличением кривизны поверхности снижается степень ее стабилизации электростатическими силами, поэтому в природных глинистых системах вероятность агрегации сферических и плоских частиц выше, чем вероятность агрегации двух плоских частиц. По этой же причине возрастает вероятность слипания плоских частиц по типу базис–скол, когда одна частица своим сколом, имеющим повышенную кривизну поверхности, взаимодействует с плоской (базисной) поверхностью другой. Количество таких взаимодействий резко увеличивается в кислой среде, когда базисы и сколы частиц имеют различные

заряды. Глинистая система в этих условиях полностью теряет устойчивость и коагулирует.

С формой частиц связана также величина критической концентрации твердой фазы в суспензии, при которой происходят коагуляция и образование сплошной объемной структуры в осадке. При взаимодействии частиц по типу базис–скол эта концентрация тем ниже, чем анизометричнее частицы. Для сферичных тонкодисперсных частиц величина критической концентрации может составлять несколько процентов, для системы, сложенной пластинчатыми частицами – десятые доли процента или первые проценты, а для трубчатых частиц и лент – сотые, реже десятые доли процента.

Исключительно большое влияние на устойчивость дисперсных систем оказывают концентрация и состав электролитов во внешнем растворе. Теоретический анализ влияния этого фактора дан в работах И.Ф. Ефремова (1971), Г. Зонтага и К. Штрэнге (1973), Е.Д. Шукина, А.В. Перцова и Е.А. Амелиной (1982, 2007), Б.В. Дерягина (1986), Б.В. Дерягина, Н.В. Чураева и В.М. Муллера (1985).

При отсутствии электролита в разбавленной суспензии наблюдается максимальное развитие электростатического компонента расклинивающего давления за счет сил отталкивания одноименно заряженных диффузных слоев ДЭС вокруг частиц. Это может приводить к преобладанию на всех расстояниях между частицами сил отталкивания и обеспечить устойчивое состояние дисперсной системы (рис. 7.22, кривая 1). Добавление разбавленного электролита приводит к тому, что на больших и малых расстояниях между частицами всегда преобладают силы молекулярного притяжения, которые имеют степенной характер зависимости от расстояния  $h$  между поверхностями и растут пропорционально  $h^{-3}$ . На средних расстояниях в этом случае преобладают электростатические силы отталкивания, возрастающие пропорционально  $h^{-2}$ . Такая ситуация графически выражается энергетической кривой с двумя потенциальными



**Рис. 7.22.** Зависимость энергии взаимодействия  $U$  (или суммарной силы  $\Pi$ ) двух плоских частиц от расстояния  $h$  между ними при разной концентрации электролита во внешнем растворе: 1 – при отсутствии электролита; 2–4 – при возрастании концентрации электролита; 5 – при высокой концентрации электролита.

минимумами, разделенными максимумом – энергетическим барьером (рис. 7.22, кривая 2). Достаточно высокому максимуму отвечает устойчивое состояние дисперсной системы. Небольшое повышение концентрации электролита вызывает снижение электростатического потенциала поверхности (вследствие адсорбции противоионов), или сжатие диффузного слоя ДЭС, а иногда к тому и другому одновременно. В глинистых системах оба процесса могут протекать одновременно: на сколах частиц поверхностный потенциал снижается в результате адсорбции противоионов, а на базисных поверхностях – вследствие сжатия диффузного слоя. При этом высота энергетического барьера снижается, а глубина дальнего потенциального минимума увеличивается. Процесс сопровождается снижением кинетической устойчивости и дальнейшей или ближней коагуляцией частиц (рис. 7.22, кривая 3).

При достижении некоторой концентрации электролита и существенном подавлении диффузного слоя ДЭС вокруг частиц молекулярные силы притяжения начинают преобладать на средних и больших расстояниях (рис. 7.22, кривая 4). Это приводит к дальнейшему уменьшению энергетического барьера и увеличению глубины дальнего потенциального минимума. Данный процесс сопровождается быстрой дальнейшей коагуляцией частиц. Последующее повышение концентрации электролита вызывает полное подавление диффузных слоев ДЭС вокруг частиц, исчезновение электростатических сил отталкивания и связанного с ними энергетического барьера (рис. 7.22, кривая 5). На всех расстояниях начинают преобладать молекулярные силы притяжения. В результате происходит упрочнение системы за счет коагуляции частиц в ближнем потенциальном минимуме.

### *7.5.2. Гетерокоагуляция*

В связи с широким распространением полидисперсных и полиминеральных систем большое значение имеет изучение условий гетерокоагуляции<sup>1</sup>, т.е. взаимодействия частиц различного размера или частиц с различной величиной и знаком поверхностного заряда.

И.Ф.Ефремов (1971) установил, что при наличии в системе крупных и мелких частиц плоской и сферической формы вероятность агрегации больше при столкновении крупных частиц между собой или крупной с мелкой. В то же время столкновения мелких частиц малоэффективны из-за наличия у них высокого энергетического барьера и малой глубины дальнего минимума. Например, по данным Б.В. Дерягина, В.Д. Самыгина и А.К. Лившица (1964), скорость налипания мелких плоских частиц на крупные в 400–500 раз больше скорости агрегации мелких частиц. При равномерном распределении разнородных частиц вероятность соударения крупных и мелких частиц выше, чем вероятность соударения частиц одного размера. В результате в дальнем потенциальном минимуме происходит фиксация мелких частиц на поверхности крупных и идет процесс образования агрегатов из крупных и мелких частиц. При этом, мелкие частицы, располагаясь на поверхности крупных, блокируют поверхностные силы пос-

---

<sup>1</sup>В широком значении термин гетерокоагуляция означает коагуляцию разнородных частиц, т.е. частиц, отличающихся химической природой, знаком и величиной поверхностного заряда и т.д. (Дерягин, Чураев, Муллер, 1985; Запольский, Баран, 1987; Шукин, Перцов, Амелина, 2007).

ледних. Полидисперсные агрегаты приобретают устойчивость и не вступают во взаимодействие друг с другом. Очевидно, что развитие процессов гетерокоагуляции во многом зависит от оптимального соотношения крупных и мелких частиц в системе. Например, небольшое количество мелких частиц не обеспечит достаточно полного блокирования поверхности крупных, а увеличение размера и концентрации крупных частиц увеличит вероятность их фиксации друг с другом на далеком расстоянии.

Большой вклад в развитие теории гетерокоагуляции был сделан Б.В. Дерягиным (Дерягин, 1954; Дерягин, Чураев, Муллер, 1985), установившим критерии устойчивости для гетеродисперсных систем с положительной и отрицательной константами Гамакера.

*Гетеродисперсии с положительной константой Гамакера.* Если дисперсионное (молекулярное) взаимодействие между двумя частицами разной природы выражается в их взаимном притяжении (константа Гамакера  $A > 0$ ), то в этом случае существование силового или энергетического барьера, который препятствовал бы их коагуляции или прилипанию, возможно только, когда частицы имеют заряд одного знака. Таким образом, если оба потенциала поверхности взаимодействующих частиц  $\Psi_1$  и  $\Psi_2$  велики, то отличие между ними может повлиять только на силу прилипания частиц и условия их повторного диспергирования, но не на условия начала быстрого слипания и коагуляции.

В несимметричных системах (когда потенциал поверхности одной из частиц мал) критическое значение потенциала, при котором происходит прилипание, меньше, чем в симметричных (при прочих равных условиях).

*Гетеродисперсии с отрицательной константой Гамакера ( $A < 0$ ).* В этом случае дисперсионное (молекулярное) взаимодействие между частицами разной природы в жидкой среде может быть положительным и выражаться в их взаимном отталкивании. При этом, если частицы сильно одноименно заряжены (хотя бы и до разного потенциала), или хотя бы один из потенциалов  $\Psi_1$  относительно невелик по отношению к потенциалу  $\Psi_2$ , то и электростатическая компонента, и результирующее расклинивающее давление на всех расстояниях будут положительными, т.е. будет преобладать отталкивание, а дисперсная система будет находиться в устойчивом состоянии.

В случае разноименно заряженных поверхностей, при котором электростатическая компонента расклинивающего давления отрицательная (т.е. обуславливает притяжение между частицами), а молекулярное притяжение – положительное, прилипание частиц или коагуляция дисперсной системы может быть вызваны не добавлением, а разбавлением электролита, приводящим к увеличению толщины ДЭС.

### **7.5.3. Основные закономерности процесса структурообразования в глинистых осадках**

Подробное описание теоретических основ процессов агрегации и коагуляции, происходящих в высокодисперсных минеральных системах, приведенное в предыдущих разделах, позволило выявить основные закономерности процесса структурообразования в глинистых осадках. Они сводятся к следующему.

1. При взаимодействии частиц пластинчатой формы в условиях их малой объемной концентрации и отсутствия электролитов в растворе энергетический

барьер у тонких пластин выше, чем у толстых. Иными словами, тонкие пластины более устойчивы против коагуляции, чем толстые. Однако с увеличением содержания твердой фазы устойчивость тонких пластин более резко уменьшается из-за наступления у них стесненной коагуляции.

2. В отличие от пластин мелкие сферические частицы менее устойчивы по сравнению с крупными независимо от их концентрации в системе.

3. При взаимодействии мелких частиц чаще всего наблюдается их ближняя коагуляция, в то время как для больших сферических частиц, толстых пластин и крупных микрообъектов иной формы характерно взаимодействие в дальнем потенциальном минимуме.

4. При гетерокоагуляции преимущественно идет фиксация мелких частиц на поверхности более крупных, так как столкновения крупных частиц с мелкими более эффективны, чем столкновения мелких частиц между собой.

5. При стесненных условиях коагуляции (с повышением концентрации суспензии) происходит коллективное взаимодействие частиц, при котором дальние потенциальные минимумы существуют даже в условиях превышения сил отталкивания над силами притяжения.

6. Величина силового барьера между двумя частицами любой формы, имеющими различный потенциал, зависит только от потенциала частицы, заряженной слабее. Исходя из этого, фиксация частиц на неоднородной поверхности всегда развивается быстрее, чем их взаимная коагуляция. В то же время глубина дальнего потенциального минимума слабо зависит от потенциала поверхностей частиц.

7. При незначительном увеличении концентрации электролитов в растворе идет сжатие диффузного слоя ионов, уменьшение барьера отталкивания и увеличение глубины дальнего потенциального минимума. Поэтому небольшое содержание электролитов в системе способствует фиксации частиц в дальнем минимуме, а последующее повышение концентрации электролитов приводит к исчезновению барьера отталкивания и к ближней коагуляции частиц.

8. В гидрофильных системах, какими являются глинистые минералы, стабилизация частиц гидратными пленками может быть неодинаковой на поверхности частиц: наибольшая – на плоских поверхностях, а наименьшая – на участках повышенной кривизны, т.е. на боковых сколах и ребрах частиц. Поэтому при расположении частиц по типу базис–скол глубина дальнего потенциального минимума будет больше, чем при расположении их по типу базис–базис.

9. Важным фактором коагуляции и стабилизации глинистых систем являются эффекты перезарядки боковых сколов частиц при изменении рН среды. Аналогичный эффект может вызываться униполярно ориентированными дипольными молекулами дисперсионной среды, адсорбированными на поверхности частиц.

#### ***7.5.4. Формирование коагуляционных микроструктур глинистых осадков***

Процессы структурообразования в глинистых осадках протекают на протяжении всех стадий седиментогенеза. Их развитие начинается в придонной части водоема, где глинистые частицы находятся во взвешенном состоянии, и продолжается в самом осадке.

В природных водных растворах глинистое вещество находится в диспергированном или агрегированном состояниях. Необходимо отметить, что устой-

чивость индивидуальных глинистых частиц имеет динамический, а не термодинамический характер, т.е. под влиянием стабилизирующих физико-химических факторов их агрегация развивается крайне медленно. Все это позволяет говорить о возможности нахождения частиц в диспергированном состоянии. Такое состояние может возникнуть: 1) при очень низкой концентрации твердой фазы в растворе, когда вероятность столкновения частиц при их броуновском движении незначительна; 2) в слабощелочной среде или в условиях стабилизации поверхности частиц высокомолекулярной органикой, играющей роль поверхностно-активных соединений.

Более вероятно нахождение глинистого вещества в природных водных дисперсиях в агрегированном состоянии. Агрегирование может быть быстрым или медленным и развивается в результате частичной или полной потери частицами устойчивости под влиянием различных факторов. При частичной потере устойчивости наименее стабилизированными участками частиц оказываются их боковые сколы, поэтому при столкновении частиц происходит их взаимная фиксация по типу базис–скол. При полной потере устойчивости происходит агрегирование в основном по типу базис–базис и базис–скол под небольшим углом. В обоих случаях фиксация частиц может осуществляться в дальнем и ближнем потенциальном минимумах. В гетерогенных системах образуются в основном полидисперсные ассоциации из-за преимущественной агрегации мелких и крупных частиц.

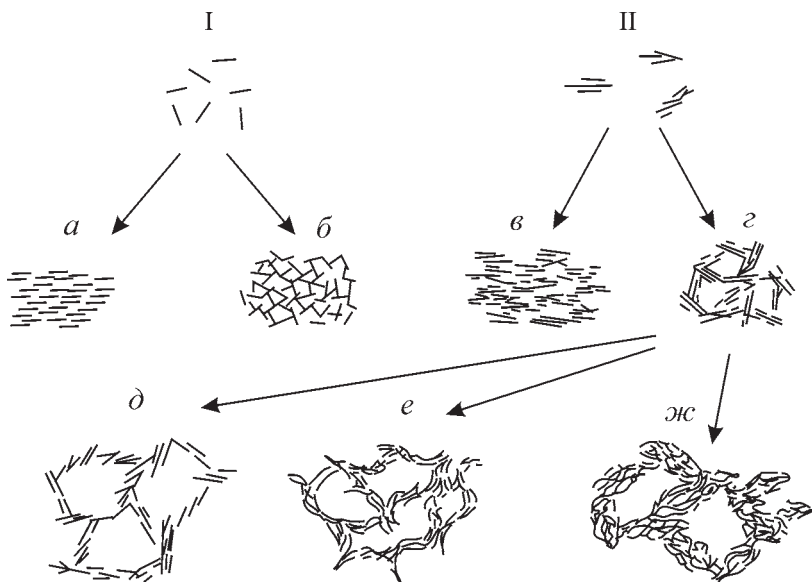
Размер ассоциаций частиц увеличивается до определенного предела, при котором они обретают динамическую устойчивость и теряют способность присоединять новые частицы. Критический размер, при котором наступает стабилизация, зависит от конкретных физико-химических условий. Разнообразие последних приводит к тому, что формируются ультрамикрoагрегаты, состоящие из нескольких частиц, или более крупные листообразные микрoагрегаты, представляющие ассоциации первичных частиц или ультрамикрoагрегатов.

Осаждение диспергированных частиц, ультрамикрoагрегатов и микрoагрегатов постепенно приводит к повышению их концентрации в придонной части водоема и развитию процесса коагуляции, т.е. формированию пространственной структуры. При этом теоретически возможно образование различных типов коагуляционных микрoструктур, модели которых показаны на рис. 7.23.

Первые две микрoструктуры (рис. 7.23, *а*, *б*) формируются при седиментации диспергированного глинистого вещества. Коагуляция в этом случае развивается в придонной части водоема или непосредственно в самом осадке, когда коагулируют структурные элементы с частично стабилизированной поверхностью. Последнее наиболее характерно для анизометричных частиц пластинчатой или трубчатой формы, которые обладают более низкой стабилизацией боковых сколов по сравнению с базисными поверхностями. Этот же эффект наблюдается в кислых и, возможно, нейтральных средах из-за наличия положительных зарядов на боковых сколах. В обоих случаях при достижении определенной концентрации взвеси в придонной части водоема происходит ее коагуляция с образованием пространственной высокопористой структурной сетки по типу «карточного домика» (рис. 7.23, *б*).

В условиях, когда диспергированное глинистое вещество хорошо стабилизировано, оно способно оседать на дно водоема и образовывать достаточно компактный осадок с явно выраженной ориентацией частиц по напластованию





**Рис. 7.23.** Состояние глинистого вещества в водных дисперсиях: I – диспергированное; II – агрегированное; *a–г* – модели микроструктур глинистых осадков (диспергированные, но коагулированные по типу: *a* – базис–базис, *б* – базис–скол и скол–скол; агрегированные, но коагулированные по типу: *в* – базис–базис; *г* – базис–скол и скол–скол); *д–ж* – модели агрегированной, но коагулированной микроструктуры ячеистого типа, образованной в глинистых осадках соответственно каолинитового, монтмориллонитового и полиминерального (преимущественно гидрослюдистого) составов.

(рис. 7.23, *a*). После накопления осадка и, возможно, некоторого его уплотнения в нем развиваются процессы стесненной коагуляции в дальнейшем потенциальном минимуме в результате коллективного взаимодействия частиц. Возникающие в обоих случаях микроструктуры X. Ван Олфен (1977) предложил называть диспергированными, но коагулированными.

При осаждении агрегированного глинистого вещества возможно образование микроструктур, аналогичных рассмотренным выше, но только с той разницей, что они формируются не отдельными частицами, а ультрамикроагрегатами и микроагрегатами. В придонной части водоема идет коагуляция ультрамикроагрегатов и микроагрегатов по типу базис–скол и скол–скол, что обуславливает возникновение высокопористой структуры ячеистого типа (рис. 7.23, *г*). При хорошей стабилизации ультрамикроагрегатов и микроагрегатов происходит их независимое осаждение и стесненная коагуляция, т.е. формируется хорошо ориентированный плотный осадок (рис. 7.23, *в*). По механизму образования эти микроструктуры можно отнести к агрегированным, но коагулированным (Van Olphen, 1977).

Рассмотренные модели глинистых осадков – сугубо теоретические и относятся к системам с содержанием глинистого материала не менее 40%, когда более крупные обломочные зерна не влияют на процесс структурообразования. Как показали исследования, проведенные Р. Пушем (Push, 1973), П. Смарттом (Smart, 1971), В.И. Осиповым и В.Н. Соколовым (Osipov, Sokolov, 1978, *a, б*),

В.И. Осиповым, В.Н. Соколовым, Н.А. Румянцевой (1989) первые две микроструктуры (см. рис. 7.23, а, б) в природных условиях встречаются крайне редко. Обычно они могут быть сформированы искусственным путем в лаборатории или при промышленном производстве с соответствующей химической обработкой глинистых дисперсий. В природных глинистых осадках обычно отмечается присутствие агрегированных, но коагулированных микроструктур ячеистого типа (см. рис. 7.23, з), модели которых показаны на рис. 7.23, д-ж (Осипов, Соколов, Еремеев, 2001). Значительно реже среди глинистых осадков встречаются высокоориентированные микроструктуры ламинарного типа (см. рис. 7.23, в). Подробное описание этих микроструктур будет приведено в разделах 7.6 – 7.7.

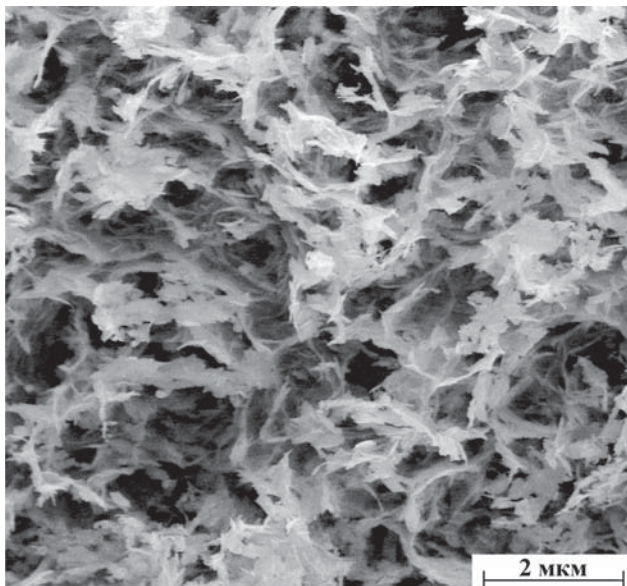
## **7.6. Влияние минерального состава и физико-химических факторов на седиментационное структурообразование**

Процессы структурообразования при осаждении глинистого вещества характеризуются большим разнообразием и контролируются целым рядом факторов, включая особенности состава и строения самих минеральных частиц, а также физико-химическими условиями накопления осадка.

### **7.6.1. Состав глинистых минералов**

Наиболее сильное влияние на структурообразование глинистых осадков оказывают минералы группы смектита и смешанослойные минералы типа монтмориллонит-иллит с содержанием набухающих слоев 40–80% (Осипов, Соколов, Еремеев, 2001).

Высокая дисперсность частиц монтмориллонита и большие значения поверхностного заряда способствуют образованию вокруг них мощных диффузных слоев, толщина которых может превышать толщину самих частиц (Тарасевич, Овчаренко, 1967; Злочевская, 1969; Кульчицкий, 1975; Злочевская, Сергеев, 1979; Осипов, 1979). Эти слои играют роль стабилизирующего фактора, не позволяя частицам в водной среде приближаться друг к другу на расстояние действия дальнего или ближнего потенциальных минимумов и образовывать крупные агрегаты (Дерягин, 1986). Поэтому осаждение частиц монтмориллонита и смешанослойных минералов развивается очень медленно, что характерно для спокойных условий глубоководной части осадочного бассейна (Осипов, Соколов, Еремеев, 2001). При этом частички оседают отдельно или в виде ультрамикроагрегатов. Только в придонной части бассейна при повышении концентрации они частично теряют свою устойчивость и формируют тонкие микроагрегаты листообразной формы с разлохмаченными и немного закрученными краями. Размер микроагрегатов по базальной поверхности обычно не превышает 1 мкм, а их толщина – менее 0.1 мкм. В дальнейшем микроагрегаты вступают во взаимодействие друг с другом за счет молекулярных сил, после чего глинистая суспензия коагулирует в дальнем потенциальном минимуме, и образуется тонкопористый (мелкоячеистый) однородный осадок (рис. 7.23, е). Взаимодействие микроагрегатов идет в основном по типу базис–базис или базис–скол под малыми углами наклона частиц, что может создавать слабую аксиальную ориентацию в осадке. На рис. 7. 24 показан такой осадок, получен-



**Рис. 7.24.** Микроструктура осадка Na-монтмориллонита в дистиллированной воде.

ный авторами при осаждении Na-монтмориллонита в дистиллированной воде (Osipov, Sokolov, 1978, a).

Образовавшийся осадок имел пористость (80–85%), обусловленную наличием тонких межмикроагрегатных микропор (0.1–1 мкм) и внутримикроагрегатных ультрамикропор (<0.1 мкм). Наличие максимально развитых диффузных слоев вокруг монтмориллонитовых частиц и малый размер пор являются причинами того, что значительная часть воды (до 40–60%), заключенная в порах осадка, оказывается в связанном состоянии и прочно удерживается на внешних поверхностях и во внутренних (разбухаемых) межслоевых промежутках монтмориллонита и смешанослойных минералов.

Более крупные частицы гидрослюды (иллита), а также смешанослойных минералов (иллит-монтмориллонит) с содержанием набухающих слоев менее 40% имеют менее развитые диффузные слои и обладают значительно меньшей устойчивостью в водных суспензиях по сравнению с частицами монтмориллонита. Поэтому, находясь в водной среде во взвешенном состоянии, они способны вступать во взаимодействие с образованием относительно плотных микроагрегатов листовато-пластинчатой анизометричной формы размером от нескольких до 10 мкм и более. Образующиеся микроагрегаты выпадают в осадок, что препятствует их выносу в глубоководную часть бассейна и обычно обуславливает их накопление в осадках, сформировавшихся в условиях среднего шельфа и периферической части дельты (Осипов, Соколов, Еремеев, 2001).

При осаждении на дно бассейна микроагрегаты взаимодействуют друг с другом, и в результате коагуляции глинистой суспензии в дальнем потенциальном минимуме образуется рыхлый осадок с открытой средне- и крупноячеистой микроструктурой (см. рис. 7.23, *жс*). Размер ячеек в такой микроструктуре может достигать ~10 мкм в диаметре, конфигурация пор в основном изомет-

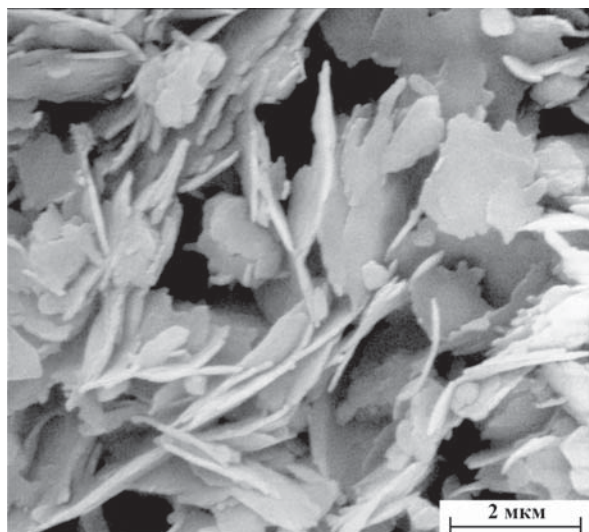
ричная, округлая. Искусственный осадок иллита с близкими характерными особенностями впервые был получен Н.Р. О'Брайеном (O'Brien, 1971). В природных осадках преимущественно иллитового состава ячеистая микроструктура была описана Р. Пушем (Pusch, 1970) и позднее В.И. Осиповым и В.Н. Соколовым (Osipov, Sokolov, 1978, б).

На рис. 7.25 показана микроструктура искусственного осадка Na-иллита в дистиллированной воде, полученная авторами (Osipov, Sokolov, 1978, а). Микроструктура в основном сложена отдельными глинистыми частицами и в меньшей степени их микроагрегатами листовато-пластинчатой формы толщиной не более 0.15 мкм и длиной по базальной плоскости 2–3 мкм. Частицы и микроагрегаты контактируют по типу базис–базис и базис–скол, образуя ячеистую микроструктуру. Осадок имеет высокую пористость, достигающую 85–90%. В поровом пространстве преобладают изометричные по форме межчастичные и межмикроагрегатные микропоры-ячейки с размерами 2–3 мкм.

Глинистые минералы группы каолинита обладают еще меньшей устойчивостью в природных дисперсиях по сравнению с иллитом и слабо разбухающими смешанослойными. Это объясняется относительно большими размерами этих частиц (5–10 мкм) и слабым развитием вокруг них диффузных слоев. Поэтому частицы таких минералов способны интенсивно агрегировать и еще больше увеличивать свои размеры. В образующихся микроагрегатах частицы взаимодействуют по типу базис–базис.

Большие размеры частиц и микроагрегатов каолинита способствуют их осаждению на ранней стадии седиментогенеза. Поэтому их накопление обычно идет в условиях мелкого шельфа и прибрежного мелководья, где они выпадают в осадок вместе с песчано-пылеватым материалом (Осипов, Соколов, Еремеев, 2001).

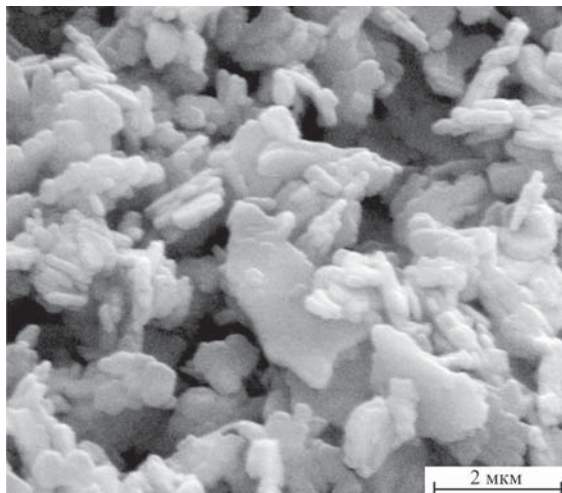
В придонной части бассейна микроагрегаты каолинита вступают во взаимодействие друг с другом. Происходит коагуляция осадка с образованием между микроагрегатами каолинита дальних коагуляционных контактов типа базис–



**Рис. 7.25.** Микроструктура осадка Na-иллита в дистиллированной воде.

базис и базис–скол. При этом формируется высокопористая крупноячеистая микроструктура, подобная изображенной на рис. 7.23. з.

Впервые такая микроструктура для осадков каолинита была получена в лабораторных условиях Н.Р. О’Брайеном (O’Brien, 1971). В дальнейшем она была подтверждена в экспериментах авторов (Osipov, Sokolov, 1978, а, б; Осипов, Соколов, Румянцева, 1989) (рис. 7.26).



**Рис. 7.26.** Микроструктура осадка Na-каолинита в дистиллированной воде.

Для осадка Na-каолинита, сформированного в дистиллированной воде, характерна микроструктура, сложенная беспорядочно расположенными рыхлыми микроагрегатами каолинита. Размер микроагрегатов от 1 до 3 мкм. Преобладают микроагрегаты пластинчатой и изометричной формы. Частицы внутри микроагрегатов взаимодействуют исключительно по типу базис–базис. В свою очередь, микроагрегаты контактируют друг с другом по типу базис–скол и скол–скол под углом, образуя своеобразные ячейки. Осадок каолинита имеет исключительно высокую пористость, достигающую 95%. Поровое пространство в основном сложено равномерно распределенными межмикроагрегатными порами-ячейками изометричной формы с размерами 2–3 мкм. Внутримикроагрегатная пористость развита незначительно и представлена тонкими щелевидными порами со средней шириной не более 0.1 мкм.

### **7.6.2. Обменные катионы**

Влияние состава обменных катионов на структурообразование глинистых осадков проявляется через изменение сил отталкивания между частицами, обусловленных ионно-электростатическим взаимодействием ДЭС, и расклинивающим действием гидратных пленок связанной воды. В первом случае это определяется различной способностью катионов диссоциировать с поверхности частиц и образовывать неодинаковые по мощности диффузные слои, а во втором – влиянием катионов на удельную гидрофильность глинистых минера-

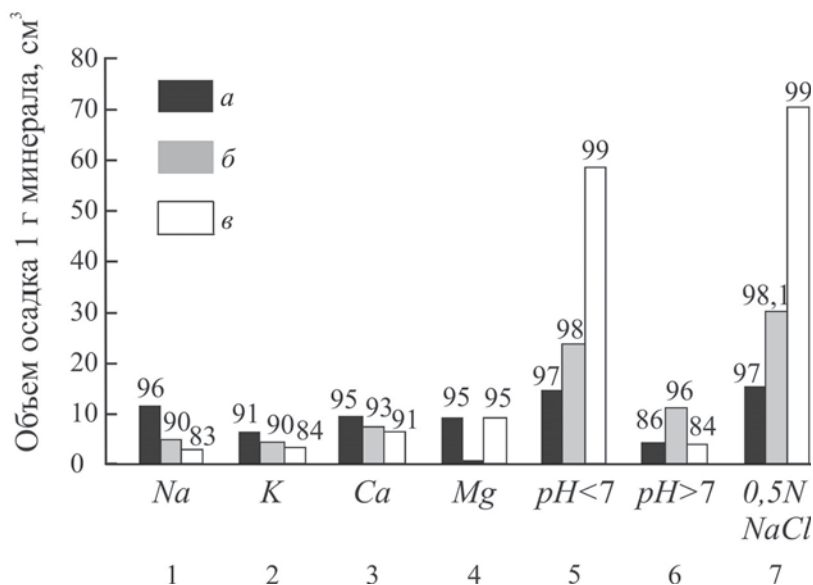


лов и толщину пленки структурированной воды, адсорбированной на поверхности минерала.

Изучению влияния обменных катионов на процессы структурообразования осадков посвящены работы В.И. Осипова и В.Н. Соколова (Osipov, Sokolov, 1978, а, б; Осипов, 1979; Физико-химическая механика природных дисперсных структур, 1985).

Макроскопические исследования формирования мономинеральных искусственных осадков Na-, K-, Ca- и Mg- форм иллита и монтмориллонита в дистиллированной воде показали закономерный рост пористости этих осадков в следующей последовательности: Na < K < Ca (рис. 7.27) (Osipov, Sokolov, 1978, а; Осипов, 1979). Для Mg-формы монтмориллонита пористость осадка становится еще больше, тогда как для Mg-формы иллита отмечается резкое снижение пористости до минимального значения. У каолинита такая закономерность отсутствует: у Na-, Ca- и Mg-форм наблюдается примерно одинаковый объем осадка, а у K-формы он несколько снижается. При этом объем осадка у всех форм каолинита выше, чем у аналогичных форм иллита и монтмориллонита.

Микроскопические исследования позволили вскрыть общие закономерности изменения микростроения искусственных осадков от состава обменных катионов. Как и следовало ожидать, наименьшее влияние состава обменного комплекса отмечается у осадков каолинита. Это обусловлено наименее развитыми диффузными слоями ДЭС у частиц и микроагрегатов каолинита и незначительным влиянием обменных катионов на его удельную гидрофильность.



**Рис. 7.27.** Объем и пористость глинистых осадков, полученных в различных условиях: 1–4 – осадки моноионных форм минералов в дистиллированной воде; Na-формы минералов: 5–6 – в кислой и щелочной средах, 7 – при осаждении в 0.5 н растворе NaCl; а – каолинит, б – иллит, в – монтмориллонит. Цифры наверху колонок показывают пористость осадка в %.

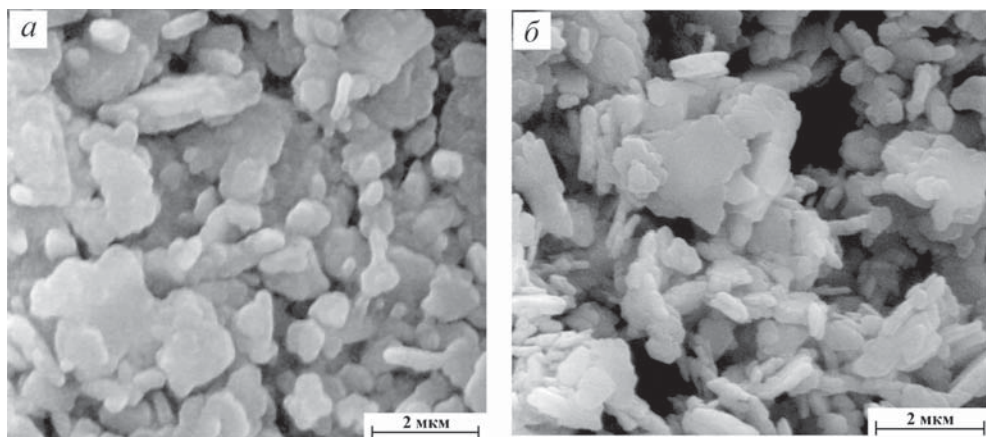


У всех исследованных катионных форм каолинита ( $\text{Na}^+$ -,  $\text{K}^+$ - и  $\text{Ca}^{2+}$ -формы) образуется рыхлая ячеистая микроструктура, сложенная беспорядочно ориентированными микроагрегатами пластинчатой формы (см. рис. 7.26; 7.28 ).

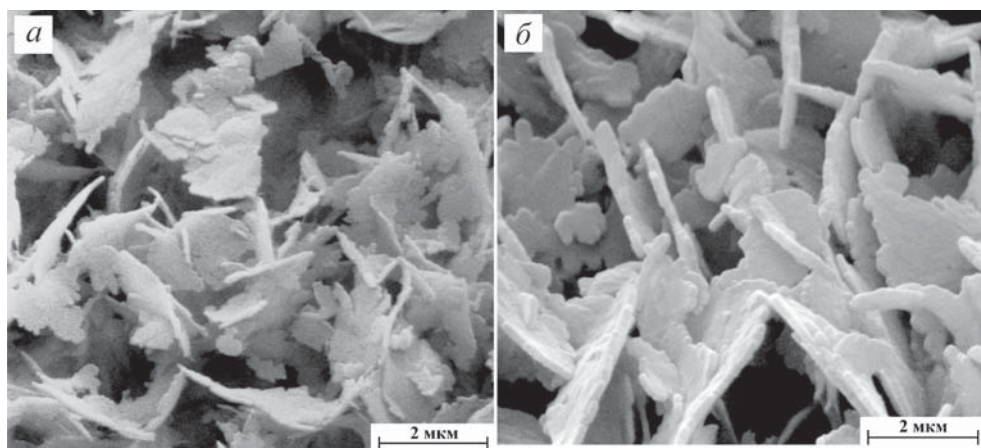
Преобладающий размер микроагрегатов 1–3 мкм. Внутри микроагрегатов частицы взаимодействуют по типу базис–базис. Микроагрегаты контактируют друг с другом по типу базис–скол и скол–скол, а у К-формы, кроме того, по типу базис–базис. Последним, очевидно, можно объяснить наименьшую пористость осадка К-каолинита по сравнению с другими формами.

Поровое пространство у каолиновых осадков всех катионных форм существенно не меняется и в основном представлено межмикроагрегатными порами-ячейками изометричной формы с размерами 1–3 мкм.

Микроструктура осадка иллита также изменяется слабо у различных катионных форм (см. рис. 7.25; 7.29). Влияние состава обменного комплекса прояв-



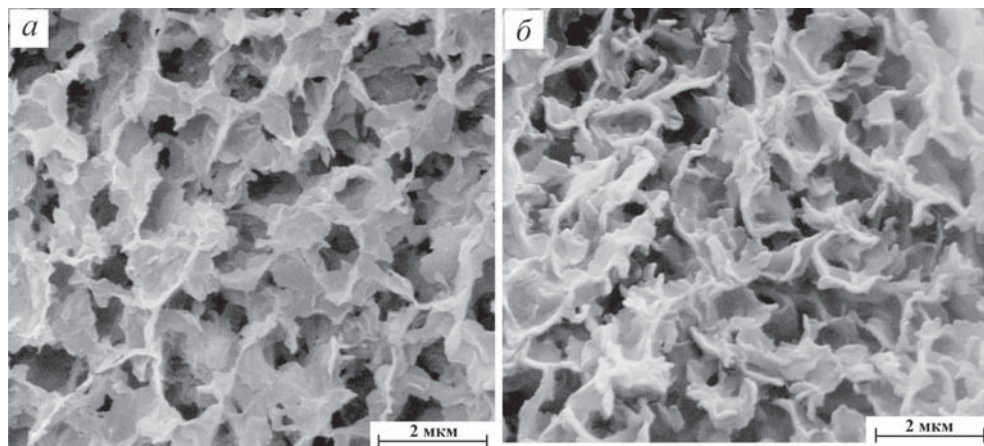
**Рис. 7.28.** Микроструктура осадков каолинита в дистиллированной воде: *а* – К-форма; *б* – Са-форма.



**Рис. 7.29.** Микроструктура осадков иллита в дистиллированной воде: *а* – К-форма; *б* – Са-форма.

ляется здесь в основном на степени агрегированности частиц иллита и характере его микроагрегатов. Если у Na- и K-форм осадок состоит в основном из отдельных листовато-пластинчатых частиц толщиной не более 0.1–0.2 мкм, то у Са-формы он образован более толстыми (до 0.3 мкм) микроагрегатами пластинчатой формы с четкими границами. Характерно, что независимо от степени агрегированности и формы микроагрегатов взаимодействие структурных элементов внутри микроагрегатов идет по типу базис–базис, а между микроагрегатами – по типу базис–скол и скол–скол.

Осадки монтмориллонита испытывают наибольшие микроструктурные преобразования с изменением состава обменных катионов. При переходе от Na- к K- и Са-формам усиливается подавляющее влияние обменных катионов на диффузные слои ДЭС вокруг монтмориллонитовых частиц и возрастание молекулярного притяжения между ними. Это является причиной слипания частиц вдоль базальных поверхностей и их агрегации в ближнем потенциальном минимуме. Таким образом, идет закономерное укрупнение структурных элементов монтмориллонита. Они видоизменяются от тонких ( $\ll 0.1$  мкм) листочков неопределенной формы у Na-монтмориллонита (см. рис. 7.24) до более крупных и толстых ( $\sim 0.1$  мкм) листоватых микроагрегатов с достаточно четкими очертаниями у K-формы (рис. 7.30, а), которые еще более утолщаются (до  $\sim 0.15$  мкм) и увеличиваются в размерах у Са-формы (рис. 7.30, б). По мере увеличения толщины микроагрегатов растет их тенденция коробиться и образовывать характерную ячеистую структуру. У Na-формы она выражена слабо, у K-формы более четко, хотя структурные ячейки имеют неправильную форму и сильно изменчивы по размеру, а у Са-формы равномерно ячеистое микростроение становится уже основным мотивом структуры осадка.



**Рис. 7.30.** Микроструктура осадков монтмориллонита в дистиллированной воде: а – K-форма; б – Са-форма.

### **7.6.3. Состав и концентрация солей в поровом растворе**

Наличие электролитов в суспензии приводит к сжатию диффузного слоя частиц и потере их устойчивости, что способствует быстрому развитию процессов

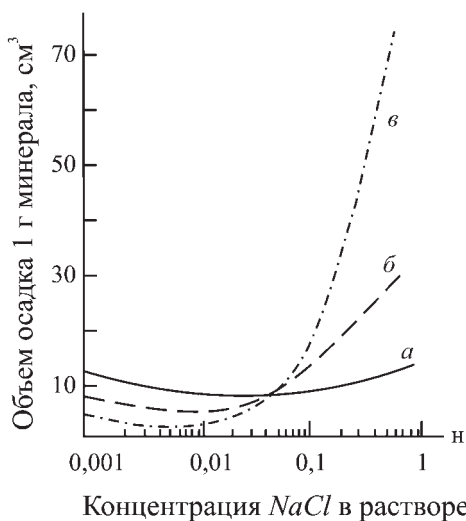
агрегации и коагуляции с образованием осадка. Проведенные В.И.Осиповым и В.Н.Соколовым (Osipov, Sokolov, 1978 а; Осипов, 1979) макроскопические наблюдения за осадками показывают, что при небольшой концентрации электролитов (в пределах 0.001–0.01 н) существенного изменения объема осадков всех минералов не происходит, однако при дальнейшем увеличении содержания NaCl наблюдается его резкий рост, свидетельствующий об активной структурной перестройке (рис. 7. 31).

Особенно характерно такое поведение для осадков монтмориллонита и иллита и в меньшей мере для каолинита. У первых двух минералов при добавлении электролита происходит процесс мгновенного структурирования системы с образованием сплошной структурной сетки, которая со временем медленно уплотняется за счет процессов синерезиса с увеличением над ней светлого отстоя. После 2–3 месяцев отстаивания пористость осадков этих минералов остается очень высокой и составляет 98–99% (см. рис. 7.27). У каолинита вследствие его высокой удельной гидрофильности и слабой роли ионно-электростатического отталкивания даже в условиях высокой концентрации электролита процесс объемного структурирования не наступает, а идет образование крупных микроагрегатов и их осаждение. Поэтому конечный объем осадка каолинита мало отличается от такового, полученного в дистиллированной воде.

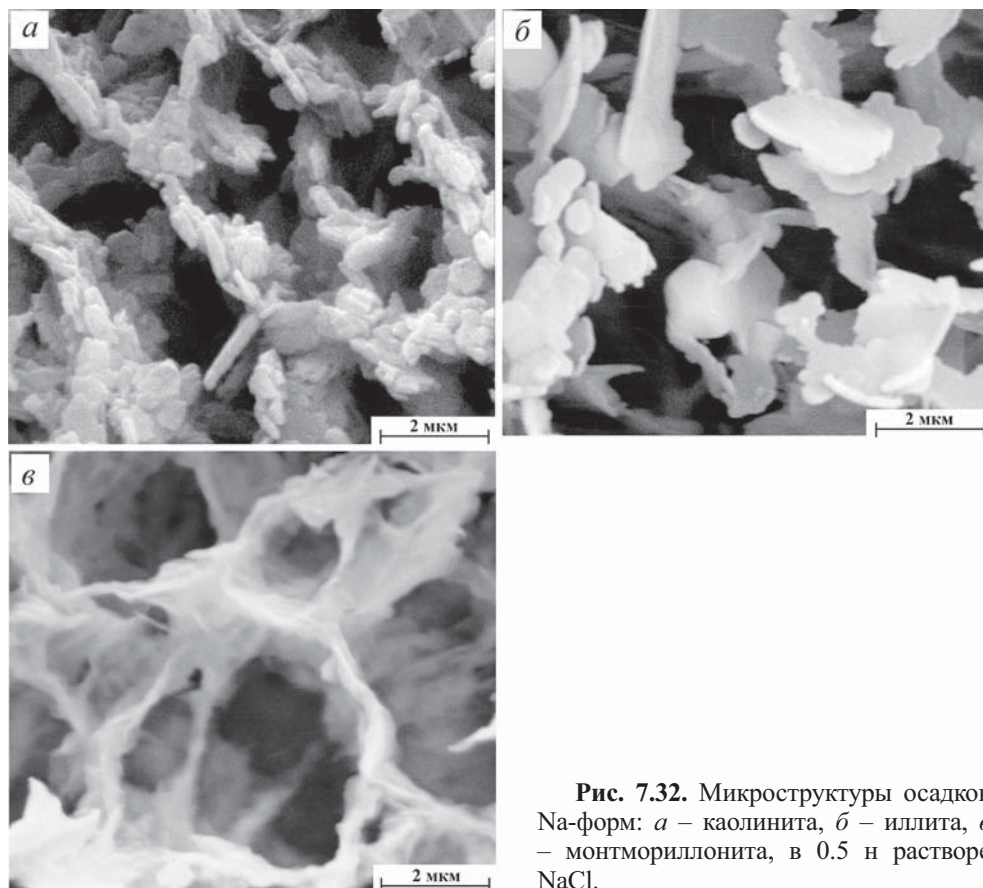
Электронно-микроскопические исследования, проведенные авторами (Osipov, Sokolov, 1978 а, б), вскрыли ряд интересных особенностей микроструктуры полученных осадков. Как видно на фотографиях (рис. 7.32), у всех осадков, полученных в условиях повышенного содержания электролита, формируется ячеистое микростроение. Однако характер ячеистости сугубо индивидуален у каждого минерала.

В условиях стесненной коагуляции пластинчатые микроагрегаты каолинита взаимодействуют друг с другом и образуют характерную ступенчато-ячеистую микроструктуру (рис. 7. 32, а), сходную с моделью соляной флокуляции Т. Лэмба (Lambe, 1958), флокулированной и агрегированной моделью Х. Ван Олфена (Van Olphen, 1963) или микроструктурой ступенчатого карточного домика Н.Р. О'Брайена (O'Brien, 1971). В такой микроструктуре стенки ячеек сложены пластинчатыми микроагрегатами каолинита, которые взаимодействуют по типу базис–базис с частичным перекрытием друг друга. В свою очередь микроагрегаты, слагающие стенки ячеек, контактируют между собой в узловых точках по типу базис–скол с образованием угловатых ячеек со средним размером 2–3 мкм.

У иллита ячейки формируются преимущественно отдельными частицами, реже пластинчатыми мик-



**Рис. 7.31.** Зависимость объема осадков Na-форм: а – каолинита, б – иллита и в – монтмориллонита, от концентрации NaCl в растворе.



**Рис. 7.32.** Микроструктуры осадков Na-форм: *а* – каолинита, *б* – иллита, *в* – монтмориллонита, в 0.5 н растворе NaCl.

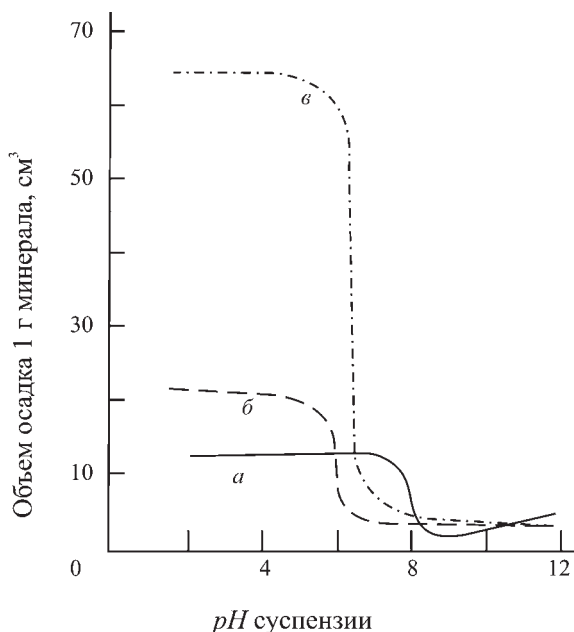
роагрегатами, которые так же, как и у каолинита в узловых точках взаимодействуют по типу базис–скол (рис. 7. 32, б).

Характерная особенность микроструктуры осадка монтмориллонита – его крупноячеистое строение (рис. 7.32, в). Преобладают ячейки округлой формы размером 4–5 мкм. Стенки ячеек образованы довольно толстыми листообразными микроагрегатами с нечеткими контурами и часто завернутыми краями, взаимодействующими друг с другом по типу базис–базис и базис–скол (при очень малых углах между микроагрегатами).

#### 7.6.4. pH среды

Переход от щелочной к кислой среде сопровождается появлением у глинистых частиц гетеропотенциальности за счет перезарядки боковых сколов. Это приводит к активной коагуляции системы и ее объемному структурированию из-за перезарядки торцевых участков частиц и микроагрегатов с «–» на «+» в изоэлектрической точке. Этот процесс приводит к изменению структуры осадка минерала и его объема. При повышении значения pH среды объем всех исследуемых осадков значительно снижается по сравнению с осадками, полу-





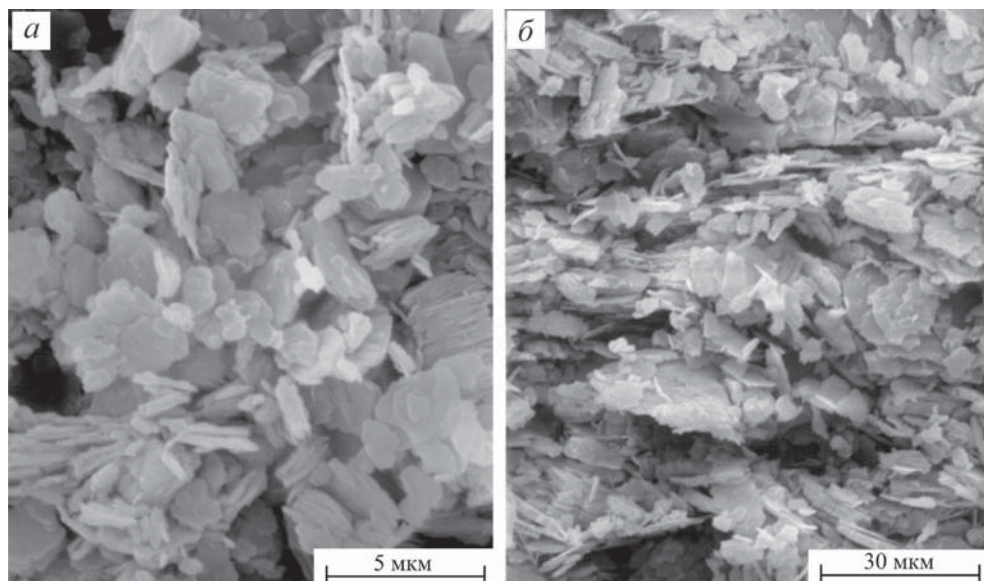
**Рис. 7.33.** Зависимость объема осадков Na-форм: *а* – каолинита, *б* – иллита и *в* – монтмориллонита, от pH суспензии.

ченными в кислой среде (см. рис. 7.27). В наибольшей мере это выражено у монтмориллонита и в меньшей – у каолинита (рис. 7.33). Важно отметить, что изменение структуры осадка происходит в очень небольшом диапазоне изменения pH, что обусловлено наступлением порога коагуляции при определенном значении pH. Исследования авторов показали, что потеря устойчивости частиц каолинита наступает при  $\text{pH} \sim 8$ , иллита – при  $\text{pH} \sim 6$  и монтмориллонита – при  $\text{pH} \sim 6.5$  (Osipov, Sokolov, 1978, а).

Исходя из макроскопических наблюдений, можно полагать, что в кислой среде у монтмориллонита идет активное взаимодействие частиц и микроагрегатов по типу базис–скол с образованием сплошной структурной сетки, а у каолинита – образование крупных хлопьев и их осаждение.

В щелочной среде гетеропотенциальность частиц отсутствует, а величина их поверхностного отрицательного заряда возрастает. Это способствует повышению стабилизации частиц и их медленной седиментации с образованием достаточно плотного высоко ориентированного осадка с упаковкой частиц и микроагрегатов в основном по типу базис–базис.

Микроструктурные исследования, выполненные В.Н. Соколовым, подтвердили высказанные предположения. На рис. 7.34 показаны микроструктуры искусственного каолинитового осадка, полученные в дистиллированной воде в кислых ( $\text{pH} = 3.5$ ) и щелочных ( $\text{pH} = 12$ ) условиях (Соколов, 1985, 1988, а). Видно, что в кислых условиях идет формирование осадка с рыхлой ячеистой микроструктурой, сложенной микроагрегатами каолинитовых частиц, контактирующих по типу базис–скол (рис. 7. 34, *а*). Какая-либо ориентация твердых структурных элементов отсутствует.



**Рис. 7. 34.** Микроструктуры каолинового осадка, полученные: *a* – в кислых ( $\text{pH} = 3.5$ ), *б* – в щелочных ( $\text{pH} = 12$ ) условиях.

В щелочных условиях (рис. 7. 34, *б*) формируется более плотный осадок с ориентированной микроструктурой турбулентного или ламинарного типа, сложенный микроагрегатами, контактирующими по типу базис–базис.

### 7.6.5. Органические соединения

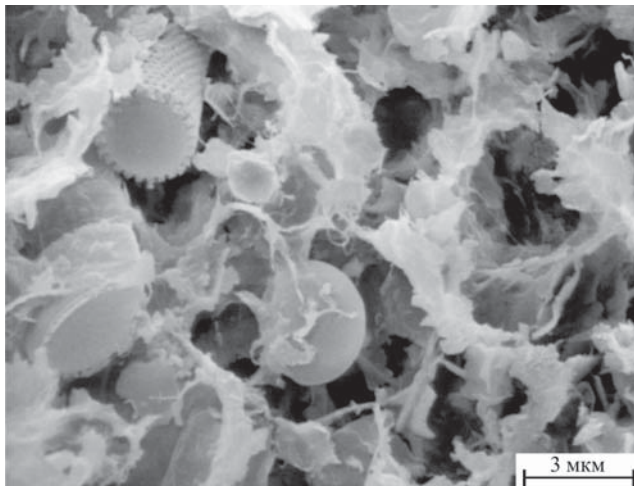
Важную роль в процессе структурообразования глинистых осадков играет органическое вещество. При интенсивном поступлении органических остатков в осадок они могут накапливаться в виде торфа и сапропеля.

Слабо разложившиеся органические осадки выглядят как детрит, сохранивший структуру элементов растительности (Осипов и др., 1982; Лехов, Соколов, 2002). При этом такие остатки не образуют органоминеральных соединений, а присутствуют в глинистой массе в виде отдельных включений. На рис. 7.35 показана ячеистая микроструктура современного озерного ила с обилием органических остатков, полуразложившихся фрагментов стеблей листьев озерной флоры, органической клетчатки, т. е. растительного детрита.

Однако большинство рассеянных растительных остатков, попадающих в осадки, быстро разлагается. В результате биохимических процессов органическое вещество теряет клеточную структуру и превращается в гелефицированный обводненный коллоид. Более подробно трансформация органики в осадке рассмотрена в главе 8.

К продуктам разложения органического вещества относятся и гуминовые кислоты, повсеместно встречающиеся в молодых осадках мелководных заливов, лагун, лиманов, стариц, болот, озер и т.д. Экспериментальные исследования микростроения гуминовых соединений (гуминовых кислот и гуматов),



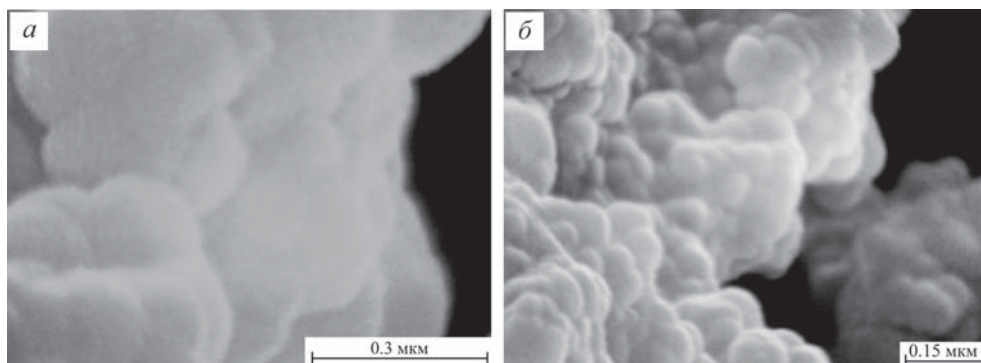


**Рис. 7.35.** Микроструктура современного озерного ила оз. Воже (Осипов и др., 1983).

экстрагированных из современных озерных осадков, показали, что они склонны образовывать высокопористые глобулярные агрегаты размером ~ 40–80 нм (Осипов и др., 1982) (рис. 7.36).

Сферические агрегаты гуминовых кислот (в кислой и нейтральной средах) также наблюдали в РЭМ и другие исследователи (Орлов, 1974, 1997). По мнению академика В.А. Каргина и его учеников (Бочарова, 1970) такие глобулы образуются путем сворачивания гибких молекулярных цепей гуминовых кислот в кольца, устойчивость которых обеспечивается молекулярными связями.

Гуминовые кислоты и их растворимые гуматы активно адсорбируются на базальной поверхности и сколах частиц глинистых минералов с образованием органоминеральных комплексов. Это модифицирует (гидрофиллизует) поверхность минералов, нейтрализует положительные заряды на сколах и



**Рис. 7.36.** Микростроение осадка гуминовой кислоты при разных увеличениях.

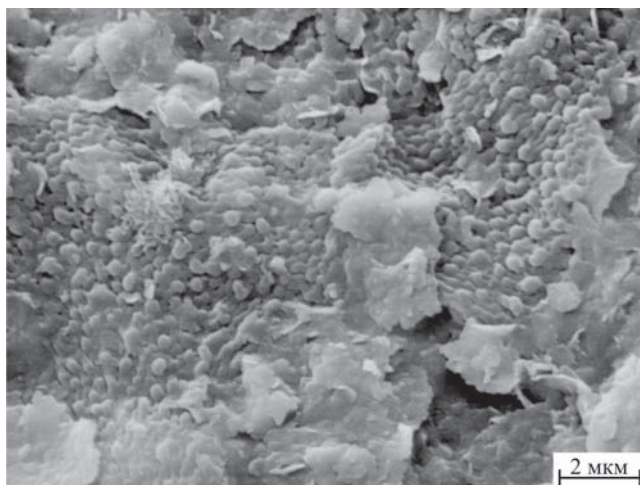
повышает стабилизацию частиц в суспензии. В результате создаются благоприятные условия для взаимного перемещения частиц и самопроизвольного уплотнения осадка.

На рис. 7.37 показана поверхность листообразных микроагрегатов монтмориллонитовых частиц, покрытая гидрофильной мелкобугристой пленкой, состоящей из глобулярных агрегатов гуминовых кислот и гуматов, а рис. 7.38 демонстрирует глобулярные агрегаты гумусового вещества размером 30–60 нм, адсорбированные на торцах листообразных микроагрегатов иллитовых частиц.

Присутствие в глинистых осадках (илах) гидрофобных битумоидных соединений и липидов приводит к формированию на поверхности глинистых частиц и их микроагрегатов гидрофобных пленок (рис. 7.39), которые могут способствовать снижению стабилизации этих частиц и коагуляции суспензии.

Учитывая, что ячеистое микростроение формируется в результате коагуляции предварительно агрегированных в микроагрегаты глинистых частиц, можно сделать вывод о возможности существенного влияния на этот процесс органического вещества. Наряду с повышением устойчивости коллоидной системы вследствие гидрофиллизации базальных поверхностей и нейтрализации положительно заряженных сколов глинистых частиц и их микроагрегатов, присутствие гидрофобного органического вещества может приводить к гидрофобизации отдельных участков поверхности структурных элементов и тем самым способствовать их коагуляции.

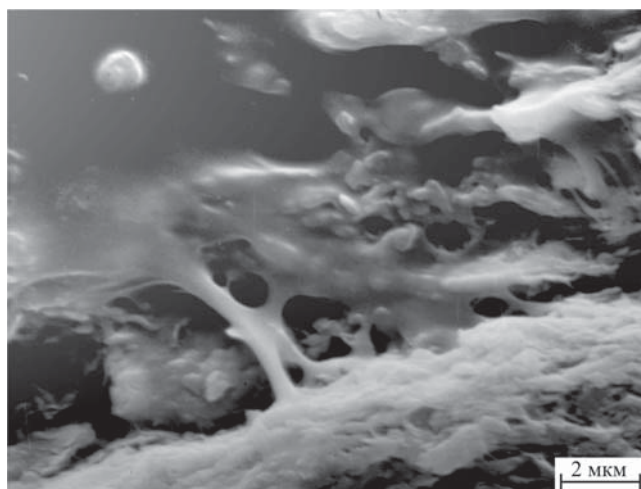
По всей видимости, наличие гидрофильной органики может быть одной из причин формирования в озерных отложениях более тонкодисперсной ячеистой микроструктуры по сравнению с осадками морского генезиса. Такие различия впервые были выявлены Р. Пушем (Pusch, 1970) и позднее подтверждены В.И. Осиповым и В.Н. Соколовым (Осипов, Соколов, 1978, б; Соколов, 1988, б). Данный факт можно объяснить следующим. При осаждении тонкодисперсных частиц глинистых минералов в соленых морских бассейнах



**Рис. 7.37.** Пленка гидрофильного органического вещества на поверхности глинистых микроагрегатов.



**Рис. 7.38.** Глобулярные агрегаты гумусового вещества на торцах глинистых микроагрегатов.



**Рис. 7.39.** Пленка гидрофобного органического вещества на поверхности микроагрегатов глинистых частиц.

в условиях максимально подавленных ДЭС идет интенсивная агрегация первичных глинистых частиц и формирование очень рыхлого тонкодисперсного осадка с крупноячеистой микроструктурой.

Полуразложившееся органическое вещество растительных остатков и продуктов разложения в виде гуминовых кислот в озерных осадках часто обуславливает слабокислую реакцию воды в пресных озерах (Осипов и др., 1982). В этом случае стабилизация поверхности глинистых частиц и их микроагрегатов гидрофильной органикой, приводящей к формированию вокруг них максимально развитых ДЭС, может стать причиной осаждения в озерных бассейнах тонкодисперсного слабоагрегированного глинистого материала. В результате, после коагуляции такой суспензии формируется осадок с более плотной мелкоячеистой микроструктурой. Более подробно формирование коагуляционных ячеистых микроструктур в озерных осадках будет рассмотрено ниже в разделе 7.7.1.

## 7.7. Седиментационные микроструктуры

### 7.7.1. Коагуляционная ячеистая микроструктура

Как уже отмечалось ранее, большинство исследователей, изучавших природные глинистые осадки, отмечали преобладание у них агрегированной, но коагулированной *микроструктуры ячеистого типа* (см. рис. 7.23, з). Эта микроструктура свойственна осадкам как морских, так и пресноводных бассейнов. В зависимости от минерального состава и условий формирования образующиеся микроструктуры различаются строением микроагрегатов и характером их взаимодействия в ячейке.

Наиболее широко распространены три разновидности ячеистых микроструктур (см. рис. 7.23, д-ж). Первая характерна главным образом для осадков каолинового состава и сформирована вытянутыми микроагрегатами, строение которых напоминает сдвинутую колоду карт (см. рис. 7.23, д). Частицы внутри микроагрегата и микроагрегаты между собой взаимодействуют в основном по типу базис–базис и базис–скол под малыми углами. Микроструктура такого осадка аналогична микроструктуре, показанной на рис. 7.32, а.

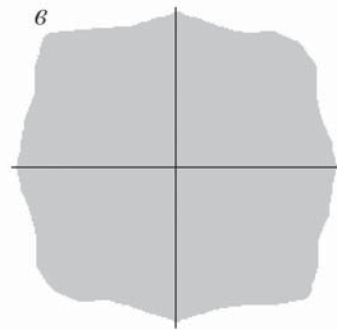
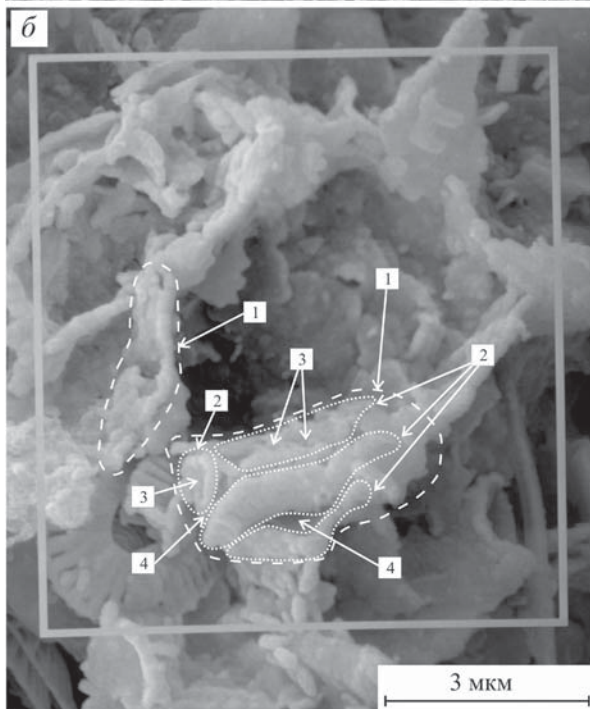
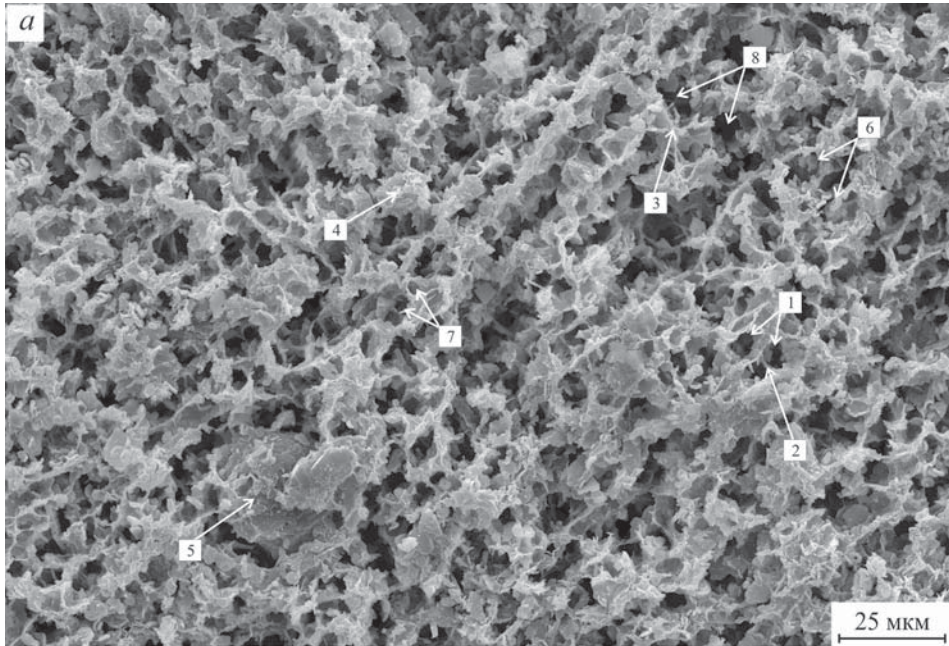
Вторая разновидность ячеистой микроструктуры (см. рис. 7.23, е) присуща глинистым осадкам монтмориллонитового и смешанослойного состава (с преобладанием разбухающих прослоев). Она сложена плотными листообразными микроагрегатами глинистых частиц неправильной формы со слегка закрученными краями. Границы микроагрегатов выделить трудно, один микроагрегат перекрывает другой, взаимодействуя по типу базис–базис и образуя замкнутую ячейку. Микроструктура такого осадка практически идентична микроструктуре, показанной на рис. 7.24.

Третья разновидность ячеистой микроструктуры наиболее характерна для современных глинистых осадков (рис. 7.23, ж). Впервые она была описана Р. Пушем (Push, 1970). Такое строение имеют осадки гидрослюдистого и полиминерального состава, отличающиеся присутствием более толстых анизометричных микроагрегатов, образованных частицами, взаимодействующими преимущественно по типу базис–скол под небольшим углом и базис–базис.

#### *Ячеистая микроструктура глинистых осадков морских бассейнов*

На рис. 7.40, а (фотомонтаж из 16 РЭМ изображений, полученных при увеличении 4000 раз) показана ячеистая микроструктура современного глинистого





**Рис. 7.40.** Ячеистая микроструктура: *a* – фотомонтаж РЭМ-изображений образца морского ила  $mQ_{IV}$  (Черное море); *б* – фрагмент ячеистой микроструктуры; *в* – роза ориентации структурных элементов,  $A_r = 4.3\%$ .

осадка Черного моря полиминерального состава. Ее главная морфологическая особенность – наличие многочисленных межмикроагрегатных пор-ячеек изометричной формы (1). Стенки ячеек сложены анизометричными уплощенными микроагрегатами (2), контактирующими по типу базис-скол (3). Длина микро-



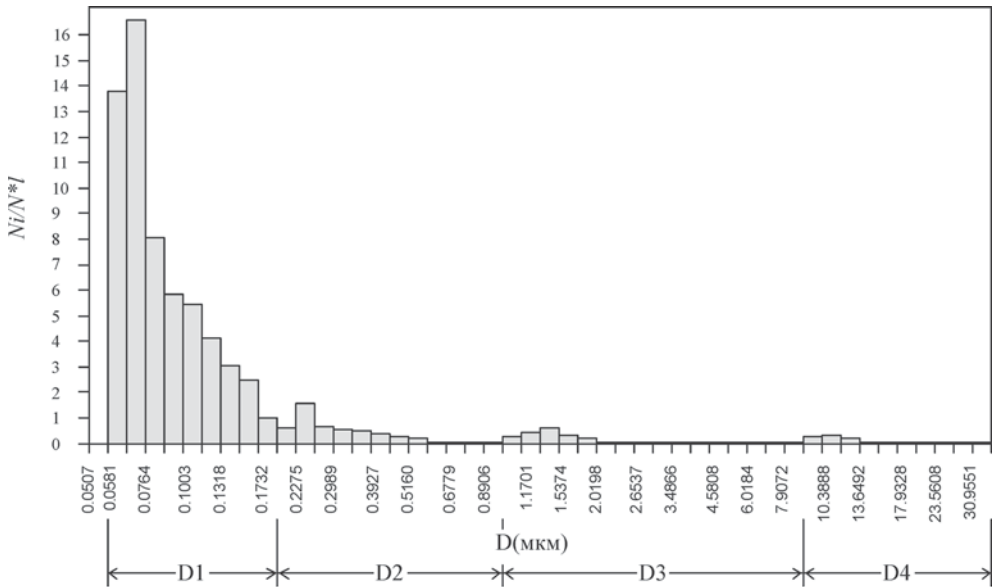
агрегатов изменяется от 3 до 7 мкм, а толщина составляет 0.4–1.2 мкм. Микроагрегаты 1 (рис. 7.40, б) имеют сложное строение и состоят преимущественно из анизометричных ультрамикроагрегатов (2). Длина ультрамикроагрегатов составляет 0.5–2 мкм, а толщина – 0.1–0.3 мкм. Подобные структурные элементы могли сформироваться в результате сноса первичных глинистых частиц и их ультрамикроагрегатов в соленый морской бассейн. Там под воздействием повышенной концентрации солей и при снижении энергетического барьера происходила их агрегация по типу базис–базис или базис–скол под небольшим углом в ближнем потенциальном минимуме (см. раздел 7.5.1). Образующиеся агрегаты сохраняли свою устойчивость благодаря броуновскому движению до тех пор, пока их концентрация в морской воде оставалась невысокой.

По мере повышения концентрации крупных пластинчатых микроагрегатов в придонной части морского бассейна в условиях повышенного содержания электролита и слабощелочной реакции морской воды ( $\text{pH} \approx 8.0\text{--}8.5$ ) происходило резкое сокращение энергетического барьера, в результате чего глинистая суспензия теряла устойчивость, и происходила коагуляция микроагрегатов в дальнем потенциальном минимуме. При этом формировался рыхлый глинистый осадок с типичной ячеистой микроструктурой (Соколов, 1988 а, 1993).

Ячеистая микроструктура – оптимальная композиция для создания объемной структуры и снижения поверхностной энергии дисперсной системы при минимальной концентрации твердой фазы. Ее образование связано со специфическим взаимодействием микроагрегатов между собой по типу базис–скол. Развитие таких взаимодействий в условиях морского бассейна объясняется меньшей стабилизацией гидратными пленками боковых сколов отдельных частиц и микроагрегатов, что приводит к нарушению их устойчивости и коагуляции (Дерягин, 1986; Ничипорович, Хилько, 1966; Ефремов, 1971; Ефремов, Усьяров, 1972). При сближении двух микроагрегатов нестабилизированными торцевыми участками образуется коагуляционный контакт типа скол–скол, а приближение одного микроагрегата нестабилизированным торцевым участком к стабилизированной базисной поверхности другого микроагрегата приводит к образованию коагуляционного контакта типа базис–скол.

Помимо ультрамикроагрегатов и микроагрегатов в образце встречаются редкие мелкие (4) и крупные (5) пылеватые изометричные зерна, покрытые глинистыми «рубашками». Средний диаметр пылеватых зерен изменяется от 9 до 25 мкм. Среди твердых структурных элементов довольно много включений микрофауны – скелетиков кокколитофорид различной сохранности; присутствуют редкие обломки панцирей диатомовых водорослей. Кокколитофориды (6) имеют форму дисков диаметром 3–6 мкм.

Изучение порового пространства глинистых пород проводилось по РЭМ-изображениям с помощью пакета прикладных программ «STIMAN-3D», разработанного одним из авторов с сотрудниками (Соколов и др., 2004). Исследование природных образцов глинистых осадков показало, что для них, так же как и для большинства глинистых пород, характерно полимодальное распределение пор по размерам. На рис. 7.41 представлена гистограмма распределения пор по эквивалентным диаметрам для образца природного морского осадка со дна Черного моря, общая пористость которого составляла 79%. По оси ординат на гистограмме отложена плотность вероятности  $\rho = N_i / (N \cdot l)$  (где  $N_i$  – число пор в интервале;  $N$  – общее число пор;  $l$  – величина интервала), а по оси



**Рис. 7.41.** Гистограмма распределения пор по эквивалентным диаметрам для морского ила  $mQ_{IV}$  с ячеистой микроструктурой (Черное море); D1, D2, D3, D4 – различные категории пор (объяснение в тексте).

абсцисс эквивалентный диаметр пор  $D$ , мкм. В связи с большим диапазоном изменения значений эквивалентных диаметров, масштаб по оси абсцисс был взят логарифмическим.

На гистограмме можно выделить четыре максимума (4 моды), соответствующих присутствию в анализируемой выборке четырех подмножеств, т.е. четырех категорий пор. По мнению В.Н. Соколова (1988, б), это межчастичные ультрамикropоры (D1), межультрамикropагрегатные микropоры (D2), мелкие (D3) и крупные (D4) межмикropагрегатные микropоры со средними эквивалентными диаметрами ( $d_{э\text{кв}}$ ) соответственно: 0.1; 0.48; 4.3 и 14.3 мкм.

Исследование порового пространства в глинистых осадках морского генезиса с помощью программного обеспечения (ПО) «STIMAN-3D» показало, что в илах с ячеистой микроструктурой наибольший вклад в поровое пространство вносят мелкие межмикropагрегатные микropоры-ячейки (категория D3) изометричной формы со средним эквивалентным диаметром 4.22 мкм (см. 7 на рис. 7.40, а). Они могут составлять до ~55% от общей пористости образца. Значительно меньший вклад крупных межмикropагрегатных микropор-ячеек (категория D4) изометричной формы со средним эквивалентным диаметром 14.28 мкм (см. 8 на рис. 7.40, а), которые составляют до ~27% от общей пористости.

Наиболее многочисленны в ячеистой микроструктуре – межчастичные ультрамикropоры категории D1 (см. 3 на рис. 7.40, б). Их средний эквивалентный диаметр не превышает 0.1 мкм. Межчастичные ультрамикropоры анизометричны по форме, так как образуются в результате неплотного прилегания пластинчатых глинистых частиц базальными плоскостями. Межультрамикropагрегатные тонкие микropоры категории D2 (см. 4 на рис. 7.40, б) менее многочисленны. Они также имеют анизометричную форму, а средний эквивалентный диаметр составляет ~0.48 мкм.

Несмотря на преобладающее количество в поровом пространстве межчастичных и межультрамикроагрегатных микропор из-за малого размера их вклад в общую пористость незначителен и составляет ~5 и ~12% соответственно. Межмикроагрегатные микропоры (с эквивалентными диаметрами ~1–35 мкм), хотя и содержатся в гораздо меньшем количестве, составляют основную часть порового пространства в глинистых осадках с ячеистой микроструктурой. Суммарный вклад этих пор в отдельных образцах может достигать более 90% от общей измеренной пористости.

Результаты анализа ориентации указывают на преимущественно изотропный характер ячеистой микроструктуры и отсутствие какой-либо ориентации структурных элементов, о чем свидетельствуют кругообразный характер розы ориентации (см. рис. 7. 40, *в*) и небольшая величина коэффициента анизотропии ( $A_T = 4.3\%$ ).

Глинистые осадки морского генезиса с ячеистой микроструктурой помимо высокой пористости (60–90%) обладают повышенной влажностью, величина которой обычно превышает влажность на пределе текучести и составляет 55–300%. Взаимодействие частиц и ультрамикроагрегатов внутри микроагрегатов осуществляется через ближние коагуляционные контакты. При высокой солености морской воды между микроагрегатами могут формироваться дальние или ближние коагуляционные контакты, которые обуславливают небольшую прочность осадков, скрытотекущую консистенцию и сильную сжимаемость даже под небольшими нагрузками.

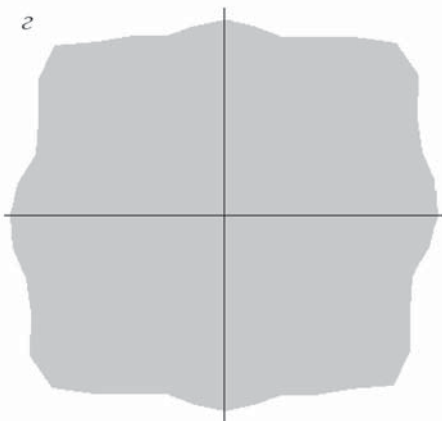
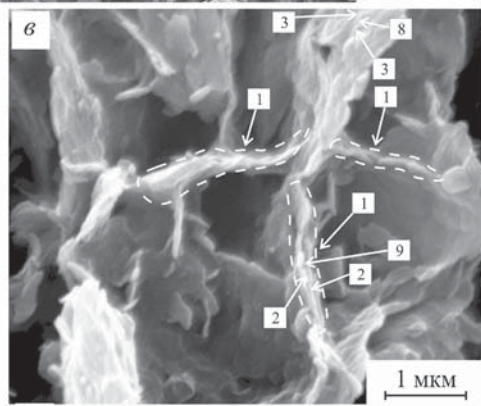
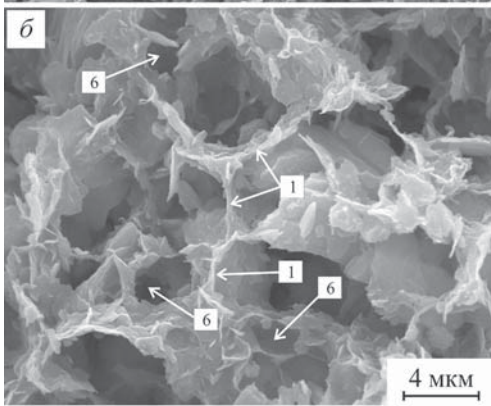
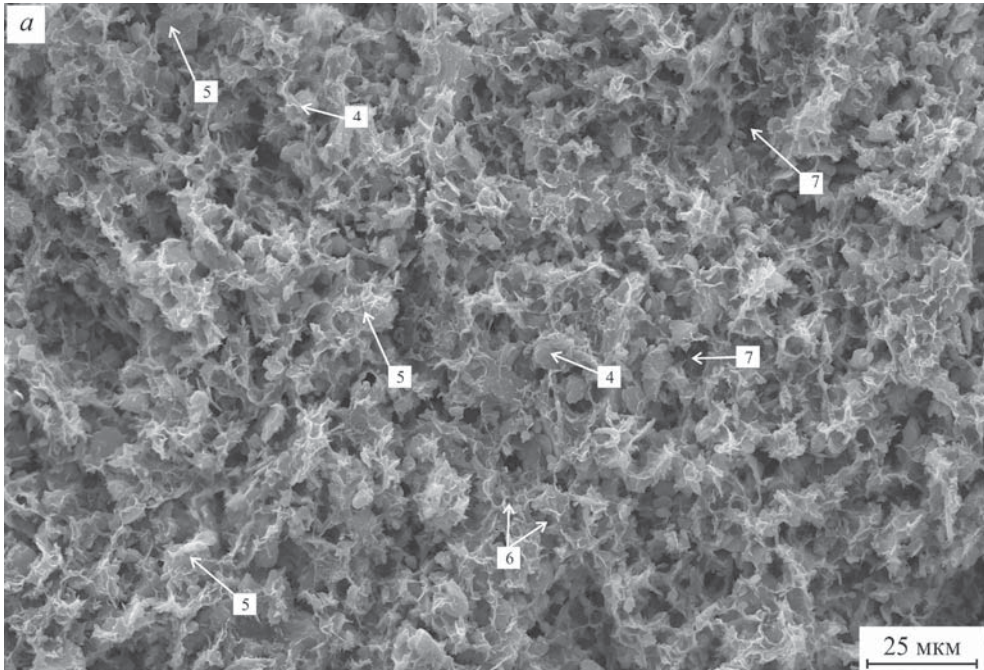
#### *Ячеистая микроструктура глинистых осадков пресноводных озерных бассейнов*

В процессе седиментации глинистого вещества в пресноводных ( $C \approx 0$ ) озерных бассейнах происходит осаждение слабо агрегированного материала и формирование более плотных дисперсных структур, чем в соленых морских бассейнах. Большую роль в данном процессе играет pH раствора.

По мере накопления структурных элементов в придонной зоне пресноводного бассейна в нейтральных или кислых условиях озерной воды ( $pH \leq 7$ ) вследствие взаимодействия хорошо развитых разноименно заряженных ДЭС на базальных поверхностях и сколах частиц и микроагрегатов происходит их коагуляция в дальнем потенциальном минимуме с образованием слабо агрегированной, но коагулированной ячеистой структуры. Это хорошо согласуется с выводами И.Ф. Ефремова (1971) о стесненной коагуляции тонких частиц в дальнем потенциальном минимуме.

В результате формируется однородная мелкоячеистая объемная коагуляционная структура, сложенная глинистыми частицами или их тонкими ультра- и микроагрегатами, контактирующими по типу базис–скол, реже скол–скол и базис–базис.

На рис. 7. 42, *а* показана микроструктура современного глинистого осадка отобранного со дна пресного оз. Воже Вологодской области. Наличие некоторого количества полуразложившегося органического вещества (растительных остатков) позволяет предполагать нейтральную или слабокислую реакцию воды в этом озере. Из рисунка, представляющего фотомонтаж из 16 РЭМ изображений, полученных при увеличении 4000 раз, видно, что микроструктура



**Рис. 7. 42.** Ячеистая микроструктура: *a* – фотомонтаж РЭМ–изображений образца озерного ила  $IQ_{IV}$  (оз. Воже, Волгоградская обл.); *б, в* – фрагменты ячеистой микроструктуры; *г* – роза ориентации структурных элементов,  $A_r = 5.8\%$ .

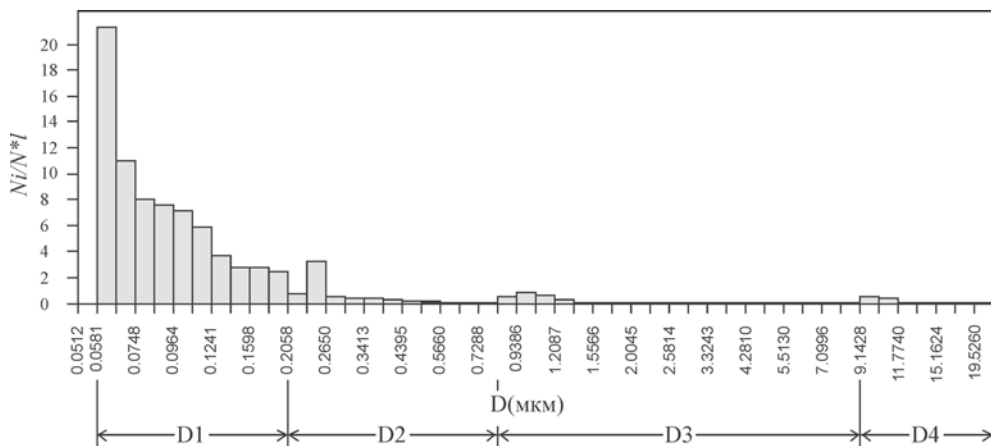
озерного осадка также относится к ячеистому типу, характеризующимся присутствием межмикроагрегатных пор-ячеек изометричной формы (6, 7). Стенки ячеек сложены очень тонкими анизометричными микроагрегатами листообразной формы (1 на рис. 7.42, б) толщиной ~0.2–0.4 мкм и длиной до ~3–4 мкм. В свою очередь сами микроагрегаты (1) образованы тонкими листообразными ультрамикроагрегатами (2) толщиной ~0.1 и длиной 1–2 мкм и отдельными пластинчатыми глинистыми частицами (3), контактирующими по типу базис–базис или базис–скол под небольшим углом (рис. 7.42, в).

Помимо микроагрегатов в образце встречаются многочисленные мелкие (4) и крупные (5) пылеватые зерна, покрытые глинистыми рубашками (см. рис. 7.42, а). Размер пылеватых зерен изменяется от 5 до 12 мкм.

По сравнению с морскими илами данная микроструктура более плотная (пористость до 65%). Тем не менее, расчет прочности индивидуального контакта, выполненный на основании модели «перекашивающегося карточного домика», показал, что между структурными элементами в озерных осадках существуют дальние коагуляционные контакты (Соколов, 1988(а), 1991).

Изучение порового пространства озерных глинистых осадков с ячеистой микроструктурой показало, что для них также характерно присутствие четырех категорий пор со средними эквивалентными диаметрами:  $D1=0.1$ ;  $D2=0.39$ ;  $D3=2.07$  и  $D4=12.15$  мкм (рис. 7.43).

Качественное сравнение изображений микроструктур (см. рис. 7.40, а и 7.42, а) и данных количественного анализа порового пространства (см. рис. 7.41 и 7.43) показывает, что в отличие от морских илов озерные осадки имеют более мелкую ячеистую микроструктуру, стенки которой сложены более тонкими микроагрегатами. На это указывает меньший максимальный диаметр микропор ( $\leq 22$  мкм) в них, а также меньшие средние размеры наиболее распространенных мелких (категория D3 -поры 6, рис. 7.42, б) и крупных (категория D4 -поры 7, рис. 7.42, а) межмикроагрегатных микропор-ячеек изометричной формы. Их вклад в общую пористость осадка, составляющую 65%, достигает 90% (66 и



**Рис. 7.43.** Гистограмма распределения пор по эквивалентным диаметрам для озерного ила  $IQ_{IV}$  с ячеистой микроструктурой (оз. Воже, Вологодская обл.); D1, D2, D3, D4 – различные категории пор (объяснение в тексте).



24% соответственно). В отличие от межмикроагрегатных микропор, из-за малых размеров межчастичные ультрамикропоры (категория D1 – поры 8, рис. 7.42, *в*) и межультрамикроагрегатные микропоры (категория D2 – поры 9, рис. 7.42, *в*) анизометричной формы, составляют не более 10% от общей пористости (4.5 и 5.5% соответственно).

По результатам ориентационного анализа можно заключить, что для озерных осадков, так же как и для морских, характерны изотропные ячеистые микроструктуры, в которых отсутствует какая-либо преимущественная ориентации структурных элементов. Об этом свидетельствует кругообразная форма розы ориентации (рис. 7.42, *з*) и небольшая величина коэффициента анизотропии ( $A_r = 5.8\%$ ).

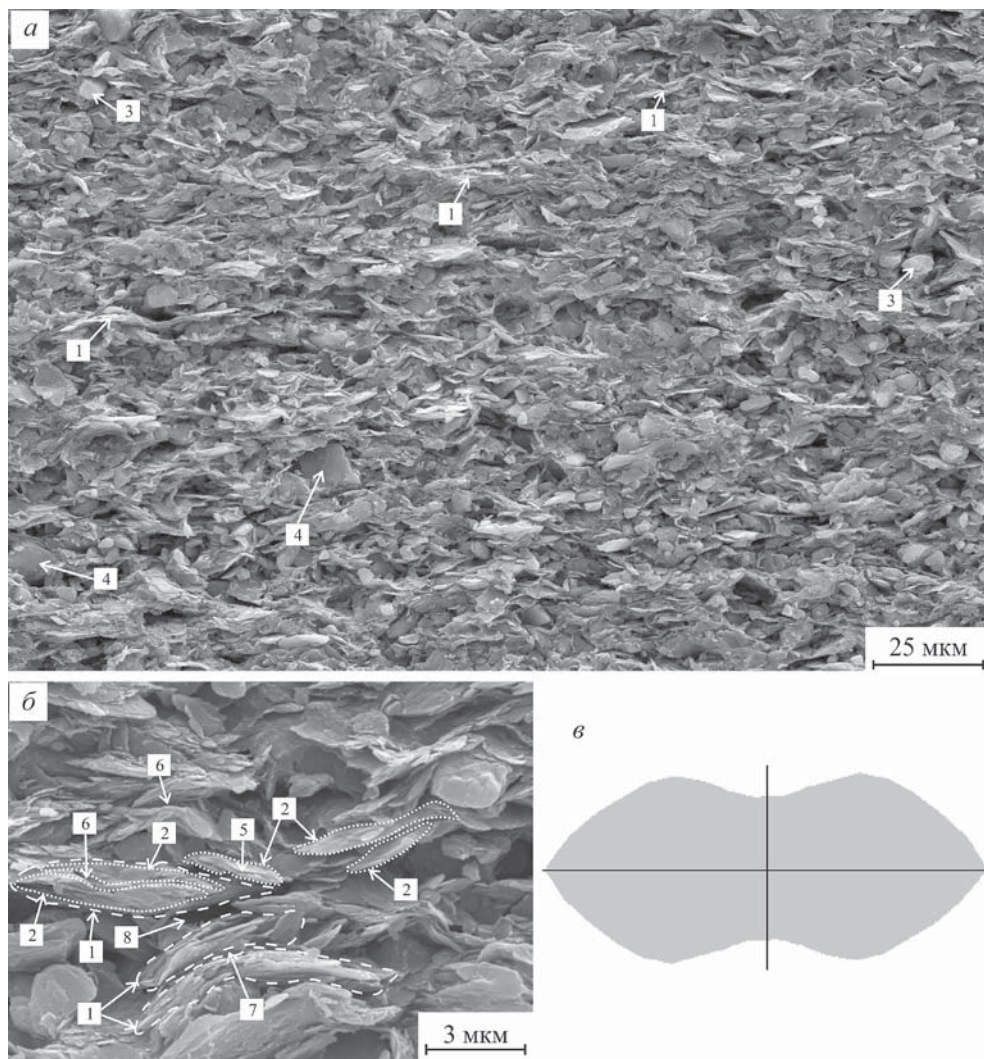
Глинистые осадки озерного генезиса с тонкоячеистой микроструктурой обладают меньшей пористостью (до 60–65%), по сравнению с морскими илами. Их естественная влажность обычно превышает влажность на пределе текучести и достигает 60–95%. Взаимодействие частиц и ультрамикроагрегатов внутри микроагрегатов в основном осуществляется через ближние коагуляционные контакты, а между микроагрегатами – через дальние коагуляционные контакты. Преобладание дальних коагуляционных контактов обуславливает низкую прочность таких осадков (пластическая прочность может составлять сотые, а иногда и тысячные доли МПа), текучую консистенцию и очень высокую сжимаемость.

#### **7.7.2. Коагуляционная ламинарная микроструктура глинистых осадков пресноводных озерно-ледниковых бассейнов**

В случае осаждения глинистого материала в пресных слабощелочных ( $pH > 7$ ) водах при условии максимальной стабилизации частиц и полного развития на их поверхности одноименно заряженного ДЭС, возможно образование относительно плотной высокоориентированной *ламинарной микроструктуры*.

Формирование таких осадков происходит в зимних условиях спокойного ледникового озера. В этот период идет отложение преимущественно тонкодисперсного глинистого и реже пылеватого материала (Чистяков, Макарова, Макаров, 2000). Таким образом, в процессе седиментации глинистых частиц, ультрамикроагрегатов и тонких микроагрегатов, поверхность которых хорошо стабилизирована ДЭС, происходит их постепенная горизонтальная укладка, уплотнение осадка в придонной части водоема и его последующая коагуляция в ближнем потенциальном минимуме. Данный процесс обусловлен снижением энергетического барьера за счет повышения концентрации твердой фазы суспензии и плотности осадка и превосходством сил молекулярного притяжения над ионно-электростатическим отталкиванием одноименно заряженных ДЭС. При этом идет формирование ближних коагуляционных контактов типа базис–базис или базис–скол под небольшим углом. Возможность образования подобных анизотропных коллоидных структур, сложенных сплюснутыми эллипсоидальными частицами, аналогичными по форме пластинкам, рассматривается в работе И.Ф. Ефремова (1971).

Примером описываемых осадков могут служить глинистые прослои озерно-ледниковых ленточных глин, широко встречающиеся в северно-западных районах России. На рис. 7.44, *а* показана ламинарная микроструктура голоценовой озерно-ледниковой глины из района г. Новгорода. Как следует из рисун-



**Рис. 7.44.** Ламинарная микроструктура: *a* – фотомонтаж РЭМ–изображений глинистого прослоя образца ленточной глины IgQ<sub>IV</sub> (г. Новгород); *б* – фрагмент ламинарной микроструктуры; *в* – роза ориентации структурных элементов,  $A_T = 64.7\%$ .

ка, представленного в виде фотомонтажа из 16 РЭМ-изображений, полученных при увеличении 4000 раз, микроструктура этого осадка сложена преимущественно из плотно упакованных тонких микроагрегатов (1) и листообразных ультрамикроагрегатов (2) глинистых частиц каолинит-иллитового состава, хорошо ориентированных по напластованию. Длина микроагрегатов (1) (см. рис. 7.44, *a*, *б*) изменяется от 3 до 15 мкм, а их толщина от 0.3 до 1.5 мкм. В свою очередь микроагрегаты состоят из тонких листообразных ультрамикроагрегатов глинистых частиц (2) длиной 1–3 мкм и толщиной 0.1–0.2 мкм (см. рис. 7.44, *б*). Специфическая морфологическая особенность микростроения ленточных глин – в формировании их микроструктуры участвуют не только

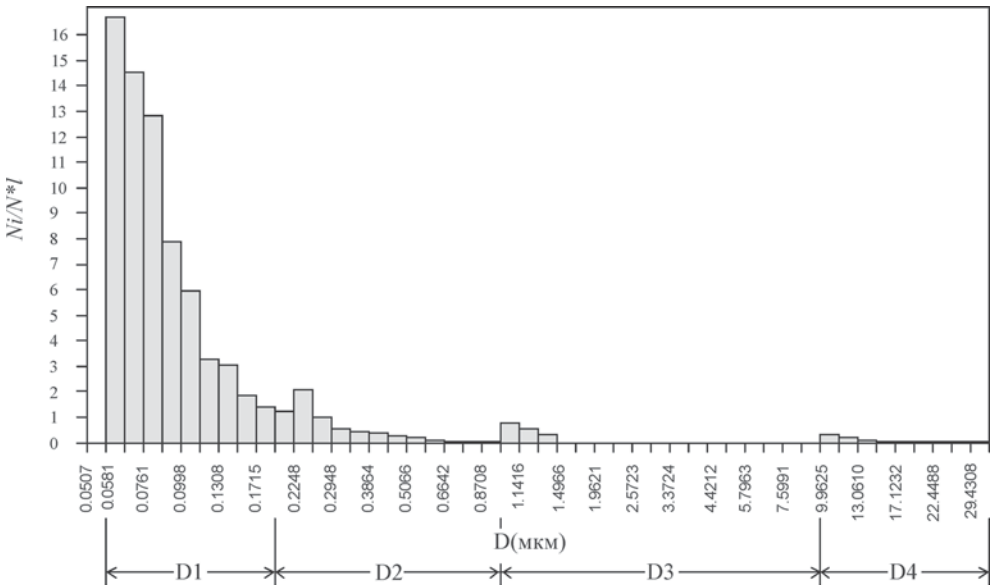
микроагрегаты, но и отдельные изолированные ультрамикроагрегаты, что свидетельствует о высокой дисперсности твердых структурных элементов, осаждаемых в ледниковых озерах.

В микроструктуре глинистых прослоев ленточных глин содержится довольно большое количество зерен мелкой кварцевой пыли (3), которые имеют изометричную округлую форму, а их диаметр изменяется от 2 до 10 мкм. Помимо мелких зерен, встречаются отдельные более крупные полевощатовые пылеватые зерна уплощенной формы (4), с размерами 15–20 мкм (см. рис. 7.44, а).

Поровое пространство в глинистых осадках с коагуляционной ламинарной микроструктурой представлено четырьмя категориями пор (рис. 7.45).

Из данных количественного анализа порового пространства глинистого прослоя ленточной глины следует, что по количеству в образце преобладают межчастичные ультрамикропоры (D1) щелевидной формы (поры 5, см. рис. 7.44, б) с  $d_{\text{экв}} \sim 0.1$  мкм. Менее многочисленные межультрамикроагрегатные тонкие микропоры (D2) анизометричной формы (поры 6, рис. 7.44, б) с  $d_{\text{экв}} \sim 0.40$  мкм. Вследствие очень малого размера этих категорий микропор их вклад в общую пористость образца, составляющую 50%, не превышает 21% и составляет 5 и 16% соответственно.

Основная часть порового пространства образца с коагуляционной ламинарной микроструктурой (до 79%) представлена межмикроагрегатными микропорами с  $d_{\text{экв}} \sim 1 \div 33$  мкм. При этом наибольший вклад в общую пористость (до 62%) вносят мелкие межмикроагрегатные микропоры анизометричной формы (D3) с  $d_{\text{экв}} \sim 2.08$  мкм (поры 7, см. рис. 7.44, б). Доля крупных межмикроагрегатных микропор (D4) анизометричной формы (поры 8, см. рис. 7.44, б) составляет 19%.



**Рис. 7.45.** Гистограмма распределения пор по эквивалентным диаметрам для глинистого прослоя ленточной глины  $lgQ_{IV}$  с ламинарной микроструктурой (г. Новгород); D1, D2, D3, D4 – различные категории пор (объяснение в тексте).

Анализ ориентации в глинистых коагуляционных микроструктурах ламинарного типа указывает на высокую степень ориентации структурных элементов по напластованию. Это подтверждается вытянутым эллиптическим видом розы ориентации (рис. 7.44, в) и большими значениями коэффициента анизотропии ( $A_T = 64,7\%$ ).

### 7.7.3. Гетерокоагуляционная микроструктура

Как правило, большинство природных глинистых осадков обладают полидисперсным гранулометрическим и микроагрегатным составами. Осадки включают, помимо тонких анизометричных по форме глинистых частиц, ультрамикроагрегатов и микроагрегатов, более крупные и изометричные песчано-пылеватые зерна. Данный факт указывает на то, что структурообразование в них должно регулироваться процессом гетерокоагуляции, подробно рассмотренном в разделе 7.5.2.

Основные факторы, обуславливающие формирование структуры таких осадков, – соотношение размеров крупных и мелких частиц, их форма, состав и концентрация солей и рН водной среды бассейна седиментации.

#### *Гетерокоагуляционная микроструктура глинисто-пылеватых осадков морских бассейнов*

При совместном осаждении глинистых частиц и более грубозернистого песчано-пылеватого материала в морских бассейнах с повышенной концентрацией электролита ( $C \gg 0$ ) и слабощелочной реакцией воды ( $pH \approx 8 - 8.5$ ), происходит подавление защитных ДЭС на поверхности глинистых частиц. В результате процесса гетерокоагуляции мелкие глинистые частицы начинают интенсивно налипать на поверхность более крупных песчано-пылеватых зерен, нейтрализуя их поверхностные силы (Ефремов, 1971) и формируя так называемые «глинистые рубашки».

Помимо этого на данной стадии формирования осадка идет процесс агрегации (слипания) глинистых и соизмеримых с ними по размеру тонкопылеватых кварцевых частиц и образование большого количества крупных глинистых и глинисто-пылеватых микроагрегатов изометричной формы.

Вновь образовавшиеся полидисперсные агрегаты и микроагрегаты могут фиксироваться на далеких расстояниях и в течение некоторого времени формировать устойчивую суспензию. Однако присутствие в морской воде солей является причиной дальнейшего уменьшения электростатического потенциала поверхности (вследствие адсорбции противоионов) и практически полного исчезновения ДЭС на поверхности твердых структурных элементов. Все это приводит к снижению величины энергетического барьера, и по мере накопления в придонной части морского бассейна полидисперсных агрегатов и микроагрегатов происходит процесс стесненной коагуляции суспензии в ближнем или дальнем потенциальном минимуме.

Физико-химические условия, сопровождающие процесс гетерокоагуляции пылевато-глинистого материала в соленых морских бассейнах, обуславливают формирование в них рыхлой высокопористой микроструктуры *матрично-скелетного типа* с ближними или дальними коагуляционными контактами между структурными элементами (Соколов, 1988, а).



На рис. 7.46 представлена матрично-скелетная микроструктура современного глинисто-пылеватого осадка Черного моря полиминерального состава. Как видно из рисунка (фотомонтаж из 36 РЭМ-изображений, полученных при увеличении 10000 раз), микроструктура такого осадка сложена пылеватыми кварцевыми зёрнами (1), а также микроагрегатами глинистых (2) и глинисто-пылеватых (3) частиц, формирующими рыхлую неориентированную глинисто-пылеватую матрицу. Пылеватые зёрна (1) имеют изометричную округлую форму, а их размер изменяется от 5 до 15 мкм (рис. 7.46, а, б). На РЭМ-изображении, полученном при большом увеличении (рис. 7.46, в), видно, что поверхность зёрен (1) покрыта тонкими пластинчатыми глинистыми частицами и ультрамикроагрегатами предположительно хлорит-иллитового состава.

Глинистые микроагрегаты (2) сложены глинистыми частицами каолинит-хлорит-иллитового состава и их ультрамикроагрегатами, контактирующими по типу базис–базис и реже скол–скол. Они имеют преимущественно изометричную или слабо вытянутую форму. Размер глинистых микроагрегатов изменяется в широких пределах от 3 до 20 мкм.

Пылегато-глинистые микроагрегаты изометричной формы (3) имеют более рыхлое сложение и состоят из мелких пылеватых зёрен и глинистых тонких микроагрегатов глинистых частиц, соединённых друг с другом через глинистые мостики. Размер таких микроагрегатов составляет 10–30 мкм.

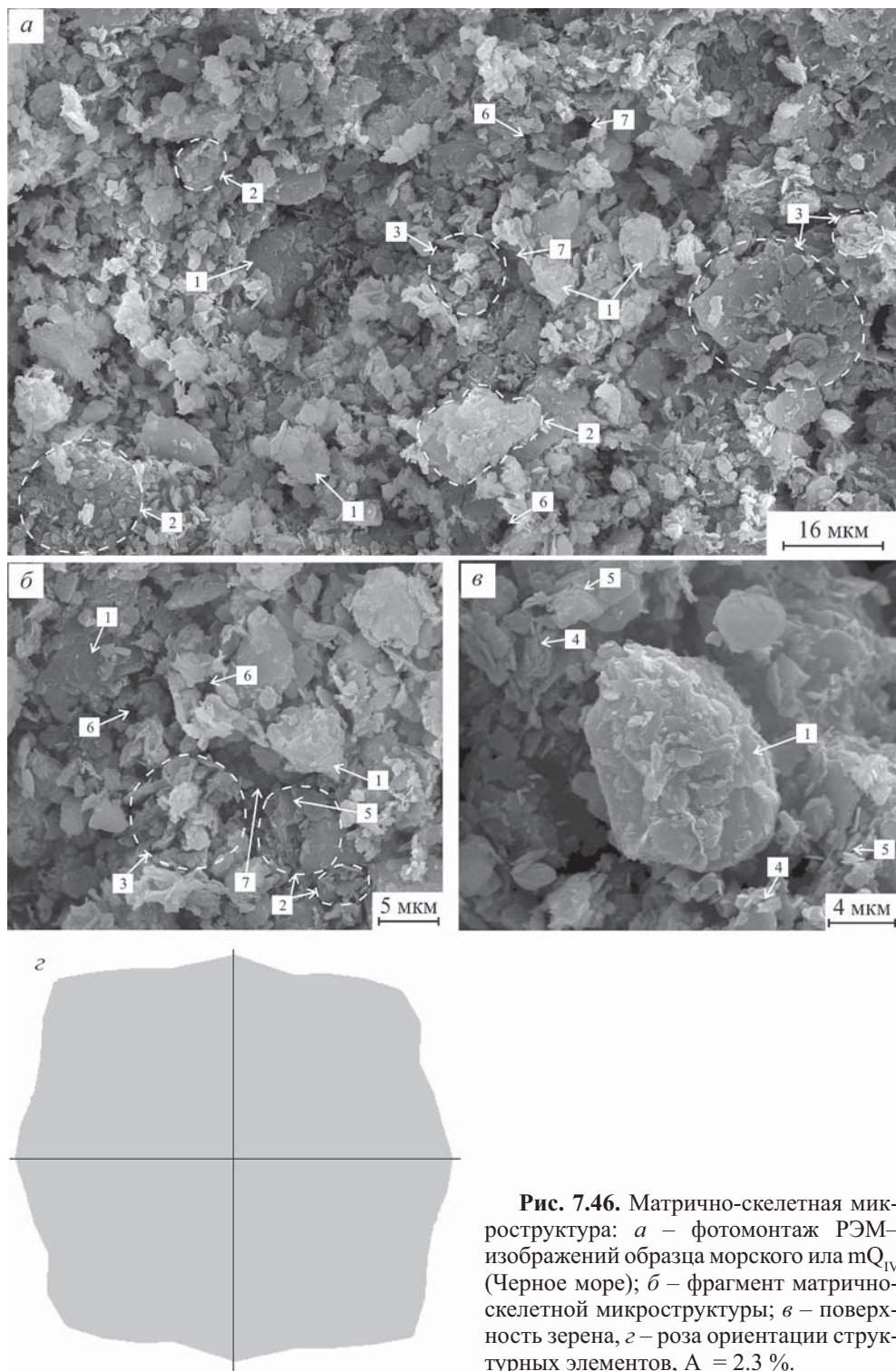
Несмотря на рыхлое сложение и высокую пористость, твёрдые структурные элементы в матрично-скелетной микроструктуре связаны друг с другом ближними коагуляционными контактами, осуществляемыми через глинистые рубашки или глинистые мостики (Соколов, 1988, а; Осипов, Соколов, Румянцева, 1989).

Анализ порового пространства глинисто-пылеватых морских осадков с гетерокоагуляционной матрично-скелетной микроструктурой показал, что для него характерно присутствие четырёх категорий пор (рис. 7.47). По количеству в образце преобладают межчастичные ультрамикропоры шелевидной формы (категория D1) с  $d_{\text{экв}} \sim 0.09$  мкм (поры 4, см. рис. 7.46, в). Межультрамикроагрегатные тонкие микропоры анизометричной формы (категория D2 – поры 5, см. рис. 7.46, б, в) менее многочисленны и их средний эквивалентный диаметр составляет  $\sim 0.46$  мкм. В связи с малым размером этих пор, их вклад в общую пористость образца, составляющую 60%, небольшой и не превышает 1.5 и 15% соответственно.

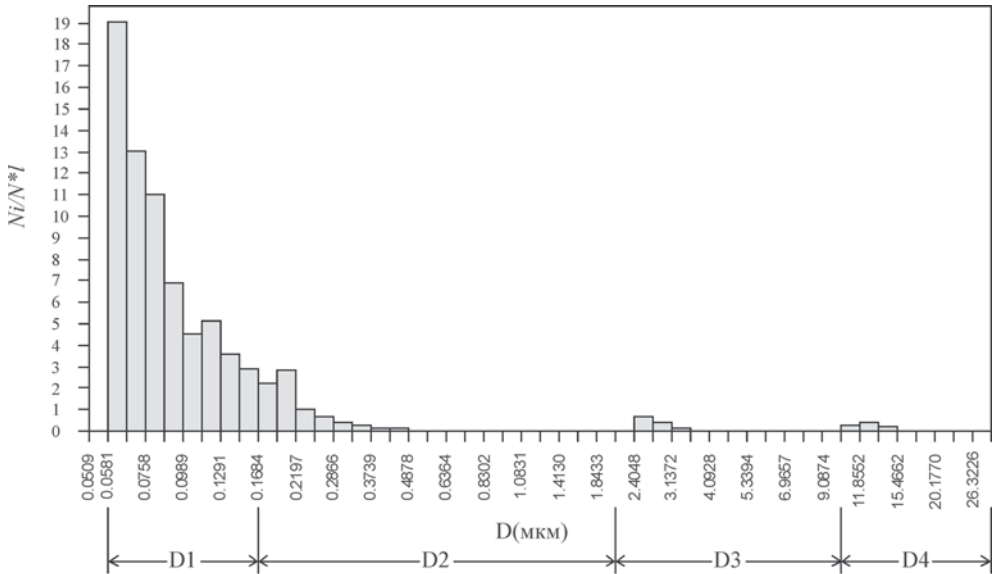
Основную часть порового пространства (до 84%) глинисто-пылеватого осадка составляют мелкие (6) и крупные (7) межмикроагрегатные (см. рис. 7.46, а, б) и межмикроагрегатно-зернистые микропоры (категории D3 и D4 соответственно). Максимальный вклад в общую пористость ( $\sim 58\%$ ) вносят мелкие межмикроагрегатные микропоры изометричной формы со средним эквивалентным диаметром  $\sim 4$  мкм. Крупные межмикроагрегатно-зернистые микропоры анизометричной формы со средним эквивалентным диаметром 14 мкм могут составлять до  $\sim 25\%$  от общей пористости.

Характерная особенность глинисто-пылеватых осадков с гетерогенной матрично-скелетной микроструктурой – отсутствие ориентации твёрдых структурных элементов, о чем свидетельствует кругообразная форма розы ориентации (рис. 7.46, з), и малое значение коэффициента анизотропии ( $A_r = 2.3\%$ ).





**Рис. 7.46.** Матрично-скелетная микроструктура: *a* – фотомонтаж РЭМ-изображений образца морского ила  $mQ_{IV}$  (Черное море); *б* – фрагмент матрично-скелетной микроструктуры; *в* – поверхность зерна, *г* – роза ориентации структурных элементов,  $A_r = 2.3\%$ .

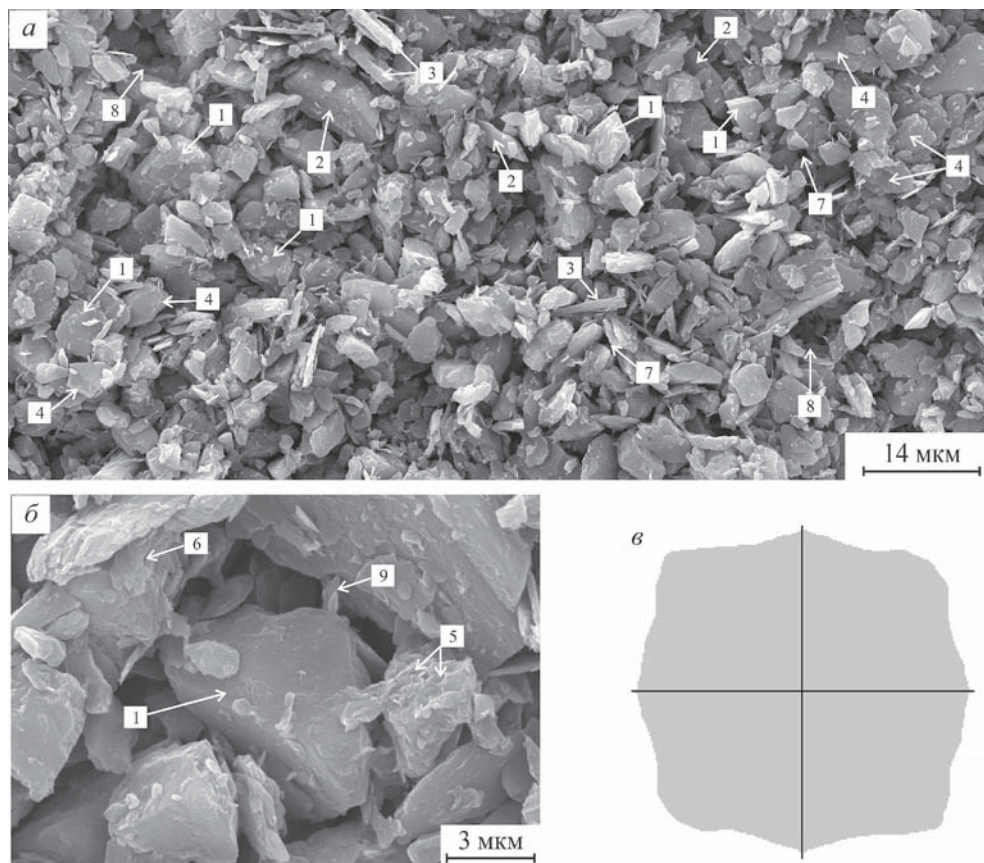


**Рис. 7.47.** Гистограмма распределения пор по эквивалентным диаметрам для морского ила mIV с матрично-скелетной микроструктурой (Черное море); D1, D2, D3, D4 – различные категории пор (объяснение в тексте).

*Гетерокоагуляционная микроструктура глинисто-пылеватых осадков озерных бассейнов*

При седиментации глинисто-пылеватого материала в пресноводных озерных бассейнах, характеризующихся отсутствием солей ( $C \approx 0$ ) и нейтральной средой ( $pH = 7.0$ ), происходят интенсивная гидратация поверхности пылеватых зерен (в основном кварцевого состава) и глинистых частиц и формирование на их поверхностях одноименно заряженных ДЭС. В результате процесса гетерокоагуляции одноименно заряженных глинистых частиц и кварцевых пылеватых зерен (Пархоменко, 1968), имеющих разные по величине потенциалы поверхностей, происходит налипание тонких глинистых частиц на поверхность крупных песчано-пылеватых зерен (Ефремов, 1971; Дерягин, Чураев, Муллер, 1985; Дерягин, 1986). Полидисперсные агрегаты, состоящие из кварцевых пылеватых частиц, покрытых глинистыми рубашками, и окруженные хорошо развитыми в пресной воде ДЭС, также могут формировать устойчивую суспензию. Однако из-за больших размеров этих агрегатов со временем они медленно оседают на дно и коагулируют в дальнейшем коагуляционном минимуме (Ефремов, 1971; Дерягин, Чураев, Муллер, 1985). В результате формируется более плотный осадок по сравнению с рыхлыми осадками морских бассейнов. Несмотря на это, исследования В.Н.Соколова (1988, а) показали, что образующиеся в пресных бассейнах более плотные глинисто-пылеватые осадки с гетерокоагуляционной *скелетной* микроструктурой характеризуются меньшей прочностью, обусловленной присутствием в них дальних коагуляционных контактов.

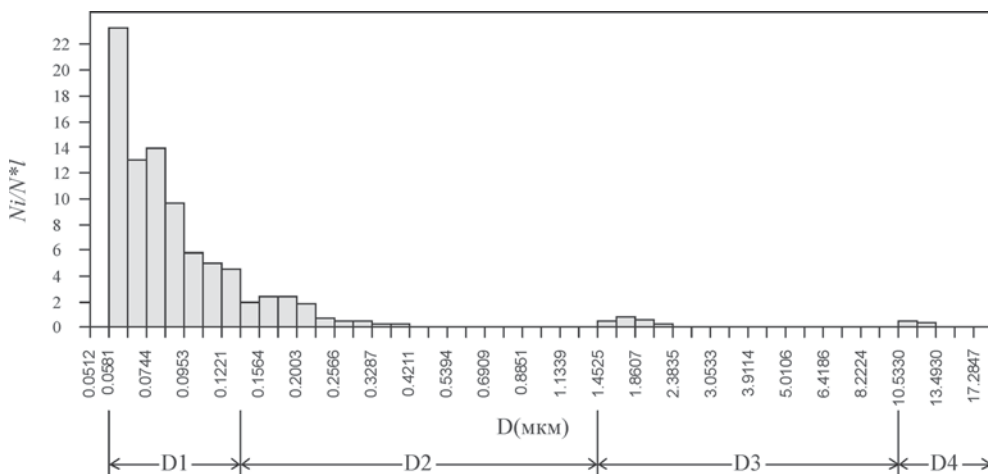
На рис. 7.48, а (фотомонтаж из 48 РЭМ-изображений, полученных при увеличении 10000 раз) показана скелетная микроструктура современного гли-



**Рис. 7. 48.** Скелетная микроструктура: *a* – фотомонтаж РЭМ–изображений образца озерного ила I<sub>Q<sub>IV</sub></sub> (оз. Большое, юг Красноярского края); *б* – фрагмент скелетной микроструктуры; *в* – роза ориентации структурных элементов,  $A_r = 6.9\%$ .

нисто-пылеватого озерного осадка полиминерального состава, отобранного со дна оз. Большое, на юге Красноярского края. Микроструктура такого осадка сложена пылеватыми кварцевыми зернами (1–4), образующих довольно плотную неориентированную матрицу. Форма пылеватых зерен изменяется от изометричной до пластинчатой. Большинство пылеватых кварцевых зерен имеют изометричную форму со сглаженными контурами (1). Их размер изменяется от 2 до 12 мкм. Помимо этого встречаются зерна удлиненной угловатой (2) и палочковидной (3) формы длиной 10–15 мкм и толщиной 2–6 мкм. Присутствует также довольно большое количество частиц, по-видимому, хлорита, содержание которого в образце достигает 20%, изометрично-пластинчатой формы с псевдогексагональной огранкой (4). Диаметр таких частиц составляет 2–10 мкм, а толщина – 0.3–0.5 мкм. Поверхность большинства зерен покрыта тонкими изометрично-пластинчатыми глинистыми частицами иллит-хлоритового состава (рис. 7.48, *б*). Зерна контактируют через глинистые рубашки или глинистые мостики (9) (Соколов, 1988 а, Осипов, Соколов, Румянцева, 1989).

Анализ порового пространства глинисто-пылеватых озерных осадков с гетерокоагуляционной скелетной микроструктурой показал, что для них характерно наличие четырех категорий пор (рис. 7.49). По количеству преобладают межчастичные ультрамикropоры щелевидной формы (категория D1) с  $d_{\text{экв}} \sim 0.08$  мкм (поры 5, см. рис. 7.48, б). Межультрамикрoагрегатные тонкие микropоры имеют анизометричную форму (категория D2 – поры 6, см. рис. 7.48, б). Они менее многочисленны и их средний эквивалентный диаметр составляет  $\sim 0.37$  мкм. Вследствие малого размера пор этих двух категорий их вклад в общую пористость, составляющую 44%, небольшой и не превышает 1 и 12% соответственно.



**Рис. 7. 49.** Гистограмма распределения пор по эквивалентным диаметрам для озерного ила  $IQ_{IV}$  со скелетной микроструктурой (оз. Большое, юг Красноярского края); D1, D2, D3, D4 – различные категории пор (объяснение в тексте).

Основную часть порового пространства (до 87%) глинисто-пылеватого осадка составляют мелкие (7) и крупные (8) межзернистые микropоры (см. рис. 7.48, а) (категории D3 и D4 соответственно). Максимальный вклад в общую пористость ( $\sim 70\%$ ) вносят мелкие межзернистые микropоры изометричной формы со средним эквивалентным диаметром  $\sim 4$  мкм. В эту же категорию пор попадают поры анизометричной формы, образованные крупными пластинчатыми частицами хлорита. Крупные межзернистые микropоры изометричной формы с  $d_{\text{экв}} \sim 12$  мкм встречаются реже и могут составлять до  $\sim 17\%$  от общей пористости.

Характерная особенность глинисто-пылеватых осадков со скелетной микроструктурой – отсутствие ориентации твердых структурных элементов, о чем свидетельствует кругообразная форма розы ориентации (см. рис. 7.48 в) и малое значение коэффициента анизотропии ( $A_r = 6.9\%$ ).

## 7.8. Микроструктуры элювиальных глинистых пород

Изучение изменений структуры горных пород в ходе процесса гипергенеза также представляет большой интерес, так как глинистый материал кор вывет-



ривания является одним из основных поставщиков частиц глинистых минералов, необходимых для последующего образования глинистых пород.

Формирование структуры дисперсных грунтов в зоне гипергенеза идет в результате физико-механического, химического и биологического преобразования материнской породы (Ярг, 1974). В связи с этим микростроение элювиальных глинистых пород отличается большим разнообразием и часто носит унаследованный характер.

### 7.8.1. Доменная микроструктура

Наиболее широко среди элювиальных отложений представлены глинистые породы каолиновых кор выветривания (элювий по гранитам) с *доменной микроструктурой* (Сергеев и др., 1979; Грабовска-Ольшевска, Осипов, Соколов, 1984).

На рис. 7.50, *a* в качестве одного из примеров доменной микроструктуры представлен фотомонтаж из 24 РЭМ-изображений (увеличение 10000 раз) образца элювиального суглинка е(J-K) (кора выветривания по гранитам), отобранного в районе г. Магнитогорска.

Характерная особенность доменной микроструктуры – наличие хаотически расположенных крупных доменоподобных микроагрегатов (1), сложенных аксиально-ориентированными пластинчатыми частицами (микрорекристаллами) каолинита (рис. 7.50 *a*), являющимися продуктами выветривания зерен полевых шпатов в гранитах. Доменоподобные микроагрегаты имеют изометричную или удлиненную и слегка изогнутую форму. Размер микроагрегатов изменяется от 5 до 12 мкм. В свою очередь внутри микроагрегата часто можно выделить ультрамикроагрегаты (2) анизометричной формы, состоящие из нескольких каолиновых частиц (рис. 7.50, *б*). Длина ультрамикроагрегатов 2–5 мкм, а толщина обычно не превышает 3 мкм. Доменоподобные микроагрегаты взаимодействуют между собой по типу базис–скол и скол–скол с образованием различных контактов (коагуляционных, переходных и фазовых).

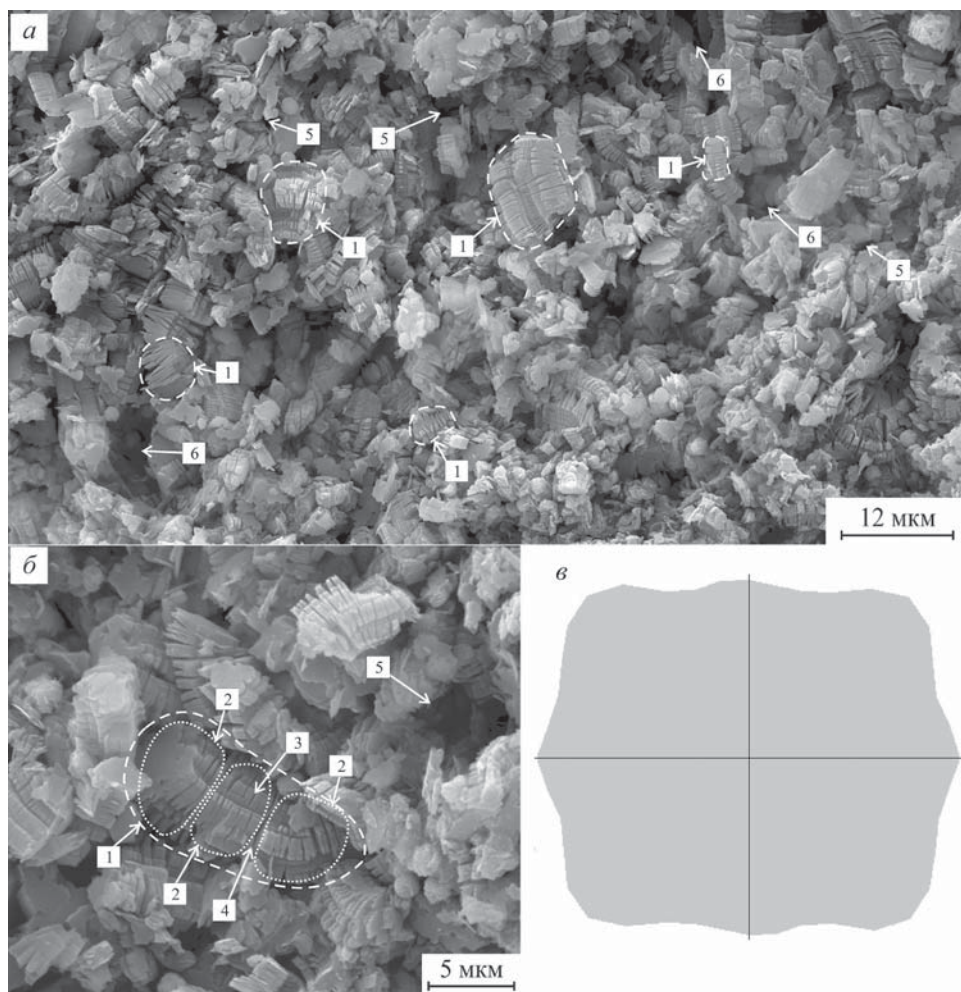
Поровое пространство глинистых пород с доменной микроструктурой, рассчитанное с помощью анализа РЭМ-изображений (рис. 7.51), складывается из четырех категорий пор со средними эквивалентными диаметрами: 0.1; 0.37; 2.20; 12.1 мкм. Основную часть порового пространства составляют мелкие (категория D3) и крупные (D4) межмикроагрегатные микропоры (поры 5 и 6, см. рис. 7.50, *a*) со средними эквивалентными диаметрами 2.20 и 12.1 мкм соответственно. Эти поры имеют изометричную форму, а их вклад в общую пористость образца, составляющую 43%, достигает 61.9 и 19.7% соответственно.

Межультрамикроагрегатные тонкие микропоры (D2) имеют анизометричную щелевидную форму (поры 4, рис. 7.50, *a*) с  $d_{\text{экр}} \sim 0.37$  мкм. Они составляют 14.1% от общей пористости.

Наиболее многочисленны межчастичные ультрамикропоры (D1) (поры 3, см. рис. 7.50, *б*) щелевидной формы с  $d_{\text{экр}} \sim 0.1$  мкм, но их вклад в общую пористость не превышает 4.3%. Учитывая, что межультрамикроагрегатные и межчастичные микропоры имеют щелевидную форму их размер более корректно описывать средней толщиной, которая составляет 0.2 и 0.5 мкм соответственно.

Для глинистых пород с доменной микроструктурой характерна слабая степень ориентации структурных элементов, о чем свидетельствует кругообраз-



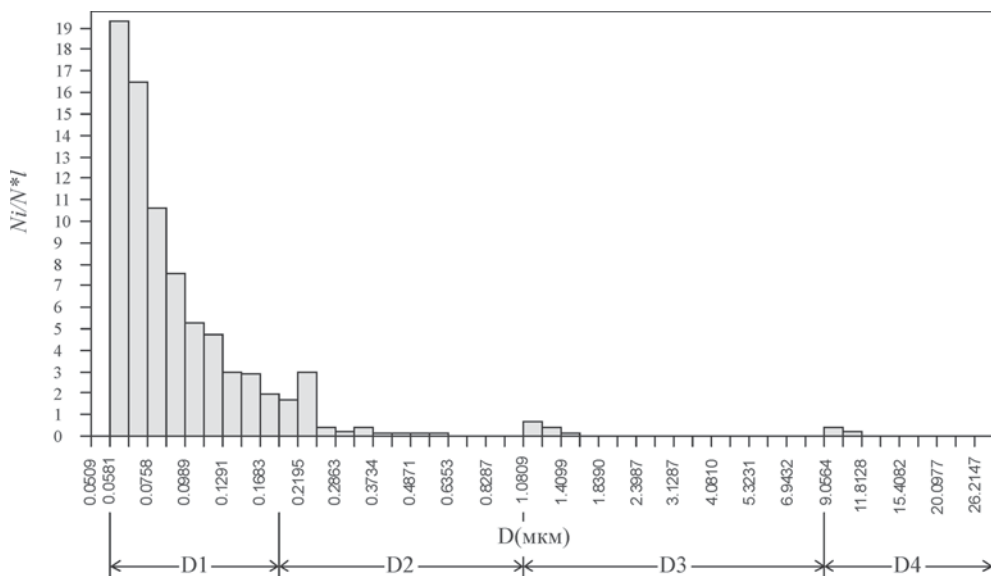


**Рис. 7.50.** Доменная микроструктура: *a* – фотомонтаж РЭМ–изображений образца элювиального суглинка е(Ж-К) (каолинитовая кора выветривания по гранитам), г. Магнитогорск; *б* – фрагмент доменной микроструктуры; *в* – роза ориентации структурных элементов,  $A_r = 7.6\%$ .

ная форма розы ориентации (рис. 7.50, *в*) и небольшое значение коэффициента анизотропии  $A_r = 7.6\%$ .

### 7.8.2. Губчатая микроструктура

В элювиальных монтмориллонитовых глинах, сформировавшихся при выветривании некоторых ультраосновных магматических и эффузивных пород в нейтральных и слабощелочных условиях среды, возможно образование микроструктур губчатого типа (Сергеев и др., 1979; Грабовска-Ольшевска, Осипов, Соколов, 1984).



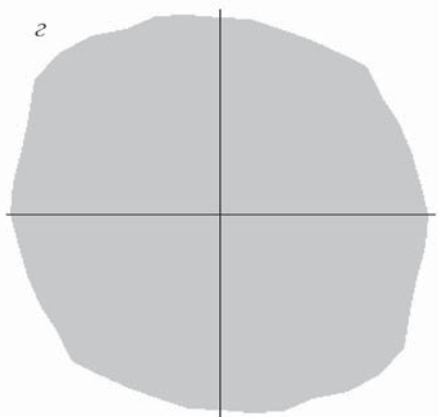
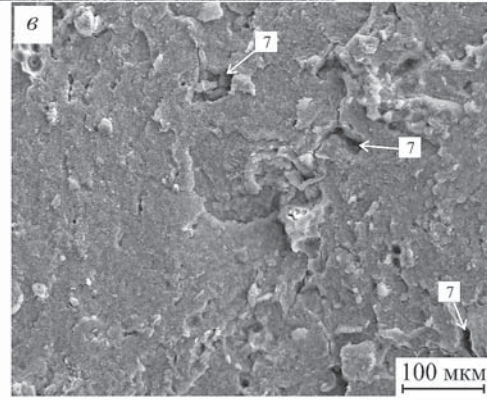
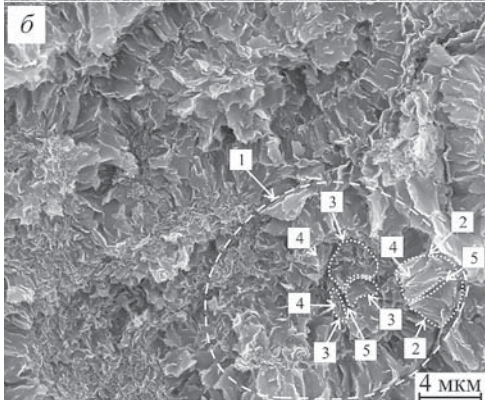
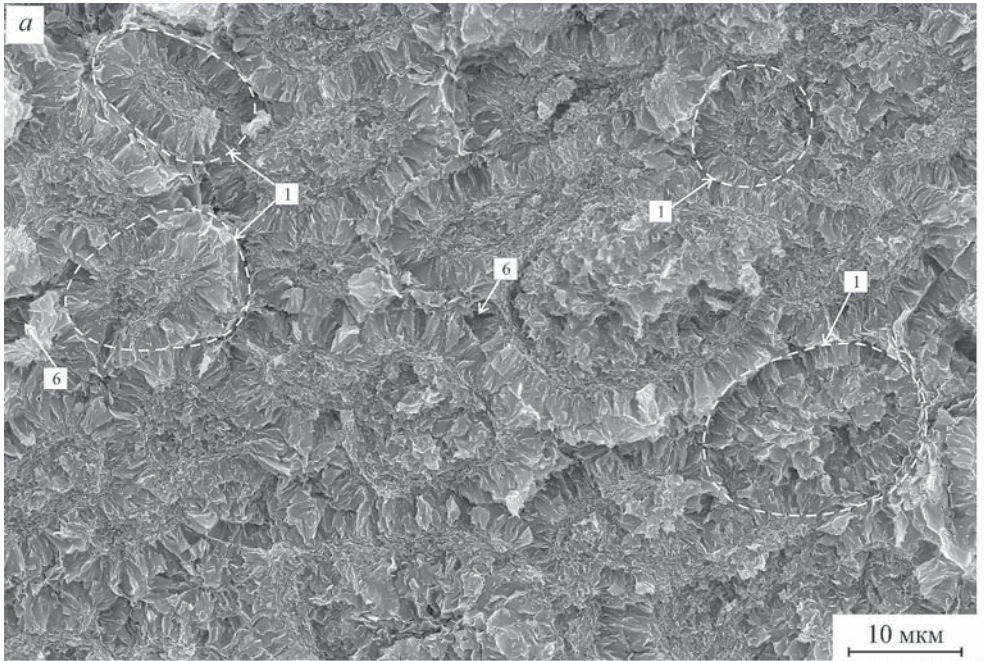
**Рис. 7. 51.** Гистограмма распределения пор по эквивалентным диаметрам для элювиального суглинка е(J-K) с доменной микроструктурой (каолинитовая кора выветривания по гранитам, г. Магнитогорск); D1, D2, D3, D4 – различные категории пор (объяснение в тексте).

На рис. 7.52, а (фотомонтаж из 24 РЭМ-изображений, полученных при увеличении 10000 раз) представлена на *губчатая микроструктура* образца элювиальной монтмориллонитовой глины (аскангель) еРg<sub>2</sub> (с. Аскания, Грузия).

Характерная особенность подобной микроструктуры – наличие крупных микроагрегатов (псевдоморфозы монтмориллонита по микрокристаллам плагиоклазов), сложенных листообразными ультрамикроагрегатами глинистых частиц. Микроагрегаты (1) имеют изометричную округлую форму, а их диаметр изменяется от 10 до 30 мкм. В свою очередь, микроагрегаты имеют довольно сложное строение. Они состоят из листообразных ультрамикроагрегатов (2, 3), образующих внешний четко выраженный кольцеобразный слой и внутренний сегмент. Листообразные ультрамикроагрегаты (2), слагающие внешний слой, контактируют друг с другом по типу базис–базис и базис–скол, имеют трапецевидную форму, а их размер изменяется от 2 до 4 мкм. В большинстве своем ультрамикроагрегаты внутреннего сегмента (3) сильно перемяты, и их границы плохо различимы (рис. 7.52, а, б). Их внешний вид напоминает строение губки, что и послужило поводом назвать такую микроструктуру губчатой. Учитывая унаследованное образование губчатой микроструктуры, следует иметь в виду возможное многообразие ее морфологических вариантов в элювиальных смектитовых породах.

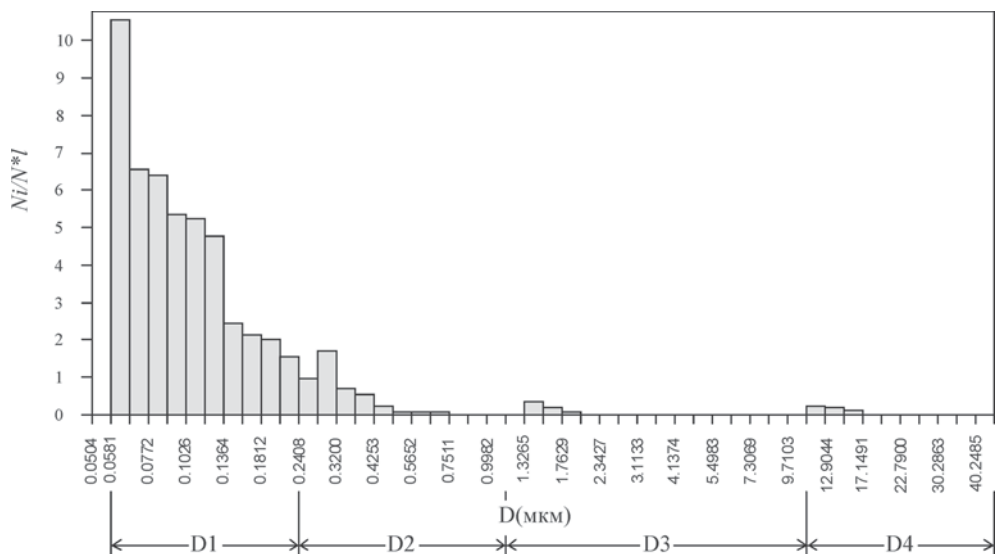
Анализ порового пространства исследуемого образца, проведенный по РЭМ изображениям (рис. 7.53), позволил выявить в нем четыре категории пор со средними эквивалентными диаметрами: 0.12; .43; 2; 18 мкм.

При этом в отличие от ранее описанных пород, в данном образце отмечаются близкие значения вклада крупных межмикроагрегатных (D4) и междультрамикроагрегатных (D2) микропор в общую пористость, составляющую 52%. Они соот-



**Рис. 7.52.** Губчатая микроструктура: *a* – фотомонтаж РЭМ-изображений образца элювиальной монтмориллонитовой глины (аскангель) ePg<sub>2</sub>, (с. Аскания, Грузия); *б, в* – фрагменты губчатой микроструктуры; *г* – роза ориентации структурных элементов, A<sub>г</sub> = 7.2 %.





**Рис. 7.53.** Гистограмма распределения пор по эквивалентным диаметрам для элювиальной монтмориллонитовой глины (аскангель) ePg<sub>2</sub>, (с. Аскания, Грузия) с губчатой микроструктурой; D1, D2, D3, D4 – различные категории пор (объяснение в тексте).

ветственно равны 29.2 и 26.2%. Крупные межмикроагрегатные микропоры (см. рис. 7.52, в, поры 7) имеют изометричную или немного вытянутую форму с  $d_{\text{экв}} \sim 18$  мкм, а межультрамикроагрегатные тонкие микропоры (см. рис. 7.52, б, поры 5) имеют щелевидную форму с  $d_{\text{экв}} \sim 0.43$  мкм (ширина раскрытия  $\sim 0.2$ – $0.3$  мкм).

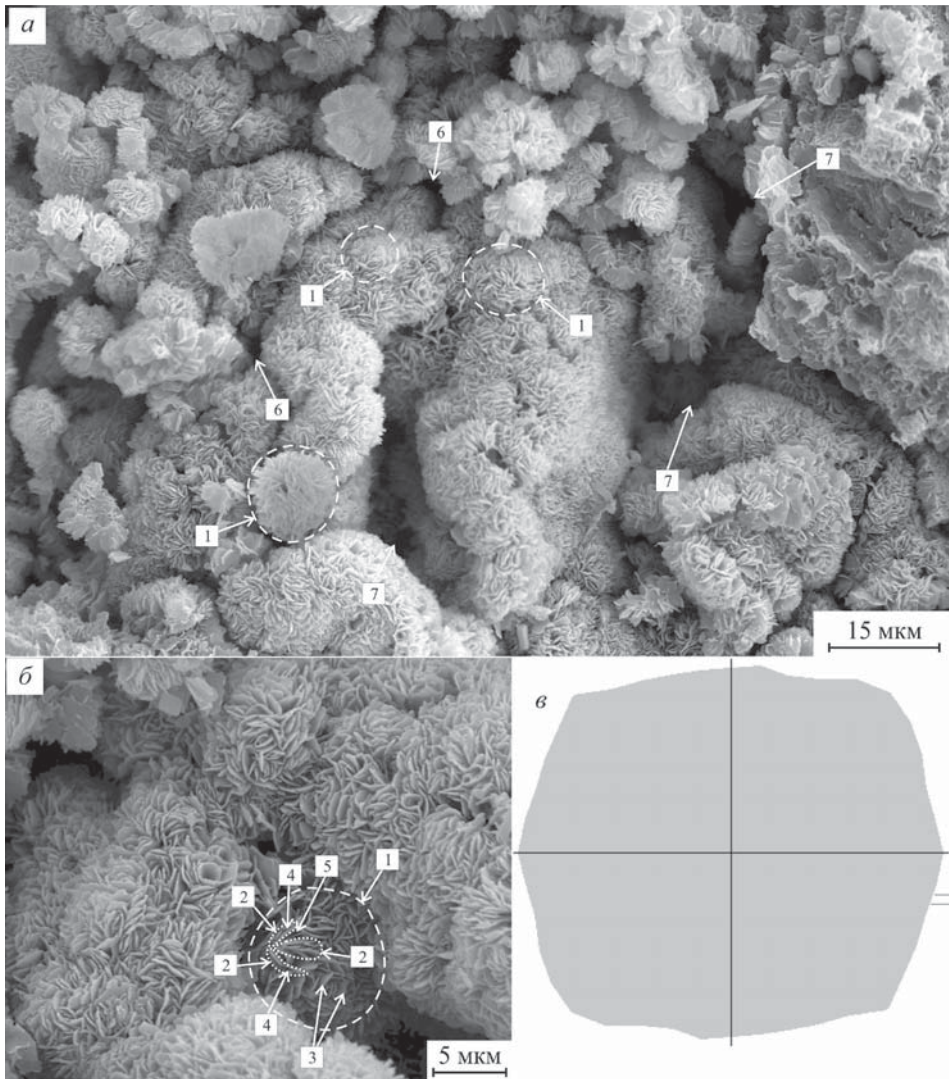
Наибольший вклад в общую пористость (до 39%) вносят мелкие межмикроагрегатные микропоры (D3) изометричной формы (см. рис. 7.52, а, поры 6) с  $d_{\text{экв}} \sim 2$  мкм.

Межчастичные ультрамикропоры (D1) (см. рис. 7.52, б, поры 4) преобладают по количеству, однако вследствие малых размеров их доля в общей пористости невелика, всего 5.6%, они имеют щелевидную форму с  $d_{\text{экв}} \sim 0.12$  мкм (ширина раскрытия  $\sim 0.1$  мкм).

Глинистые породы с губчатой микроструктурой обычно обладают слабой и реже средней степенью ориентации структурных элементов, что в основном определяется микростроением материнских пород. Микроструктуру исследованного образца монтмориллонитовой глины можно отнести к слабоориентированному подклассу (Соколов, 1988, б), о чем свидетельствует кругообразная форма розы ориентации и небольшое значение коэффициента анизотропии  $A_r = 7.2\%$  (рис. 7.52, з).

### 7.8.3. Псевдоглобулярная микроструктура

В результате выветривания магматических и метаморфических пород обогащенных железом, часто формируются дисперсные породы с *псевдоглобулярной микроструктурой*, (Сергеев и др., 1979; Грабовска-Ольшевска, Осипов, Соколов, 1984).



**Рис. 7.54.** Псевдоглобулярная микроструктура: *а* – фотомонтаж РЭМ–изображений образца элювиального суглинка  $eQ_{IV}$  с псевдоглобулярной микроструктурой (кора выветривания по вулканогенным породам, Верхнее Паужетское термальное поле, Южная Камчатка); *б* – фрагмент губчатой микроструктуры; *в* – роза ориентации структурных элементов,  $A_T = 7.7\%$ .

На рис. 7.54 *а* (фотомонтаж из 10 РЭМ–изображений, полученных при увеличении 4000 раз), показана псевдоглобулярная микроструктура образца элювиального суглинка  $eIV$  (кора выветривания по вулканогенным породам), отобранного в районе Верхнего Паужетского термального поля Южной Камчатки.

Главная морфологическая особенность глинистых пород с псевдоглобулярной микроструктурой – наличие микроагрегатов глобулярной формы (1), представляющих псевдоморфозы железосодержащего слоистого силиката (нонтро-



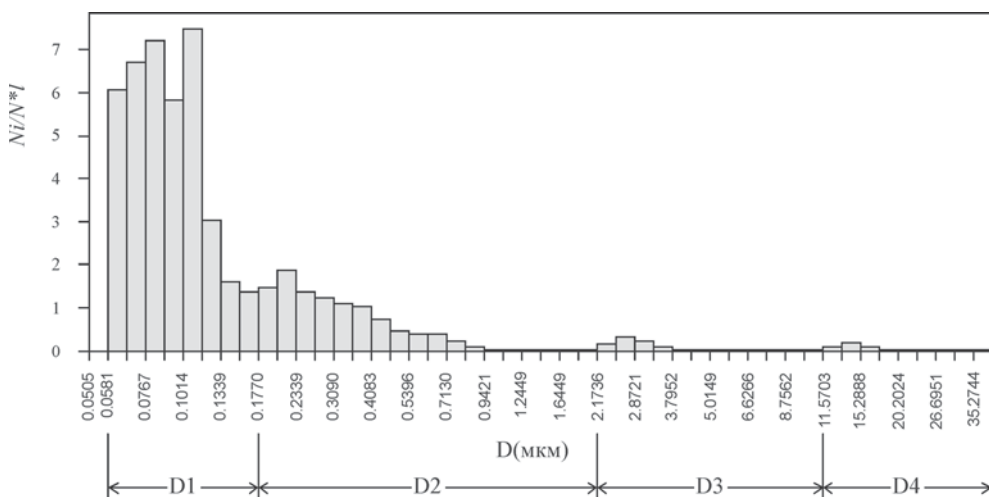
нита) по сферическим частицам вулканического стекла (рис. 7.54, а, б). Размер глобулярных микроагрегатов изменяется от 7 до 15 мкм. Они состоят из ультрамикроагрегатов (2) и отдельных нонтронитовых частиц (3) пластинчатой формы, контактирующих по типу базис–скол и скол–скол (рис. 7.54, б). Длина ультрамикроагрегатов и частиц не превышает 3 мкм, а толщина ~0.5 и ~0.2 мкм соответственно.

В зависимости от степени выветрелости материнских пород и наличия унаследованных структурных связей в элювиальных глинистых породах с псевдоглобулярной микроструктурой между структурными элементами возможно присутствие как коагуляционных и переходных, так и фазовых контактов.

В результате анализа порового пространства по РЭМ-изображениям установлено, что в исследуемой породе поровое пространство представлено четырьмя категориями микропор со средними эквивалентными диаметрами: 0.11; 0.42; 3.9; 19.6 мкм (рис. 7.55). Основной вклад в общую пористость данного образца, составляющую 59%, вносят межультрамикроагрегатные тонкие микропоры (D2) анизометричной формы (см. рис. 7.54, б, поры 5) и межмикроагрегатные крупные микропоры (D4) изометричной формы (см. рис. 7.54, а, поры 7), на долю которых приходится 40.3 и 38.1% соответственно. Средний эквивалентный диаметр межультрамикроагрегатных тонких микропор составляет 0.42 мкм, а крупных межмикроагрегатных – 19.6 мкм.

Вклад мелких межмикроагрегатных микропор (D3) изометричной формы (см. рис. 7.54, а, поры 6) с  $d_{\text{экв}} \sim 3.9$  мкм значительно меньше и составляет 19.9%.

Так же как и во всех выше рассмотренных глинистых породах, в исследуемом образце по количеству преобладают межчастичные ультрамикропоры шелевидной формы (категория D1) (рис. 7.54, б; поры 4) с  $d_{\text{экв}} \sim 0.11$  мкм (ширина



**Рис. 7. 55.** Гистограмма распределения пор по эквивалентным диаметрам для элювиального суглинка  $eQ_{IV}$  с псевдоглобулярной микроструктурой (кора выветривания по вулканогенным породам, Верхнее Паужетское термальное поле, Южная Камчатка); D1, D2, D3, D4 – различные категории пор (объяснение в тексте).

раскрытия  $\sim 0.2$  мкм). Тем не менее, из-за малых размеров этих пор их вклад в общую пористость не превышает 1.7%.

Характерная особенность глинистых пород с псевдоглобулярным микростроением – отсутствие какой-либо ориентации структурных элементов, о чем свидетельствует кругообразная форма розы ориентации и небольшое значение коэффициента анизотропии  $A_T = 7.7\%$  (рис. 7.54, в).

## 7.9. Классификация микроструктур

### 7.9.1. Классификация микроструктур глинистых пород по морфометрическим, геометрическим и энергетическим признакам

Несмотря на длительный период исследования структуры дисперсных пород и большой объем накопленного экспериментального материала разработанные ранее классификации, как правило, не учитывали всех их структурных признаков. Например, гранулометрические классификации основываются на морфометрических признаках (размер частиц и их соотношение), а классификации текстур – на геометрических. В основе классификации структур грунтов А.К. Ларионова (1971) лежат морфометрические (размер частиц) и энергетические (структурные связи) признаки. Существует классификация структур глинистых пород по типу структурных связей (Осипов, 1979).

На основании моделей глинистых пород выявленных Е.М.Сергеевым, Б.Грабовской-Ольшевой, В.И.Осиповым и В.Н.Соколовым в 1979 г. была разработана классификация микроструктур глинистых пород (Сергеев и др., 1979). В соответствии с этой классификацией среди глин осадочного генезиса выделялось пять типов микроструктур: ячеистая, скелетная, матричная, турбулентная и ламинарная, а среди глин элювиального и гидротермального происхождения – три типа: доменная, псевдоглобулярная и губчатая. Однако главный недостаток данной классификации заключался в том, что часть типов микроструктур в ней выделялась на основании размера и формы структурных элементов, например, ячеистая и скелетная микроструктуры, а часть – по ориентации структурных элементов, например, матричная, турбулентная и ламинарная микроструктуры.

В связи с изложенным, особое значение приобрела задача разработки классификации микроструктур, учитывающая все признаки (морфометрические, геометрические и энергетические) и корректно отражающая взаимосвязь микроструктуры и свойств глинистых пород.

Для создания такой классификации В.Н.Соколовым были проведены специальные экспериментальные исследования по количественной оценке как морфометрических и геометрических признаков с помощью программно-аппаратного комплекса «РЭМ – персональный компьютер», так и энергетических признаков микроструктуры большой группы глинистых пород различного возраста, генезиса и степени литификации (около 500 образцов). Для каждого образца определялись показатели состава и свойств, а также количественные параметры микроструктуры (всего 22 параметра) (Соколов, 1988 а, б). В результате статистического анализа данных по составу, микроструктуре и свойствам образцов глинистых пород этой коллекции была разработана инженерно-геологическая классификация микроструктур глинистых пород (табл. 7.2) (Соколов, 1988, б).

Таблица 7.2

## Классификация микроструктур глинистых пород

Класс	Подкласс						
	Группа						
<b>А. Тонкодисперсная:</b> $D = 0,5-0,8; I < 32$	<b>с</b> <b>ц</b> <b>к</b>	<b>с. Смешанная</b> $R_{с.л.} < 0,05$ МПа; $P_1 = 2,1 \cdot 10^{-9} - 5,3 \cdot 10^{-8}$ Н; $\varepsilon_y / \varepsilon_0 = 0,00 - 0,15$ ; $\tau_{\max.L} / \tau_{\min.L} = 1,02 - 1,70$	<b>с. Смешанная</b> $R_{с.л.} = 0,05 - 0,5$ МПа; $P_1 = 4,2 \cdot 10^{-8} - 1,5 \cdot 10^{-6}$ Н; $\varepsilon_y / \varepsilon_0 = 0,16 - 0,52$ ; $\tau_{\max.L} / \tau_{\min.L} = 1,71 - 4,30$	<b>ц</b>	<b>с. Смешанная</b> $R_{с.л.} = 0,05 - 0,5$ МПа; $P_1 = 4,2 \cdot 10^{-8} - 1,5 \cdot 10^{-6}$ Н; $\varepsilon_y / \varepsilon_0 = 0,16 - 0,52$ ; $\tau_{\max.L} / \tau_{\min.L} = 1,71 - 4,30$	<b>ц. Кристаллизационно-цементационная</b> $R_{с.л.} > 0,5$ МПа; $P_1 = 7,1 \cdot 10^{-8} - 1,0 \cdot 10^{-5}$ Н; $\varepsilon_y / \varepsilon_0 = 0,52 - 1,00$ ; $\tau_{\max.L} / \tau_{\min.L} = 4,31 - 65,00$	
	<b>АК</b> Илы и слабо литифицированные глинистые образования, $Q_{IV}$ $n = 61 - 81\%$ ; $W = 52 - 161\%$ ; с.р.ф. $> 30\%$ ; $R_{с.л.} = 0,0016 - 0,038$ МПа; $\tau_{\max.L} = 0,0012 - 0,017$ МПа; $E_y \leq 0,20$ МПа; $E'_0 \leq 0,20$ МПа; $n_H = 52 - 63\%$ ; $d_{\max} = 0,06$ мкм; $d_{\min} = 0,22$ мкм; $d_{\max} = 6$ мкм	<b>АКс</b> Глинистые породы средней степени литификации, $Q_{IV} - J_3$ ; $n = 46 - 61\%$ ; $W = 42 - 72\%$ ; с.р.ф. $> 30\%$ ; $R_{с.л.} = 0,06 - 0,32$ МПа; $\tau_{\max.L} = 0,05 - 0,15$ МПа; $E_y = 0,8 - 5,7$ МПа; $E'_0 = 0,5 - 3,2$ МПа; $n_H = 46 - 58\%$ ; $d_{\max} = 0,08$ мкм; $d_{\min} = 0,42$ мкм; $d_{\max} = 8,4$ мкм	<b>АКс</b> Глинистые породы средней степени литификации, $Q_{IV} - Q_{III}$ $n = 44 - 60\%$ ; $W = 45 - 55\%$ ; с.р.ф. $> 30\%$ ; $R_{с.л.} = 0,1 - 0,4$ МПа; $\tau_{\max.L} = 0,09 - 0,14$ МПа; $E_y = 0,4 - 1,0$ МПа; $E'_0 = 0,3 - 0,7$ МПа; $n_H = 44 - 48\%$ ; $d_{\max} = 0,06$ мкм; $d_{\min} = 0,22$ мкм; $d_{\max} = 2,8$ мкм	<b>АКш</b> Глинистые породы средней и высокой степени литификации, $Q_{III} - P_{G_3}$ ; $n = 47 - 56\%$ ; $W = 31 - 39\%$ ; с.р.ф. $> 30\%$ ; $R_{с.л.} = 0,7 - 4,0$ МПа; $\tau_{\max.L} = 0,2 - 1,5$ МПа; $E_y = 2,0 - 30,0$ МПа; $E'_0 = 10,0 - 21,0$ МПа; $n_H = 43 - 50\%$ ; $d_{\max} = 0,06$ мкм; $d_{\min} = 0,22$ мкм; $d_{\max} = 3,0$ мкм; $d_{\max} = 10,0$ мкм			
	<b>с</b> <b>ц</b> <b>к</b>	<b>с. Смешанная</b> $R_{с.л.} = 0,05 - 0,5$ МПа; $P_1 = 4,2 \cdot 10^{-8} - 1,5 \cdot 10^{-6}$ Н; $\varepsilon_y / \varepsilon_0 = 0,16 - 0,52$ ; $\tau_{\max.L} / \tau_{\min.L} = 1,71 - 4,30$	<b>ц</b>	<b>с. Смешанная</b> $R_{с.л.} = 0,05 - 0,5$ МПа; $P_1 = 4,2 \cdot 10^{-8} - 1,5 \cdot 10^{-6}$ Н; $\varepsilon_y / \varepsilon_0 = 0,16 - 0,52$ ; $\tau_{\max.L} / \tau_{\min.L} = 1,71 - 4,30$	<b>ц</b>	<b>с. Смешанная</b> $R_{с.л.} = 0,05 - 0,5$ МПа; $P_1 = 4,2 \cdot 10^{-8} - 1,5 \cdot 10^{-6}$ Н; $\varepsilon_y / \varepsilon_0 = 0,16 - 0,52$ ; $\tau_{\max.L} / \tau_{\min.L} = 1,71 - 4,30$	<b>ц. Кристаллизационно-цементационная</b> $R_{с.л.} > 0,5$ МПа; $P_1 = 7,1 \cdot 10^{-8} - 1,0 \cdot 10^{-5}$ Н; $\varepsilon_y / \varepsilon_0 = 0,52 - 1,00$ ; $\tau_{\max.L} / \tau_{\min.L} = 4,31 - 65,00$
	<b>И. Слабоориентированная</b> $A = 0,90 - 1,13$ ; $K_a = 0 - 8,0\%$	<b>II. Среднеориентированная</b> $A = 1,14 - 1,50$ ; $K_a = 8,1 - 22,0\%$	<b>III. Высокоориентированная</b> $A = 1,51 - 3,0$ ; $K_a = 22,1 - 78,0\%$				

Окончание таблицы 7.2					
<b>Вк</b>	<b>Впс</b>	<b>Вшс</b>	<b>Вшп</b>	<b>Вшпс</b>	<b>Вшпс</b>
<p>Илы и слабо литифицированные глинистые образования, <math>Q_{IV}-Q_{III}</math></p> <p><math>n=44-60\%</math>; <math>W=30-80\%</math>; с.г.ф.=28-46%; <math>R_{cL}=0.01-0.05</math> МПа; <math>\tau_{maxL}=0.007-0.03</math> МПа; <math>E_y=0.1-1.4</math> МПа; <math>E_o=0.05-1.1</math> МПа; <math>n_{шс}=36-42\%</math>; <math>d_{шс}^o=0.08</math> мкм; <math>d_{шс}^{шп}=0.24</math> мкм; <math>d_{шс}^{шпс}=9.0</math> мкм; <math>d_{шс}^{шпс2}=30.0</math> мкм</p>	<p>Глинистые породы средней степени литификации, <math>Q_{IV}-J_3</math></p> <p><math>n=33-53\%</math>; <math>W=28-44\%</math>; с.г.ф.=13-38%; <math>R_{cL}=0.1-0.32</math> МПа; <math>E_y=2.0-9.0</math> МПа; <math>E_o=0.4-6.4</math> МПа; <math>n_{шс}=30-47\%</math>; <math>d_{шс}^o=0.06</math> мкм; <math>d_{шс}^{шп}=0.22</math> мкм; <math>d_{шс}^{шпс}=8.0</math> мкм; <math>d_{шс}^{шпс2}=20.0</math> мкм</p>	<p>Глинистые породы средней степени литификации, <math>Q_{II}-C_1</math></p> <p><math>n=41-54\%</math>; <math>W=27-63\%</math>; с.г.ф.=36-51%; <math>R_{cL}=0.1-0.5</math> МПа; <math>\tau_{maxL}=0.03-0.14</math> МПа; <math>E_y=19.0-50.0</math> МПа; <math>E_o=11.0-26.0</math> МПа; <math>n_{шс}=36-49\%</math>; <math>d_{шс}^o=0.06</math> мкм; <math>d_{шс}^{шп}=0.24</math> мкм; <math>d_{шс}^{шпс}=5.0</math> мкм; <math>d_{шс}^{шпс2}=13.0</math> мкм</p>	<p>Глинистые породы высокой степени литификации, <math>N_1-C_1</math></p> <p><math>n=5-51\%</math>; <math>W=3-49\%</math>; с.г.ф.=30-55%; <math>R_{cL}=0.6-91.0</math> МПа; <math>\tau_{maxL}=0.4-12.5</math> МПа; <math>E_y=15.0-160.0</math> МПа; <math>E_o=6.0-117.0</math> МПа; <math>n_{шс}=4-48\%</math>; <math>d_{шс}^{шпс}=0.06</math> мкм (в глинистых сланцах и аргиллитах отсутствуют); <math>d_{шс}^o=0.24</math> мкм; <math>d_{шс}^{шпс1}=3.0</math> мкм; <math>d_{шс}^{шпс2}=12.0</math> мкм</p>	<p>Илы и слабо литифицированные глинистые образования, <math>Q_{IV}-Q_{III}</math></p> <p><math>n=35-45\%</math>; <math>W=32-52\%</math>; с.г.ф.=6-28%; <math>R_{cL}=0.01-0.028</math> МПа; <math>\tau_{maxL}=0.004-0.02</math> МПа; <math>E_y=0.08-0.45</math> МПа; <math>E_o=0.05-0.45</math> МПа; <math>n_{шс}=32-40\%</math>; <math>d_{шс}^o=0.06</math> мкм; <math>d_{шс}^{шп}=0.2-0.6</math> мкм; <math>d_{шс}^{шпс2}=2-5</math> мкм; <math>d_{шс}^o=8.0-30.0</math> мкм</p>	<p>Глинистые породы высокой степени литификации, <math>J_3-PR_3</math></p> <p><math>n=22-30\%</math>; <math>W=7-24\%</math>; с.г.ф.=15-35%; <math>R_{cL}=1.4-9.2</math> МПа; <math>\tau_{maxL}=0.8-1.72</math> МПа; <math>E_y=8.9-117</math> МПа; <math>E_o=6.0-110.0</math> МПа; <math>n_{шс}=20-35\%</math>; <math>d_{шс}^o=0.06</math> мкм (в аргиллитах и алевролитах сильно сокращены); <math>d_{шс}^{шпс1}=0.22</math> мкм; <math>d_{шс}^{шпс2}=3.0</math> мкм; <math>d_{шс}^{шпс2}=10.0</math> мкм</p>
<p><b>Вк</b></p> <p>Илы и слабо литифицированные глинистые образования, <math>Q_{IV}-Q_{III}</math></p> <p><math>n=1.11-2.40</math>; <math>I=3-20</math></p>	<p><b>Впс</b></p> <p>Глинистые породы средней степени литификации, <math>Q_{IV}-Q_{II}</math></p> <p><math>n=27-46\%</math>; <math>W=13-38\%</math>; с.г.ф.=15-33%; <math>R_{cL}=0.1-0.45</math> МПа; <math>\tau_{maxL}=0.07-0.18</math> МПа; <math>E_y=5.1-10.8</math> МПа; <math>E_o=2.5-4.9</math> МПа; <math>n_{шс}=25-41\%</math>; <math>d_{шс}^o=0.36</math> мкм; <math>d_{шс}^{шпс}=4.5</math> мкм; <math>d_{шс}^{шпс2}=19.0</math> мкм</p>	<p><b>Вшс</b></p> <p>Глинистые породы средней степени литификации, <math>Q_{III}-C_1</math></p> <p><math>n=36-40\%</math>; <math>W=20-36\%</math>; с.г.ф.=25-34%; <math>R_{cL}=0.12-0.33</math> МПа; <math>\tau_{maxL}=0.10-0.18</math> МПа; <math>E_y=5.0-12.0</math> МПа; <math>E_o=3.4-10.8</math> МПа; <math>n_{шс}=32-36\%</math>; <math>d_{шс}^o=0.06</math> мкм; <math>d_{шс}^{шпс1}=0.28</math> мкм; <math>d_{шс}^{шпс2}=2.4</math> мкм; <math>d_{шс}^{шпс2}=16.0</math> мкм</p>	<p><b>Вшп</b></p> <p>Глинистые породы высокой степени литификации, <math>J_3-PR_3</math></p> <p><math>n=22-30\%</math>; <math>W=7-24\%</math>; с.г.ф.=15-35%; <math>R_{cL}=1.4-9.2</math> МПа; <math>\tau_{maxL}=0.8-1.72</math> МПа; <math>E_y=8.9-117</math> МПа; <math>E_o=6.0-110.0</math> МПа; <math>n_{шс}=20-35\%</math>; <math>d_{шс}^o=0.06</math> мкм (в аргиллитах и алевролитах сильно сокращены); <math>d_{шс}^{шпс1}=0.22</math> мкм; <math>d_{шс}^{шпс2}=3.0</math> мкм; <math>d_{шс}^{шпс2}=10.0</math> мкм</p>	<p><b>Вшпс</b></p> <p>Глинистые породы высокой степени литификации, <math>J_3-PR_3</math></p> <p><math>n=22-30\%</math>; <math>W=7-24\%</math>; с.г.ф.=15-35%; <math>R_{cL}=1.4-9.2</math> МПа; <math>\tau_{maxL}=0.8-1.72</math> МПа; <math>E_y=8.9-117</math> МПа; <math>E_o=6.0-110.0</math> МПа; <math>n_{шс}=20-35\%</math>; <math>d_{шс}^o=0.06</math> мкм (в аргиллитах и алевролитах сильно сокращены); <math>d_{шс}^{шпс1}=0.22</math> мкм; <math>d_{шс}^{шпс2}=3.0</math> мкм; <math>d_{шс}^{шпс2}=10.0</math> мкм</p>	

Примечание: с.г.ф. – содержание глинистой фракции; W – естественная влажность; пористость:  $n$  – общая,  $n_{шс}$  – по РЭМ-изображению; средний диаметр:  $d_{шс}^o$  – диаметр межчастичных пор,  $d_{шс}^{шп}$  – мезультрамикротрегатных пор;  $d_{шс}^{шпс1}$  – мезультрамикротрегатных пор; модуль:  $E_y$  – упругости;  $E_o$  – общей деформации.

Данная классификация относится к параллельному типу с тремя признаками-основаниями, количественно выражающими размер и форму твердых структурных элементов и пор, их ориентацию в пространстве и структурные связи.

### *Классы, подклассы и группы микроструктур*

**Классы микроструктур** (см. табл. 7.2) выделяются на основании морфометрического признака микроструктуры (размер и форма частиц и пор), который количественно характеризуется интегральным параметром дисперсности  $D$ , получаемым с помощью Фурье-анализа полутонковых РЭМ-изображений поверхности глинистого образца (Соколов, 1988, б; Соколов и др., 1998; Соколов, Юрковец, Разгулина, 2008).

Так как в пластичных глинистых породах существует тесная корреляционная связь параметра  $D$  с числом пластичности  $I_p$ , то в соответствии с их значениями выделяют три класса микроструктур.

**Первый класс** – тонкодисперсная микроструктура (индекс **А**). Этот класс объединяет микроструктуры, которые характеризуются изменением параметра дисперсности  $D$  от 0.5 до 0.8 и  $I_p > 32$ . Типичные представители глинистых пород данного класса – илы и глинистые породы слабой, средней и высокой степени литификации морского, озерного и озерно-ледникового генезиса. В минеральном составе глинистой фракции преобладают смешанослойные минералы и гидрослюда. Возраст пород изменяется от голоценового до нижнеюрского. Для пластичных глинистых пород с тонкодисперсной микроструктурой число пластичности обычно не менее 32%.

**Второй класс** – среднедисперсная микроструктура (индекс **Б**). Параметр дисперсности у микроструктур этого класса изменяется от 0.81 до 1.10. Для глинистых пород со среднедисперсной микроструктурой характерно присутствие большого количества пылеватых зерен, что сказывается на уменьшении числа пластичности ( $I_p = 20\text{--}32\%$ ). Минеральный состав глинистой фракции практически неизменный – смешанослойно-гидрослюдистый. В этот класс входят преимущественно илы и глинистые породы слабой, средней и высокой степени литификации морского, озерного, аллювиального генезиса. Возраст отложений изменяется от голоценового до верхнеюрского.

**Третий класс** – крупнодисперсная микроструктура (индекс **В**). Для этого класса показатель дисперсности  $D$  имеет наибольшие значения и колеблется от 1.11 до 2.4. Значения  $D > 2.4$  среди исследованных микроструктур не были установлены, хотя для таких пород, как супеси, песчаники, трепела и ряд других, величина  $D$  может достигать и больших значений, например 3.5. Глинистые породы с такой микроструктурой отличаются большим содержанием микроагрегатов, пылеватых и песчаных зерен. В минеральном составе глинистой фракции преобладает гидрослюда, меньше смешанослойных, встречаются каолинит и хлорит.

Глинистые породы с подобной микроструктурой имеют наименьшее число пластичности  $I_p$ , изменяющееся от 3 до 20%. Класс крупнодисперсной микроструктуры обычно представлен илами и глинистыми породами слабой, средней и высокой степени литификации морского, аллювиального, озерного, ледникового и озерно-ледникового генезиса. Возраст этих глинистых пород может меняться от голоценового до верхнепротерозойского.



**Подклассы микроструктур** (см. табл. 7.2) выделяются по геометрическому признаку, количественно выражающемуся величиной показателя анизотропии  $A$ , определяемого с помощью Фурье-анализа полутоновых РЭМ-изображений, или коэффициента анизотропии  $K_a$ , рассчитываемого по методу градиента интенсивности сигнала (Соколов, 1988, б; Соколов, Юрковец, Разгулина и др., 1998; Соколов, Юрковец, Разгулина, 2008). Выделяется три подкласса микроструктур.

**Подкласс микроструктур со слабой степенью ориентации структурных элементов** (микроструктура слабоориентированная,  $A = 0.90-1.13$ ;  $K_a = 0-8.0\%$ ; индекс **I**). Он представлен преимущественно илами, а также глинистыми породами голоценового и верхнечетвертичного возраста со слабой степенью литификации. Все микроструктуры этого подкласса изотропны. Для них характерно отсутствие какой-либо ориентации структурных элементов.

**Подкласс микроструктур со средней степенью ориентации структурных элементов** (микроструктура среднеориентированная,  $A = 1.14-1.50$ ;  $K_a = 8.1-22.0\%$ ; индекс **II**). К этому подклассу в основном относятся глинистые породы средней степени литификации различного возраста.

**Подкласс микроструктур с высокой степенью ориентации структурных элементов** (микроструктура высокоориентированная,  $A = 1.51-3.50$ ;  $K_a = 22.1-78.0\%$ ; индекс **III**). В него входят глинистые породы средней и высокой степени литификации морского, аллювиального и озерно-ледникового генезиса.

Микроструктуры со средней и высокой степенью ориентации структурных элементов являются анизотропными.

**Группы микроструктур** выделяются по энергетическому признаку – структурным связям (см. табл. 7.2), которые комплексно оцениваются по ряду качественных признаков и количественных параметров: величине прочности на одноосное сжатие (раздавливание) в направлении, перпендикулярном к напластованию  $R_{c\perp}$ ; характеру деформационной кривой  $R_c = f(\epsilon)$  и отношению величины относительной упругой деформации  $\epsilon_y$  к общей  $\epsilon_0$ ; характеру деформационной кривой  $\tau_{\perp} = f(\epsilon)$  и отношению максимальной прочности на сдвиг  $\tau_{\max\perp}$  к остаточной  $\tau_{\min\perp}$ . Два последних показателя косвенно характеризуют наличие определенного энергетического типа контактов между структурными элементами (Соколов, 1988 б).

Выделяют три группы микроструктур.

**Микроструктура коагуляционная** (индекс **к**). Она отличается малой прочностью на одноосное сжатие ( $R_c < 0.05$  МПа), упруго-вязким характером деформирования с вязкопластичным разрушением. Величина  $\epsilon_y/\epsilon_0$  изменяется от 0.05 до 0.15, а  $\tau_{\max\perp}/\tau_{\min\perp} = 1.02-1.70$ . Согласно расчетам, прочность индивидуальных контактов между структурными элементами  $P_1$  в рассматриваемых микроструктурах изменяется от  $2.1 \cdot 10^{-9}$  до  $5.3 \cdot 10^{-8}$  Н. Эти значения характерны для дальних и ближних коагуляционных контактов.

Такую микроструктуру имеют илы, а также слабо литифицированные глинистые породы голоценового и верхнечетвертичного возраста. Эти отложения обычно отличаются высоким (до 3%) содержанием органического вещества различной степени сохранности, их пористость может достигать 90%, а влажность часто превышает предел текучести. Описываемые породы обладают ярко выраженными тиксотропными свойствами, в ненарушенном и нарушенном сложении не набухают или набухают очень слабо.

Отличительной особенностью коагуляционных микроструктур является то, что эта группа целиком слагает подкласс микроструктур со слабой степенью ориентации структурных элементов.

*Микроструктура смешанная* (индекс **с**). Для нее характерна прочность на одноосное сжатие от 0.05 до 0.5 МПа, упруго-вязкое деформирование с хрупко-пластичным, а иногда и с хрупким разрушением. Величина  $\varepsilon_y/\varepsilon_0$  колеблется от 0.16 до 0.52, а  $\tau_{\max}/\tau_{\min}$  – от 1.71 до 4.3. Такое деформационное поведение указывает на снижение числа коагуляционных контактов и повышение доли переходных и фазовых. Подобная микроструктура обычно наблюдается у глинистых пород преимущественно средней степени литификации. Возраст отложений может изменяться от голоценового до протерозойского.

Глинистые породы с рассматриваемой микроструктурой в целом характеризуются пластичной консистенцией, пористость их изменяется от 27 до 61%, а влажность – от 13 до 72%. Прочность индивидуальных контактов между структурными элементами в глинах с такой микроструктурой может варьировать в широких пределах от  $4.2 \cdot 10^{-8}$  до  $1.5 \cdot 10^{-6}$  Н. Это указывает на возможность присутствия в них, наряду с небольшим количеством ближних коагуляционных, переходных и фазовых контактов.

Смешанные микроструктуры неустойчивы к воздействию влаги и сильно набухают. В нарушенном сложении величина набухания этих структур обычно несколько выше, чем в ненарушенном.

*Микроструктура преимущественно кристаллизационно-цементационная* (индекс **ц**). Породы этой группы отличается высокой прочностью на одноосное сжатие ( $R_c > 0.5$  МПа), присутствием наиболее прочных контактов ( $P_1 = 1 \cdot 10^{-7} + 1 \cdot 10^{-5}$  Н), упруго-вязким или упругим характером деформирования с хрупким разрушением. Величина параметра  $\varepsilon_y/\varepsilon_0$  может изменяться от 0.52 до 1.00, а  $\tau_{\max}/\tau_{\min}$  – от 4.3 до 65.0. Подобное деформационное поведение обусловлено присутствием преимущественно фазовых контактов кристаллизационной и цементационной природы.

Описываемая микроструктура характерна для глинистых пород морского генезиса высокой и реже средней степени литификации, в том числе глинистых сланцев, аргиллитов и алевролитов. Их возраст может изменяться от позднечетвертичного до протерозойского. Этим породам присуща твердая и полутвердая консистенция; пористость в них изменяется от 5 до 56%, а влажность – от нескольких до 49%.

### *Типы микроструктур глинистых пород*

Различное сочетание классов, подклассов и групп приводит к формированию 12 различных типов микроструктур глинистых пород (см. табл. 7.2). При этом в группу коагуляционных микроструктур, целиком входящую в подкласс слабоориентированных, включены три типа, различающиеся по параметру дисперсности. В группу смешанных микроструктур в соответствии с различной дисперсностью и степенью ориентации входит шесть типов, а группа преимущественно кристаллизационно-цементационных микроструктур представлена тремя типами, различающимися по параметру дисперсности.

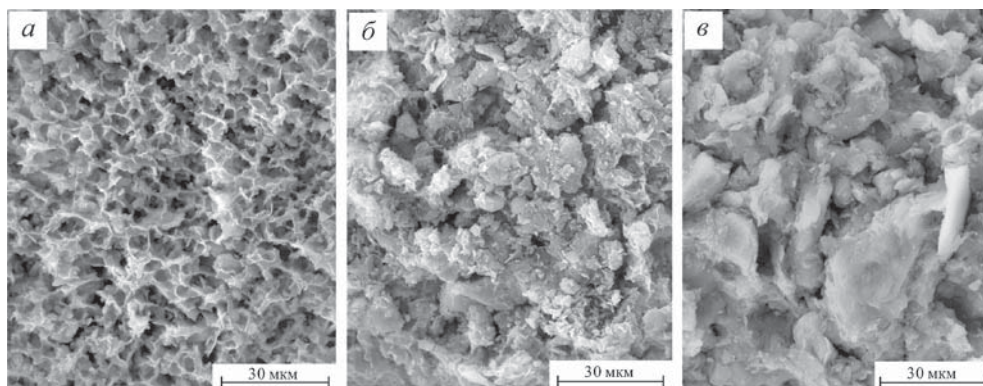
Помимо выделенных 12 типов микроструктур, в предложенной классификации имеется ряд типов, которые не свойственны естественным глинистым

породам, например, тонкодисперсные, слабоориентированные, преимущественно кристаллизационно-цементационные или крупнодисперсные, среднеориентированные, коагуляционные и ряд других. Однако, как показывают современные исследования, данными типами микроструктур могут обладать глинистые породы, сформировавшиеся в иных специфических условиях, например в результате техногенеза.

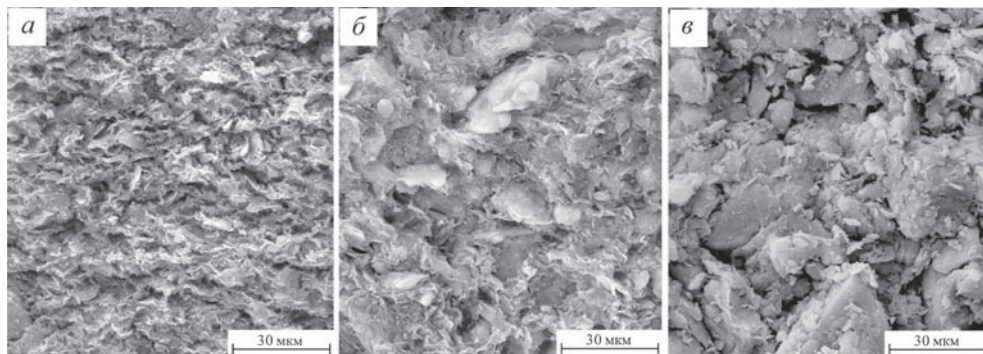
Анализируя рассматриваемую классификацию, можно отметить, что каждый из выделенных типов микроструктур характеризуется определенным набором микроструктурных характеристик и свойств. На рис. 7.56–7.59 представлены РЭМ-изображения глинистых пород с выделенными типами микроструктур.

В качестве примера рассмотрим несколько типов микроструктур.

*Тонкодисперсная, слабоориентированная, коагуляционная микроструктура* (индекс АІк) (рис. 7.56, а), как правило, присуща современным морским и озерным илам и слабо литифицированным глинистым породам голоценового



**Рис. 7.56.** Слабоориентированная микроструктура с преобладанием коагуляционных структурных связей: а – тонкодисперсная АІк (морской ил Q<sub>IV</sub>); б – среднедисперсная БІк (морская глина Q<sub>IV</sub>); в – крупнодисперсная ВІк (алевролит Q<sub>III</sub>).



**Рис. 7.57.** Среднеориентированная микроструктура со смешанным типом структурных связей: а – тонкодисперсная АІс (морская глина Q<sub>III</sub>); б – среднедисперсная БІс (аллювиальная глина Q<sub>III</sub>); в – крупнодисперсная ВІс (моренный суглинок Q<sub>II</sub>).

возраста, имеющим высокие значения пористости и влажности ( $n = 61\text{--}81\%$ ;  $W = 52\text{--}161\%$ ), текучепластичную консистенцию. В минеральном составе отложений преобладают гидрослюда и смешанослойные минералы, часто в них содержится большое количество органики, карбонатов, микровключений пирита, фауны. В подобных породах не менее 30% глинистых частиц.

В целом породы с данной микроструктурой отличаются низкими значениями прочности на одноосное сжатие (0.0016–0.038 МПа) и на сдвиг (0.0012–0.017 МПа), определяемой по методике двухплоскостного среза при  $\sigma = 0$ . Модули упругости и общей деформации не превышают 0.2 МПа. Анизотропия прочностных и деформационных свойств практически отсутствует.

Характерная морфометрическая особенность рассматриваемой микроструктуры – присутствие ячеек, сформированных листообразными микроагрегатами глинистых частиц длиной до 4 мкм и толщиной 0.2–0.3 мкм.

Из данных количественного анализа РЭМ-изображений следует, что интегральные параметры микроструктуры – параметры дисперсности и анизотропии изменяются:  $D = 0.5 \pm 0.78$ ;  $A = 0.94 \pm 1.07$ ;  $K_a = 2.3 \pm 7.0\%$ . Микроструктура характеризуется высокой пористостью ( $n_n = 52\text{--}63\%$ ), измеренной по плоскому РЭМ-изображению. Поровое пространство представлено в основном открытыми изометричными межмикроагрегатными мелкими микропорами-ячейками со средними диаметрами 5–8 мкм. На их долю приходится 96–97% измеренной пористости образца. На кривой распределения пор по размерам есть также еще два пика, соответствующих внутримикроагрегатным порам.

По количеству преобладают анизометричные межчастичные ультрамикрорпоры, соизмеримые с размерами самих глинистых частиц (примерно 0.06 мкм). Однако из-за очень малых размеров они составляют не более 1% измеренной пористости и слабо влияют на прочностные и деформационные свойства глинистых пород. Данный максимум следует считать диагностическим признаком микроструктуры дисперсной породы, сложенной преимущественно глинистыми частицами.

Наличие другого максимума указывает на существование второй разновидности внутримикроагрегатных межультрамикроагрегатных тонких анизометричных микропор, средний размер которых достигает 0.22 мкм.

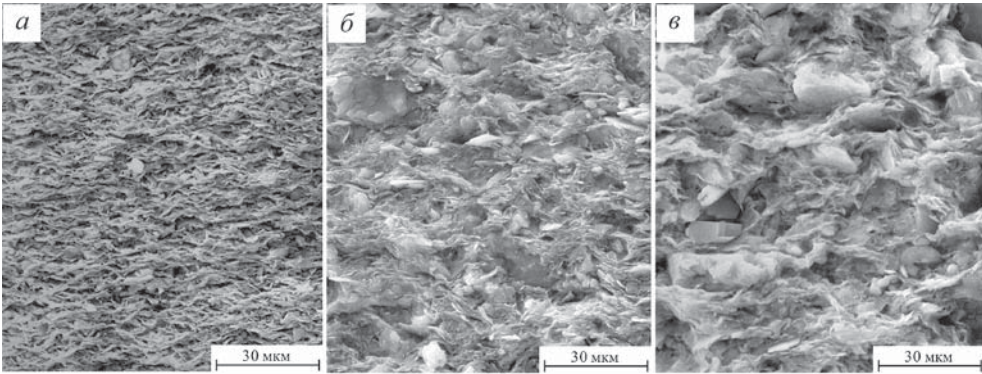
*Среднедисперсная, высокоориентированная, смешанная микроструктура* (БШс) (рис. 7.58, б) характерна для морских отложений, представленных глинистыми породами средней степени литификации, возраст которых изменяется от среднечетвертичного до нижнекаменноугольного. Как правило, эти породы имеют среднюю, реже высокую, степень литификации. Содержание глинистой фракции изменяется от 36 до 51%. Она представлена монтмориллонитом (до 70%), смешанослойными минералами и гидрослудой. Особенности минерального состава, несмотря на значительное уплотнение отложений, во многом определяют их высокую пористость (41–54%). Влажность отложений изменяется от 27 до 63%. Породы имеют тугопластичную, реже полутвердую, консистенцию. Прочность на сжатие в породах с рассматриваемой микроструктурой изменяется от 0.1 до 0.5 МПа, а максимальная прочность на сдвиг – от 0.03 до 0.14 МПа. Значения модулей упругости и общей деформации варьируют от 19 до 50 МПа и от 11 до 26 МПа соответственно. Анализ деформационных кривых указывает на существенное возрастание доли упругих деформаций:  $\varepsilon_y/\varepsilon_o = 0.5$ ;  $\tau_{\max\perp}/\tau_{\min\perp} = 2.5\text{--}4.1$ . Подобное прочнос-



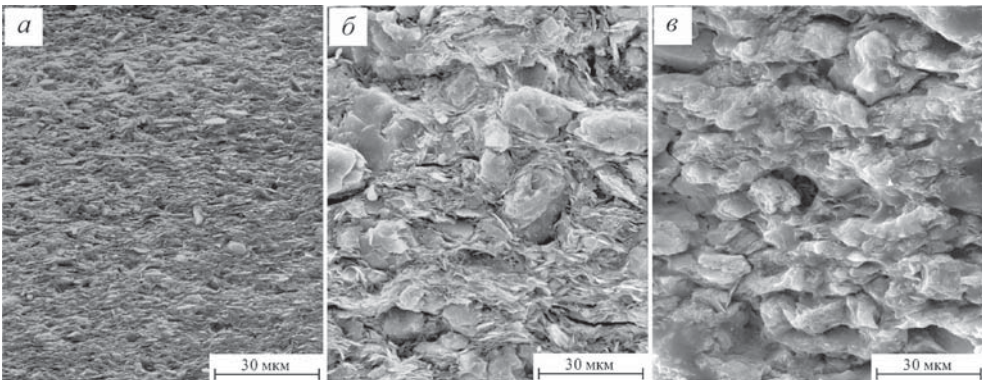
тное и деформационное поведение, а также интенсивное набухание в нарушенном и ненарушенном сложении указывает на преобладание переходных контактов. Коагуляционные и фазовые контакты имеют подчиненное значение. Описываемые породы обладают анизотропией прочностных и деформационных свойств.

Характерная особенность рассматриваемой микроструктуры – наличие микроагрегатов листообразной формы со средними размерами до 10 мкм и толщиной до 0.4 мкм, контактирующих преимущественно базисными плоскостями или по типу базис–скол под углом. Встречаются пылеватые удлиненные и изометричные зерна со средними размерами 10–20 мкм, покрытые глинистыми «рубашками».

По данным количественного анализа РЭМ-изображений, параметры  $D = 0.82–0.93$ ;  $A = 1.51–1.76$ ;  $K_a = 22.1–31.8\%$  при значениях пористости от 36 до 49%.



**Рис. 7.58.** Высокоориентированная микроструктура со смешанным типом структурных связей: *a* – тонкодисперсная АШс (ленточная глина QIII); *б* – среднедисперсная ВШс (морская глина J<sub>3</sub>); *в* – ВШс крупнодисперсная (морская глина J<sub>3</sub>).



**Рис. 7.59.** Высокоориентированная микроструктура с преобладанием кристаллизационно-цементационных структурных связей: *a* – тонкодисперсная АШц (морская глина N<sub>1</sub>); *б* – среднедисперсная ВШц (морская глина C<sub>1</sub>); *в* – крупнодисперсная ВШц (алевролит PR<sub>3</sub>).



В микроструктуре преобладают (до 95% от общей пористости) межмикроагрегатные и межмикроагрегатно-зернистые мелкие и крупные микропоры удлиненной формы со средними размерами 5 и 13 мкм соответственно. Внутримикроагрегатные поры составляют 5–8% и представлены в основном межчастичными ультрамикропорами щелевидной формы со средней шириной до 0.06 мкм. Помимо ультрамикропор отмечается также присутствие тонких анизометричных междультрамикроагрегатных микропор со средними размерами ~ 0.24 мкм.

*Среднедисперсная, высокоориентированная, преимущественно кристаллизационно-цементационная микроструктура* (БШц) (рис. 7.59, б). Она свойственна морским средне- и высоколитифицированным глинистым породам, включая глинистые сланцы и аргиллиты. Их возраст изменяется от нижнеэоценового до нижнекембрийского. Породы имеют полутвердую или твердую консистенцию. Содержание глинистой фракции колеблется от 30 до 55%; в ее составе преобладают гидрослюда, смешанослойные минералы и монтмориллонит. Некоторые разновидности содержат до 20% хлорита и каолинита. В глинистых сланцах и аргиллитах преобладает гидрослюда. Помимо этого в глинистых породах наблюдается повышенное содержание солей и карбонатов. Прочность на одноосное сжатие в породах с микроструктурой данного типа изменяется от 0.6 до 91 МПа, а максимальная прочность на сдвиг – от 0.4 до 12.5 МПа. Модули упругости и общей деформации имеют значения соответственно 15–160 и 6–117 МПа.

Анализ прочностных и деформационных особенностей показал, что данные породы обладают высокой прочностью, упруго-вязким или упругим характером деформирования ( $\epsilon_y/\epsilon_0 = 0.80-1.00$ ;  $\tau_{maxL}/\tau_{minL} = 20-64$ ), хрупким разрушением. Прочность индивидуальных контактов, рассчитанная по модели «перекашивающегося карточного домика» с углом при вершине  $\theta = 9-18^\circ$ , изменяется от  $8 \cdot 10^{-8}$  до  $1 \cdot 10^{-5}$  Н. Породы не набухают или проявляют слабое набухание в ненарушенном сложении; более интенсивно они набухают в нарушенном сложении. Все это указывает на наличие преимущественно фазовых контактов цементационной или кристаллизационной природы. Коагуляционные контакты отсутствуют или содержание их очень мало.

Основные структурные элементы описываемого типа микроструктуры – листообразные микроагрегаты глинистых частиц со средними размерами 3–6 мкм и толщиной до 0.3 мкм, а также обломочный материал в виде изометричных или немного удлиненных пылеватых зерен со средними размерами 6–15 мкм, покрытых глинистыми или железистыми пленками. Микроагрегаты контактируют базальными поверхностями и ориентированы в плоскости напластования, образуя достаточно протяженные микрослои.

Количественный анализ РЭМ-изображений дает значение  $D = 0.84-1.1$ ;  $A = 2.56-3.29$ ;  $K_a = 48.8 - 71.1\%$ . Пористость пород изменяется от 4 до 47%. При этом 93–96% порового пространства приходится на межмикроагрегатные и межмикроагрегатно-зернистые мелкие и крупные немного удлиненные микропоры со средними размерами 3 и 12 мкм соответственно.

Внутримикроагрегатные поры в глинах представлены большим числом межчастичных ультрамикропор со средней шириной 0.06 мкм и анизометричными тонкими междультрамикроагрегатными порами размером 0.24 мкм, составляющими 4–7% измеренной пористости. В глинистых сланцах и аргиллитах эти поры полностью отсутствуют или их число резко сокращается.

### ***7.9.2. Классификация глинистых пород по составу ассоциаций глинистых минералов и микроструктуре***

В результате исследований В.Н.Соколова, В.А.Королева, В.Г.Шлыкова (1997) установлено, что минеральный состав подавляющего большинства глинистых пород субаквального генезиса можно охарактеризовать всего несколькими минеральными ассоциациями. Это позволяет свести состав исследованных полиминеральных глинистых пород к шести основным минералогическим моделям, т.е. к шести типам ассоциаций глинистых минералов. В зависимости от реальной кристаллической структуры каждый тип ассоциаций глинистых минералов включал по три кристаллохимические группы, составленных из следующих минералов: С – смектиты и смешанослойные образования с преобладанием смектитовых межслоев; Г – гидрослюды, иллиты; К – каолинит; Х – хлорит; П – палыгорскит; У – упорядоченные смешанослойные минералы (ректорит, корренсит, иллит-ректорит, иллит-вермикулит, хлорит-корренсит), а также вермикулит.

Физико-химическая активность выделенных ассоциаций глинистых минералов убывает от 1-го к 6-му типу, оцениваемой по емкости катионного обмена, гидрофильности минералов и некоторым другим свойствам. В пределах каждой минеральной ассоциации на первом месте указывалась преобладающая кристаллохимическая группа, а две последующие располагались в порядке убывания содержания минералов (табл. 7.3). Сопоставление типов микроструктур (Соколов, 1988, б) с выделенными типами ассоциаций глинистых минералов позволило в итоге получить определенный набор глинистых пород, которым, в свою очередь, соответствуют специфические физические, физико-химические и физико-механические свойства. Этот набор глинистых пород систематизирован в виде двухрядной классификации, в которой по вертикали находятся типы микроструктур, а по горизонтали – типы ассоциаций глинистых минералов. На пересечении указаны индексы соответствующих микроструктурно-минеральных разновидностей глинистых пород. Индекс образуется из обозначения класса (А, Б или В), подкласса (I, II или III), группы микроструктуры (к, с или ц) и типа ассоциации глинистых минералов (1–6).

Таким образом, приведенная классификация показывает, что для глинистых пород, принадлежащих к одной микроструктурно-минеральной разновидности, существуют весьма тесные корреляционные зависимости между составом, микроструктурой и свойствами.

Таблица 7.3

## Классификация глинистых пород по составу ассоциаций глинистых минералов и микроструктуре

Микроструктура		Ассоциации глинистых минералов									
		Тип1	Тип 2	Тип3	Тип 4	Тип 5	Тип 6				
А. Тонкодисперсная	Класс	Группа	1а	1б	3а	3б	6а	6б			
			С-Г-К(Х)	С-К(Х)-Г	Г-С-К(Х)	К(Х)-Г-С-У)	Г-К-С	У-Х(К)-П	Г-У-К(Х)		
	I. Слабоориентированная	к	Коагуляционная	А1к1а	А1к2	А1к3а	А1к3б	А1к4	А1к5	А1к6а	А1к6б
				Илы глинистые, тяжелые глины							
	II. Среднеориентированная	с	Смешанная	АПс1а	АПс2	АПс3а	АПс3б	АПс4	АПс5	АПс6а	АПс6б
				Тяжелые глины							
	III. Высокоориентированная	с	Смешанная	АПшс1а	АПшс2	АПшс3а	АПшс3б	АПшс4	АПшс5	АПшс6а	АПшс6б
				Тяжелые глины							
	Б. Среднедисперсная	Класс	Группа	АПшц1а	АПшц2	АПшц3а	АПшц3б	АПшц4	АПшц5	АПшц6а	АПшц6б
				Тяжелые глины, аргиллиты							
I. Слабоориентированная		к	Коагуляционная	Б1к1а	Б1к2	Б1к3а	Б1к3б	Б1к4	Б1к5	Б1к6а	Б1к6б
				Илы глинистые и пылеватые, тяжелые глины							
II. Среднеориентированная		с	Смешанная	БПс1а	БПс2	БПс3а	БПс3б	БПс4	БПс5	БПс6а	БПс6б
				Глины (в основном от средних до легких), суглинки							
III. Высокоориентированная		с	Смешанная	БПшс1а	БПшс2	БПшс3а	БПшс3б	БПшс4	БПшс5	БПшс6а	БПшс6б
				Глины (в основном от средних до легких), суглинки							
			Класс	БПшц1а	БПшц2	БПшц3а	БПшц3б	БПшц4	БПшц5	БПшц6а	БПшц6б
				Глины (в основном от средних до легких), суглинки							

Окончание таблицы 7.3											
Крупнодисперсная		К	Илы пылеватые, глины (от средних до легких)								
			Вк1а	Вк1б	Вк2	Вк3а	Вк3б	Вк4	Вк5	Вк6а	Вк6б
II. Средне-ориентированная		С	Глины (от средних до легких), суглинки								
			ВПс1а	ВПс1б	ВПс2	ВПс3а	ВПс3б	ВПс4	ВПс5	ВПс6а	ВПс6б
III. Высокоориентированная		С	Глины (преимущественно лёгкие), суглинки, супеси								
			ВПш1а	ВПш1б	ВПш2	ВПш3а	ВПш3б	ВПш4	ВПш5	ВПш6а	ВПш6б
		Ц	Глины легкие, суглинки, супеси, алевролиты, аргиллиты								
			ВПшц1а	ВПшц1б	ВПшц2	ВПшц3а	ВПшц3б	ВПшц4	ВПшц5	ВПшц6а	ВПшц6б

*Примечание:* С – смектиты и смешанослойные образования с преобладанием смектитовых межслоёв; Г – гидрослюды, иллиты; К – каолинит; Х – хлорит; П – палыгорскит; У – упорядоченные смешанослойные минералы (ректорит, корренсит, иллит-ректорит, иллит-вермикулит, хлорит-корренсит), а также вермикулит.





**ЧАСТЬ III**  
**ЛИТОГЕНЕЗ**  
**И ФОРМИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ГЛИН**



Под *литогенезом* понимается совокупность процессов, связанных с мобилизацией (накоплением) обломочного материала, его транспортировкой к месту отложения, образованием осадка (седиментацией), преобразованием осадка в породу (постседиментационный литогенез) и дальнейшим изменением породы под влиянием внутренних и внешних факторов, включая техногенные. Иными словами литогенез – это стадийный историко-геологический процесс образования осадочной породы.

Исследование процессов литогенеза является задачей литологии. Во второй половине прошлого столетия в СССР сформировалось несколько школ литологов во главе с Л.В. Пустоваловым, Н.М. Страховым, М.С. Швецовым, Н.Б. Вассоевичем – создателями учения о литогенезе. Большой вклад в развитие теории литогенеза внесли работы Л.Б. Рухина, А.Г. Коссовской, Г.Ф. Крашенинникова, В.Д. Шутова, Н.В. Логвиненко, П.П. Тимофеева, В.Н. Холодова, О.В. Япаскурта и др. За рубежом крупные достижения в этой сфере связаны с именами Г.Чилингара (G. Chilingarian), Ф.Петтиджона (F. Pettijohn), Ж. Милло (G. Millot), Ч.Уивера (Ch. Weaver) и др.

Выполненные фундаментальные исследования в области осадочного породообразования послужили основой разработки теории формирования свойств осадочных пород. Исходя из стадийного анализа процессов литогенеза, стало понятно, почему имеющиеся близкий состав глинистые образования обладают столь огромным разнообразием свойств. Большой вклад в разработку теории прочности и изучения закономерностей изменения свойств глинистых пород в процессе литогенеза внесли В.А. Приклонский, Е.М. Сергеев, И.М. Горькова, В.Д. Ломтадзе, А.К. Ларионов, И.Г. Коробанова, Ф.В. Котлов, Г.А. Голодковская, Н.П. Затенацкая, И.А. Сафохина, Ю.В. Мухин, А.М. Манюшко, Р.Э. Дашко, В.И.Осипов, В.Н.Соколов, В.В.Еремеев и др. На этой же основе успешное развитие получили теория изменчивости свойств грунтов (Г.К. Бондарик) и методы искусственного литогенеза – технической мелиорации грунтов (С.С. Морозов, В.М. Безрук, В.Е. Соколович, С.Д. Воронкевич, Н. Wintercorn, J. Mitchell).

Литогенез – сложный и многостадийный процесс, закономерности развития которого определяются физико-географическими, физико-химическими, термодинамическими и тектоническими условиями среды. В зависимости от условий накопления материала, его существования и преобразования выделяют субаквальный (океанический) и континентальный литогенез. Последний, в свою очередь, в зависимости от климатических условий подразделяют на ледовый, гумидный и аридный (Страхов, 1960). Каждый вид литогенеза имеет свои особенности и закономерности развития. Далекое не все виды литогенеза изучены в равной степени. Лучше других исследованы процессы субаквального литогенеза, наиболее широкое распространение среди осадочных образований.

Поэтому ниже будут рассматриваться закономерности литогенеза в основном глинистого происхождения.

По условиям формирования состава и свойств осадочных пород можно обособить два направления развития литогенеза – постепенного превращения слабосвязного пористого осадка в твердую плотную породу с одновременным повышением ее прочностных и других свойств и, наоборот, – разрушения сплошности (дробления) породы, ее разуплотнения с потерей прочности. В первом случае литогенез принято называть *прогрессивным*, а во втором – *регрессивным*.

При прогрессивном литогенезе отложения претерпевают серию последовательных биохимических, физико-химических и термобарических процессов, приводящих к концентрации вещества осадка, его структурно-химическому преобразованию с одновременным снижением свободной энергии и энтропии системы. По мере развития прогрессивного литогенеза породы становятся менее открытыми и неравновесными образованиями, одновременно по своему поведению они приближаются к типичным твердым системам.

Регрессивный литогенез чаще всего встречается на стадии эпигенеза и имеет обратную направленность. Под влиянием его процессов (выветривание, физико-химические, техногенные и другие воздействия) идет разрушение физической сплошности пород, их структурно-химической упорядоченности; повышается неоднородность, дисперсность, поверхностная энергия, энтропия системы. В результате регрессивного литогенеза происходит изменение состава и свойств пород, снижается их прочность, повышается деформируемость и чувствительность к условиям внешней среды. Порода как система становится более открытой и неравновесной.

Литогенез начинается со стадии седиментации, т.е. мобилизации, переноса и осаждения материала с образованием осадка. Особенности осаждения и процессы структурообразования глинистых осадков были рассмотрены в предыдущей главе. В настоящей главе рассматриваются постседиментационные процессы, развивающиеся в осадках и глинистых породах при их постепенном погружении на дно моря и наращивании толщи перекрывающих их пород. Глава 9 посвящена эпигенезу – процессам, происходящим при изменении тектонического режима и смене климатических, физико-химических и термодинамических условий нахождения породы, преобразованию ее состава, состояния и свойств. Заключительная глава 10 содержит историко-геологический анализ формирования свойств глинистых пород и рассмотрение трех групп этих пород по степени уплотнения: недоуплотненные, нормально уплотненные и переуплотненные глинистые образования.

## Глава 8

# ПОСТСЕДИМЕНТАЦИОННЫЙ ЛИТОГЕНЕЗ

### 8.1. Стадии и этапы постседиментационного литогенеза

В ходе литогенеза породы претерпевают различные преобразования. По комплексу факторов и изменений, происходящих в породе, выделяют *стадии литогенеза*, которые в свою очередь подразделяются на *этапы*. Выделение стадий и их название – вопросы, дискуссии по которым идут до настоящего времени.

Все постседиментационные процессы большинство исследователей объединяют в три стадии: диагенез, катагенез и метагенез.

Впервые термин *диагенез* был применен в 1883–1888 гг. немецкими геологами К.В. Гюмбелем и И. Вальтером. Впоследствии он получил широкое распространение не только в Германии, но и в Англии, Франции, США (Krumbein, Williams, Turner, Gilbert, Lombard, Pettijohn, Vatan, Millot). В переводе диагенез означает перерождение или преобразование, что дает возможность использовать его для характеристики всего комплекса процессов, лежащих в основе формирования осадочных пород. Однако позднее, главным образом в трудах российских геологов, этот термин стал использоваться только для характеристики начального этапа литогенеза. В современном понимании большинства литологов диагенез – это преобразование осадка в породу под влиянием в основном биохимических и физико-химических процессов. Такой подход получил развитие в работах А.Е. Ферсмана, А.Г. Коссовской, В.Д. Шутова, Н.Б. Вассоевича, Н.М. Страхова, Н.В. Логвиненко, Л.В. Орловой и многих других. Большинство исследователей стадию диагенеза подразделяют на два этапа: ранний и поздний.

Более поздние изменения в породе, развивающиеся после окончания диагенеза, были названы по предложению А.Е. Ферсмана катагенезом. Под *катагенезом* понимается совокупность процессов изменения осадочных пород при повышенных давлениях и температуре по мере их погружения в более глубокие горизонты осадочного чехла Земли. Это понятие широко применяли Н.Б. Вассоевич, Н.В. Логвиненко, В.Д. Шутов, А. Томпсон (А.Томпсон). Стадию катагенеза принято подразделять на три этапа: ранний, средний и поздний. При катагенезе происходит уплотнение пород, изменение состава и содержания поровых вод, развитие процессов минералообразования, раскристаллизация коллоидов и аморфных образований, перекристаллизация минералов, преобразование структуры и упрочнение структурных связей.

В нижних частях стратисферы дальнейшее преобразование глинистых пород идет под влиянием процессов *метагенеза* (Коссовская, Шутов, 1963), которые близки к начальным стадиям метаморфизма. Метагенез проявляется в нижних и средних структурных этажах геосинклиналей на глубинах от



5 до 15 км при температуре, достигающей 200–300 °С, и давлении не менее 200 МПа. Значительную роль при метагенезе может играть стрессовое напряжение. В платформенных условиях метагенетически преобразованные толщи встречаются среди древних (докембрийских) образований, где они выглядят аналогично породам низкотемпературного регионального метаморфизма.

У разных школ литологов существуют различные мнения по выделению границ между стадиями и этапами литогенеза. Так, например, Н.М. Страхов (1960, 1963) считает, что граница между стадиями диагенеза и катагенеза может варьировать по глубине в зависимости от конкретных условий от 10–50 до 200–300 м. Г. Мюллер (1971) выделяет нижнюю границу стадии диагенеза на глубине до 500 м. Нижнюю же границу стадии катагенеза он предлагает опустить до глубин 5–10 км. Г. Ларсен и Д. Челингар (1971) считают возможным выделить нижние границы раннего и позднего диагенеза соответственно на глубинах 10 и 400 м. Ф.С. Алиев (1959) выделяет в глинистых отложениях Бакинского архипелага нижнюю границу раннего этапа диагенеза на глубине 10 м, а нижнего этапа диагенеза – на 60 м. И.Г. Коробанова (1983), изучившая непрерывный разрез Аляты-моря в районе Бакинского архипелага на Каспии до глубины 1207 м, выделяет в верхней части разреза на глубине 8 м границу раннего диагенеза, а на глубине 70–80 м – границу позднего диагенеза. Нижняя граница катагенеза по ее данным выходит за пределы изученного интервала глубин. А.С. Поляков и др. (1979) на основании изучения физических свойств и микроструктур глинистых осадков Бакинского архипелага и глубоководной части Черного моря проводят границу между диагенезом и катагенезом на глубине 50–200 м.

Неоднозначность определения упомянутых границ свидетельствует о многофакторности процесса литогенеза. Это означает, что при изучении преобразований глинистых отложений необходимо исходить из комплексного анализа ряда показателей, являющихся в той или иной степени индикаторами выделяемых стадий и этапов литогенеза. В качестве таких показателей могут быть: гравитационное давление, температура, пористость пород, парагенез глинистых минералов, степень метаморфизма углей, преобладающий тип контактов и содержание различных категорий воды. С учетом изложенных выше соображений нами были приняты границы для различных стадий и этапов литогенеза, указанные в табл. 8.1 (Осипов, Соколов, Еремеев, 2001).

## **8.2. Процессы постседиментационного литогенеза**

Развитие литогенеза идет под влиянием процессов различной природы, зависящих от состава осадка, глубины его погружения, внешних и внутренних факторов. Наибольшее значение имеют биохимические, физико-химические, гравитационные, температурные (термобарические) и тектонические процессы.

### **8.2.1. Биохимические процессы**

Литогенетические преобразования начинаются практически сразу же после образования осадка. Важная роль на начальном этапе отводится *микробиологическим процессам*. В поверхностных слоях осадков, содержащих органическое вещество, в результате деятельности бактерий создается щелочная окислительная среда, в которой активно развиваются процессы образования оксидов и гидроксидов желе-

Таблица 8.1

## Стадии и этапы литогенеза глинистых осадков и пород

Стадии литогенеза	Этапы литогенеза	Глубина нижней границы, м	Давление на нижней границе, МПа	Температура на нижней границе, °С	Ассоциация глинистых минералов	Преобладающий тип контактов
ДИАГЕНЕЗ	Ранний	8-15	0.15	10-15	Монтмориллонит, гидрослюда, каолинит, смешанослойные	Дальний и ближний коагуляционные
	Поздний	80-300 (500)	2-10	15-20	Та же, что и на предыдущем этапе	Ближний коагуляционный
	Ранний	900-1800 (2000)	20-30	50-60	Гидрослюда, монтмориллонит, смешанослойные, каолинит	Ближний коагуляционный и переходный
КАТАГЕНЕЗ	Средний	2100-3600	60-80	80-100	Гидрослюда, смешанослойные, хлорит	Переходный и фазовый цементационный
	Поздний	2600-5000	120-200	150-200	Гидрослюда, хлорит	Фазовый, кристаллизационный и цементационный
МЕТАГЕНЕЗ		10000-15000	>200	>200	Диоктаэдризация гидрослуды, серицит, хлорит	Фазовый, кристаллизационный

за и марганца (железисто-марганцевые конкреции); при наличии пирокластического материала могут возникать железистые смектиты и цеолиты.

Под влиянием биохимических процессов существенно изменяется органическое вещество. При интенсивном поступлении органических остатков в осадок они захораниваются в виде торфа и сапропеля. Большинство рассеянных растительных остатков, попадающих в осадки, быстро разлагается. Распад органики начинается с автолиза мертвых клеток, проявляющегося в гидролизе молекул органического вещества и их расщеплении с образованием кислот и спиртов. Дальнейшее разложение клетчатки идет под влиянием грибов и бактерий. В аэробных условиях это приводит к образованию  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$ , а при анаэробном разложении образуются  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  и жирные кислоты. Лигнин преобразуется в гуминовые кислоты, белки являются источником образования  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и аминокислот. Органическое вещество теряет клеточную структуру и превращается в обводненный коллоид.

Образующиеся при разложении органики гуминовые кислоты и их растворимые гуматы, активно адсорбируются на поверхности глинистых минералов в виде органо-минеральных комплексов. Это модифицирует поверхность минералов, повышает стабилизацию частиц и ослабляет их структурное сцепление. В результате создаются благоприятные условия для взаимного перемещения частиц и самопроизвольного уплотнения осадка.

В процессе диагенеза в осадках происходит закономерное увеличение содержания гуматов и гуминовых кислот, в то время как количество фульвокислот и битумов существенно уменьшается. Вероятно, что не связанные с поверхностью глинистых минералов фульвокислоты и битумы отжимаются из осадка вместе с поровым раствором и, таким образом, уже на стадии диагенеза начинается миграция углеводородов.

Остающаяся в осадке органика в процессе диагенеза и последующих стадий литогенеза закрепляется все более прочно на поверхности глинистых минералов. При этом высокомолекулярные соединения гуминовых кислот конденсируются, постепенно теряют свои гидрофильные свойства и трансформируются в углефицированную органику.

### **8.2.2. Физико-химические процессы**

Не меньшее значение в преобразовании осадков на этапе раннего диагенеза имеют *физико-химические процессы*, приводящие к самопроизвольному (физико-химическому) уплотнению свежееотложившихся образований. Энергетическим источником служат поверхностные процессы, высвобождающие необходимое количество энергии. В основе физико-химического уплотнения лежит ряд взаимосвязанных явлений, таких как старение алюмокремниевых гелей и агрегация глинистых минералов, изменение состава порового раствора и обменного комплекса, синерезис.

Исследование молодых осадков и лабораторные эксперименты по синтезу глинистых минералов (Милло, 1968) показывают, что в процессе осадконакопления возникают алюмокремнистые гели, обладающие высокой гидрофильностью и пористостью. С течением времени гели из бесформенного агрегата тонких частиц трансформируются в более плотную структуру с двухмерной упорядоченностью пластинчатых чешуек.

Наряду со структурным упорядочиванием гелей идет процесс *агградации* глинистых минералов, начинающийся сразу же после накопления осадка вследствие повышенного содержания ионов магния и калия в иловых водах. В основе этого процесса лежит «залечивание» кристаллических решеток глинистых минералов, претерпевших значительную деградацию в течение выветривания и транспортировки, путем фиксации катионов магния, железа и калия внутри слоев и в межслоевом пространстве (Милло, 1968; Dunoyer de Segonzac, 1970; Мюллер, 1971). Подобная трансформация минералов, интенсивно продолжающаяся на более поздней стадии диагенеза и в катагенезе, повышает степень кристаллизации глинистых минералов, приводит к изменению соотношения между их набухающими и ненабухающими разностями.

Изучение современных осадков показывает, что состав и концентрация иловых вод могут существенно отличаться от таковых в водоеме. Масштаб этих изменений различен и зависит от ряда факторов: дисперсности и минерального состава осадка, содержания органики, интенсивности биохимических процессов, степени карбонатности осадка и т.д. (Грамберг, 1968; Лисицина, Бутузова, 1981). Одно из наиболее характерных направлений диагенетического преобразования иловых вод – их концентрирование и увеличение содержания  $Mg^{2+}$  и  $K^+$ , в результате чего обменный комплекс осадков также значительно меняется. С этими процессами связано уменьшение гидрофильности глинистых частиц и степени диффузности их двойного электрического слоя, что в конечном итоге может оказать влияние на уплотнение и водосодержание осадка (Meade, 1966).

Большое влияние на состояние осадков оказывает процесс *синерезиса* – самопроизвольной дегидратации и упрочнения структуры. Причиной синерезиса является отсутствие истинного термодинамического равновесия во взаимной фиксации частиц и агрегатов на дальнем расстоянии. Это обуславливает релаксационный характер действия расклинивающих сил между частицами, выражающийся в синерезисе (Малкина, Дерягин, 1950). В основе синерезиса лежит постепенное утончение гидратной пленки на контакте частиц, вызванное действием молекулярных сил, приводящее к уплотнению и упрочнению системы. Уплотнение молодых глинистых осадков за счет синерезиса может достигать 19% (Горькова, Рябичев, 1959).

Все перечисленные процессы служат причиной «старения» глинистых осадков, интенсивно развивающегося на первых стадиях их преобразования и обычно фиксируемого по уменьшению коллоидной активности тонкодисперсной фракции сверху вниз по разрезу. Снижение гидрофильности, в свою очередь, приводит к самопроизвольному уплотнению осадка и его дегидратации, усилению контактных взаимодействий и прочности системы.

### 8.2.3. Термобарические процессы

Все процессы, развивающиеся в раннем диагенезе, происходят в термобарических условиях, близких к условиям образования осадка. Изменение температуры в этой зоне не превышает нескольких градусов, а геостатическое давление от самого осадка составляет не более 0.15 МПа (табл. 8.1).

По мере перехода к позднему диагенезу роль биохимических и физико-химических факторов постепенно снижается, деятельность бактерий затухает, водообмен между поровым раствором и наддонными водами становится

затруднительным, постепенно возрастает роль гравитационного уплотнения. Гравитационное давление на границе диагенеза и катагенеза (мощность осадка 80–300 м) возрастает до 2–10 МПа, а на границе катагенеза и метагенеза (мощность осадка до 5000 м) – 120–200 МПа.

Гравитационное давление на глубине  $z$  определяется весом вышележащей толщи:

$$\sigma_{g(z)} = \int_0^z \gamma_z dz, \quad (8.1)$$

где  $\gamma_z$  – объемный (удельный) вес залегающих выше пород ( $\gamma_z = \rho g$ , где  $\rho$  – плотность породы,  $g$  – ускорение свободного падения).

Если толща представлена однородной по объемному весу породой (рис. 8.1, а), то формула упрощается:

$$\sigma_{g(z)} = \gamma_1 \cdot z. \quad (8.2)$$

Горизонтальные гравитационные напряжения  $\sigma_{g(x)}$  и  $\sigma_{g(y)}$  для упругой изотропной среды при отсутствии боковых деформаций определяются из выражения:

$$\sigma_{g(x)} = \sigma_{g(y)} = \xi \int_0^z \gamma_{(z)} dz, \quad (8.3)$$

где  $\xi$  – коэффициент бокового отпора, связанный с коэффициентом Пуассона на выражением  $\xi = \mu / (1 - \mu)$ .

Для глинистых пластичных пород величина  $\xi$  может приниматься  $>0.8$ , а для метаморфизованных глин (аргиллиты, глинистые сланцы) –  $0.5 \div 0.8$  (Дашко, 1987).

Приведенные выражения 8.1 и 8.2 применяются при упрощенном расчете природного давления. При более точных оценках учитывается водонасыщение пород и их взвешивание в воде. В водонасыщенных пористых породах, содержащих свободную воду, передающую поровое давление, следует учитывать эффект взвешивания, согласно закону Архимеда:

$$\gamma' = (\gamma_s - \gamma_w)(1 - n), \quad (8.4)$$

где  $\gamma'$  – объемный (удельный) вес взвешенной породы,  $\gamma_s$  – удельный вес твердых частиц породы,  $\gamma_w$  – удельный вес воды,  $n$  – пористость породы (в долях единицы).

С учетом взвешивания эпюра геостатических напряжений ниже поверхности безнапорного водоносного горизонта претерпевает излом (рис. 8.1, б), а суммарное напряжение в толще породы, в которой имеется безнапорный водоносный горизонт, будет равным:

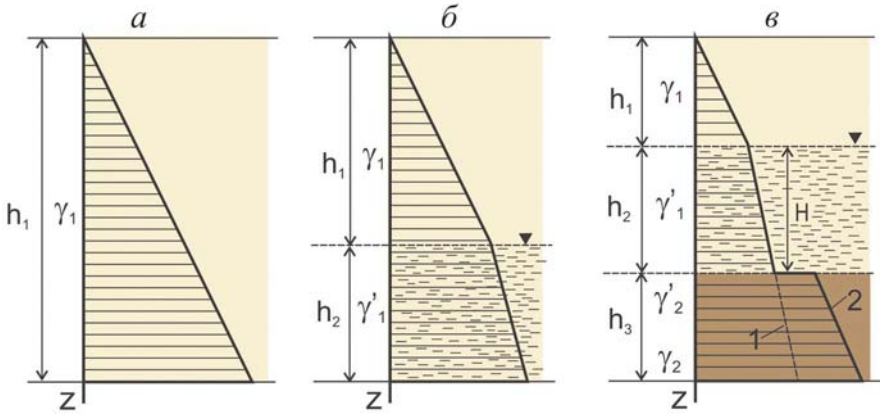
$$\sigma_{g(z)} = \gamma_1 h_1 + \gamma'_1 h_2, \quad (8.5)$$

где  $\gamma'_1$  – удельный вес взвешенной породы, рассчитываемый по формуле (8.4).

Применительно к глинистым породам такая закономерность справедлива только для открытых глинистых систем низкой степени литификации, когда в порах глин содержится свободная вода. Поэтому слой нелитифицированных или слабо литифицированных глинистых образований является водопроницаемым и также находится во взвешенном состоянии (рис. 8.1, в; отрезок 1).

Иная ситуация складывается в глинах, претерпевших литификацию, но не трещиноватых. В поровом пространстве таких глин находится значительное количество закрытых пор с иммобилизованной свободной водой или полностью перекрытых связанной водой. Глины становятся водоупором, в котором





**Рис. 8.1.** Распределение геостатического напряжения по глубине ( $z$ ) в толще пород:  $a$  – неводонасыщенных,  $b$  – при наличии безнапорного водоносного горизонта,  $c$  – при наличии глинистого горизонта и безнапорного водоносного горизонта.

отсутствует единая гидравлическая связь между порами, а следовательно, и гидростатическое взвешивание. На верхнюю границу водоупора передается не только эффективное напряжение от вышележащей толщи, но и гидростатическое давление от веса столба воды, равное:

$$u_o = \gamma_w H n, \quad (8.6)$$

где  $\gamma_w$  – удельный вес воды,  $H$  – высота столба воды,  $n$  – пористость водонасыщенных пород.

Поэтому на границе с водоупорным слоем наблюдается быстрое увеличение геостатического давления, а в толще глинистого слоя – наращивание геостатического давления идет по закону невзвешенных пород (рис. 8.1,  $c$ ; отрезок 2).

Таким образом, суммарная величина геостатического давления в толще породы с глинистым слоем в основании и одним безнапорным водоносным горизонтом будет выглядеть следующим образом:

а) глинистый слой проницаемый:

$$\sigma_{g(z)} = \gamma_1 h_1 + \gamma'_1 h_2 + \gamma'_2 h_3; \quad (8.7)$$

б) глинистый слой – водоупор:

$$\sigma_{g(z)} = \gamma_1 h_1 + \gamma'_1 h_2 + \gamma_w H n + \gamma_2 h_3, \quad (8.8)$$

где  $\gamma_2$  и  $\gamma'_2$  – соответственно удельный вес породы глинистого слоя в невзвешенном и во взвешенном состоянии.

При наличии в толще горных пород двух (напорного и безнапорного) водоносных горизонтов с напорами соответственно  $H_1$  и  $H_2$  (рис. 8.2), разделенных глинистой толщей, напряжение определяется соотношением между величинами действительного ( $I_d$ ) и начального ( $I_n$ ) градиентов фильтрации в разделяющем глинистом горизонте. Оба градиента находятся из выражения:

$$I = \frac{H_1 - H_2}{h}, \quad (8.9)$$

где  $H_1 - H_2$  – разница напоров,  $h$  – мощность фильтрующего слоя.

При определении  $I_d$  берутся реально существующие напоры в напорном ( $H_1$ ) и безнапорном ( $H_2$ ) водоносных горизонтах.

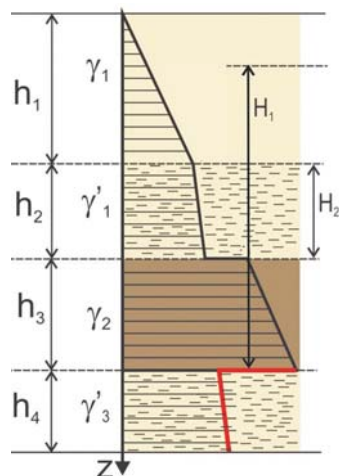
Значения  $I_n$  определяется экспериментально. В ходе эксперимента, задаются значения  $H_1$  и  $H_2$  и находится  $H_1 - H_2$ , при которой начинается фильтрация. При  $I_d \leq I_n$  глинистый слой рассматривается как водоупор. В этих условиях на кровлю водоупора, помимо эффективного напряжения от вышележащей толщи, действует вес столба воды  $H_2$ , что приводит к росту  $\sigma_z$  на величину  $\gamma_w \cdot H_2 \cdot n$ . Напряжение от самого водоупорного слоя возрастает в соответствии с произведением  $\gamma_2 \cdot h_3$ . Но на подошве слоя происходит резкое падение  $\sigma_z$  за счет гидростатического давления  $\gamma_w \cdot H_1$ , обусловленного существованием напора ( $H_1$ ). Таким образом, суммарное геостатическое давление на подошве водоупорного слоя будет выглядеть следующим образом:

$$\sigma_{g(z)} = \gamma_1 h_1 + \gamma'_1 h_2 + \gamma_w H_2 n - \gamma_w H_1. \quad (8.10)$$

Гидростатическое давление, возникающее под влиянием напорного водоносного горизонта, может создавать значительное противодействие в толще пород, величина которого достигает нескольких МПа. По этой причине происходит уплотнение пород и опускание земной поверхности при снятии напоров подземных вод. Наиболее часто это наблюдается при массивованных заборах артезианских напорных вод на территориях городов, промышленных центров и месторождений (Мироненко, Шестаков, 1974; Дашко, 1987).

Несмотря на огромное давление, достигающее на нижней границе зоны катагенеза 200 МПа, механическое дробление глинистых минералов в процессе литогенеза не происходит (Сергеев, 1946; Ломтадзе, 1956). Поэтому уплотнение идет в основном за счет взаимного смещения структурных элементов и их более плотной упаковки. В геосинклиналях, а также областях развития куполовидных структур и флексур на платформах на геостатическое давление накладывается давление стресса, под влиянием которого возможно образование кливажа. Этим объясняется тот факт, что в геосинклинальных областях породы уплотняются несколько больше, чем на платформах.

На этапе среднего и особенно нижнего катагенеза, наряду с гравитационным давлением, важную роль играет температурный фактор, а процесс литификации все больше становится термобарическим. Развитие этого процесса определяется геолого-структурными условиями. На платформах геотермическая ступень имеет величину в среднем около 33 м/град, в геосинклиналях 15–25 м/град, а в осадочном чехле океанов еще меньше (14–18 м/град). Поэтому в зависимости от типа геологической структуры одна и та же температура может встречаться на разных глубинах, что отражается на развитии процессов литогенеза в этих структурах.



**Рис. 8.2.** Распределение геостатического давления в толще пород при наличии двух (напорного и безнапорного) водоносных горизонтов.

Роль температуры в развитии процессов литогенеза проявляется, прежде всего, через изменение состояния и активности заключенной в породе воды. С ростом температуры, как известно, снижается вязкость воды, что приводит к повышению водопроницаемости пород почти в 10 раз (Мухин, 1963). Еще более важно то, что с ростом температуры происходит трансформация адсорбционно-связанной воды в свободную. Экспериментальными исследованиями А.А. Блоха (1969), Б.В. Дерягина и Н.В. Чураева (1984), Ю.И. Тарасевича и Ф.Д. Овчаренко (1975) установлено, что при температуре 65–70 °С в результате роста трансляционного движения молекул воды происходит ослабление их связи с поверхностью минералов и, как следствие этого, – изменение физического состояния воды. Из адсорбированной она переходит в свободную (гравитационную) воду.

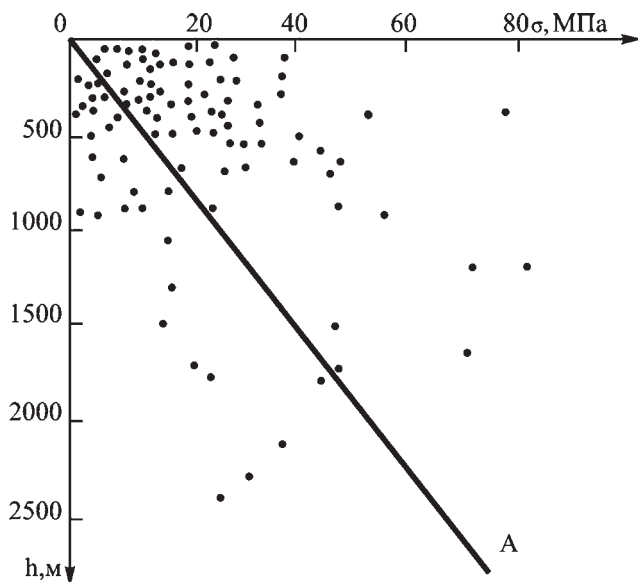
Снижение вязкости и переход адсорбционно-связанной воды в свободную приводят к ускорению дегидратации породы и ее уплотнению, а также к разбавлению порового раствора свободной водой с повышенной растворяющей способностью, обусловленной эффектом протонизации. В результате активизируется процесс растворения солей и некоторых даже трудно растворимых минералов. Растворение аморфного кремнезема, например, возрастает в 5–6 раз при увеличении температуры воды от 0 до 80–90 °С. Кварц, практически нерастворимый в обычных условиях, при температуре около 200 °С приобретает растворимость равную нескольким мг/л.

#### ***8.2.4. Тектонические процессы***

Условия формирования глинистых осадков и пород в ходе литогенеза тесно связаны с тектоническим режимом. В зависимости от характера и направленности тектонических движений накопление и преобразование глинистых отложений может идти в условиях равномерного или изменчивого режима погружения осадочного бассейна, а в условиях складчатого (горообразовательного) процесса – с выходом всей толщи на поверхность. В зависимости от тектонического режима изменяется не только палеогеографическая обстановка накопления осадка, но и его напряженное состояние. При тектонических деформациях, особенно в складчатых зонах, в толще пород, помимо гравитационных сил, действуют напряжения тектонической природы (Голодковская, 1968; Монишко, 1979; Ломтадзе, 1984; Дашко, 1987). Имеющиеся в литературе данные показывают, что во многих регионах горизонтальная составляющая напряжений в несколько раз превышает величину, рассчитанную теоретически, исходя из веса вышележащих пород (рис. 8.3).

Превышения реальных горизонтальных напряжений над расчетными обнаружены в породах Балтийского щита, Курской магнитной аномалии, Донецкого бассейна, Центрального Казахстана и в других регионах. Согласно гипотезе Н.П.Кропоткина, они связаны как с особенностями тектонического режима конкретных территорий, так и с глобальным полем напряжений, зависящим от сокращения радиуса Земли в современную геологическую эпоху.

Наличие тектонических напряжений влияет на характер и скорость литогенетического преобразования глин. Под их влиянием изменяются не только физические и физико-механические свойства, но и формируются структурно-текстуальные особенности глин. Установлено, что плотность глин в тектонически



**Рис. 8.3.** Изменение средних горизонтальных напряжений по сравнению с напряжениями, рассчитанными по гидростатическому закону по глубине (линия OA) (Дашко, 1987).

активных регионах значительно выше, чем в платформенных. Так, плотность олигоценых и апшеронских глин, входящих в состав комплекса пород Кавказской складчатой системы, составляет  $2.2\text{--}2.3\text{ г/см}^3$ , в то время как плотность одновозрастных глин Русской платформы  $1.8\text{--}1.9\text{ г/см}^3$ . Средняя плотность скелета нижнекаменноугольных глин Подмоскovie равна  $1.48\text{--}1.85\text{ г/см}^3$ , а одновозрастных аргиллитов Среднего Урала –  $1.8\text{--}2.0\text{ г/см}^3$ . Распространенные в Поволжье меловые глинистые породы имеют плотность скелета  $1.36\text{--}1.78\text{ г/см}^3$ , а меловые аргиллиты Крыма –  $2.31\text{--}2.54\text{ г/см}^3$  (Голодковская, 1968; Монюшко, 1979; Ломтадзе, 1984; Лысенко, 1986; Дашко, 1987).

На стадии прогрессивного литогенеза, в условиях равномерного опускания дна моря, тектонический режим определяет фациальные условия, от которых зависят состав, строение, физико-механические, фильтрационные и другие свойства образующегося осадка. В процессе эволюции бассейна седиментации создаются различные фациальные условия (см. рис. 1.6). В условиях прибрежно-морского мелководья и мелководного шельфа формируется наиболее грубый обломочный материал (гравийно-галечниковый, песчаный, органогенные остатки). Одновременно из-за механической дифференциации в осадок попадают наиболее крупные глинистые частицы и их агрегаты, преимущественно каолинового, хлоритового, иллитового составов, формирующиеся в верхних горизонтах кор выветривания. В условиях средних глубин шельфа (100–200 м) идет накопление уже достаточно однородных глинистых или алевритистых осадков. Формируется выдержанный по литологическому составу слоистый осадок с прослоями сапропелево-гумусовой органики. Глинистый материал представлен в основном минералами иллитовой и смешанослойной групп. Наконец в наибо-

лее опущенной части дна водоема в пределах глубоководного шельфа и прилегающего морского бассейна идет накопление тонкодисперсного материала. Здесь в условиях гидродинамически спокойного режима наддонных вод накапливаются глинистые минералы монтмориллонитового и смешанослойного состава.

С дисперсностью и минеральным составом, а также с микроструктурой и текстурой образующегося осадка связаны время и скорость его литификации на стадии диагенеза. Наиболее высокая скорость диагенетического уплотнения свойственна более грубым по составу и менее однородным по строению глинистым осадкам, формирующимся в мелководных зонах внутриконтинентальных бассейнов и шельфа океанов. Процесс гетерокоагуляции приводит к формированию осадка с неоднородной структурой и высокими фильтрационными характеристиками. Прослой песка и ракушечника, нередко присутствующие в таких осадках, также способствуют дренажу поровых вод и ускоренному уплотнению осадков даже при минимальных гравитационных нагрузках.

В более глубоководных частях морей и океанов условия для гравитационного уплотнения осадков в ходе диагенеза существенно изменяются. Стабилизация глинистых частиц органическими соединениями в сочетании с высокой однородностью и дисперсностью осадков способствует образованию однородной ячеистой структуры, с трудом отдающей поровую воду. Коэффициент фильтрации поровых вод в таких осадках не превышает 0.01 см/год. Кроме того, с увеличением глубины бассейна возрастает поровое давление за счет веса столба воды, что приводит к снижению эффективного напряжения на контактах частиц по сравнению с мелководными условиями и замедлению их уплотнения.

Сказанное подтверждается наблюдениями за временем развития диагенетических процессов в осадках, накопившихся в различных фациальных условиях. Так, в зоне литорали и мелководном шельфе уже среди современных осадков встречаются отложения, прошедшие диагенетические преобразования (продолжительность преобразований тысячи лет), на материковом склоне они встречаются среди осадков палеогенового и неогенового возрастов (десятки миллионов лет) и в абиссальных глубинах в мелу и юре (около сотни миллионов лет) (Логвиненко, Орлова, 1987).

Наибольшее влияние тектонических напряжений проявляется в геосинклинальных зонах на этапе складкообразования. Особенности этого влияния являются не только высокие значения напряжений, но и неоднородность напряженно-деформированного состояния в сводовой части и крыльях образующихся складок. Установлено, что при одновременном развитии осадконакопления и складчатости глинистые породы в сводовой части складки имеют плотность меньшую, чем на крыльях складки. Так, по данным О.А. Мартиросовой и В.В.Бахтина (1976), третичные глинистые породы Бакинского архипелага в сводовой части имеют плотность 2.04 г/см<sup>3</sup>, пористость около 27 %, а на крыльях соответственно 2.15 г/см<sup>3</sup> и 22 %. Аналогичная картина наблюдается в продуктивной толще Северного Кавказа, где пористость глинистых пород изменяется от 27 % в сводовой части до 18 % на крыльях (Голодковская, 1985).

А.М. Монюшко (1979), смоделировавший напряжения в глинистой толще на эквивалентных материалах, установил, что в присводовой части складок образуются растягивающие напряжения, а на крыльях создаются условия дополнительного сжатия. Для миоценовых глин Северного Предкавказья он выявил «инверсию» физических и физико-механических свойств, заключающуюся в том, что молодые



глинистые отложения, подвергшиеся складкообразованию, проявляют большие изменения плотности и повышение прочности, чем более древние породы.

Сказанное важно учитывать при выборе мест заложения подземных выработок в складчатых зонах. Выработки, расположенные в мульде синклинали складки, будут испытывать более высокое горное давление. При этом с увеличением крутизны крыльев складки напряжение в центре мульды возрастает. Более безопасны для прокладки подземных выработок замки антиклинальных складок (Дашко, 1987).

Активные тектонические процессы, особенно на стадии складкообразования и воздымания осадочной толщи, приводят к смене прогрессивной направленности литогенеза на регрессивную. Резкое повышение степени литификации в складчатых областях сопровождается развитием в них разломов, тектонической трещиноватости и других нарушений, вызывающих нарушение сплошности пород, увеличение их неоднородности и анизотропии (рис. 8.4). Трещиноватость является главным фактором, определяющим физико-механические, фильтрационные и другие свойства высоко литифицированных глинистых пород.



**Рис. 8.4.** Тектоническая трещиноватость в глинистых породах.

## 8.3. Литогенетические изменения состава и структуры глин

### 8.3.1. Минеральный состав

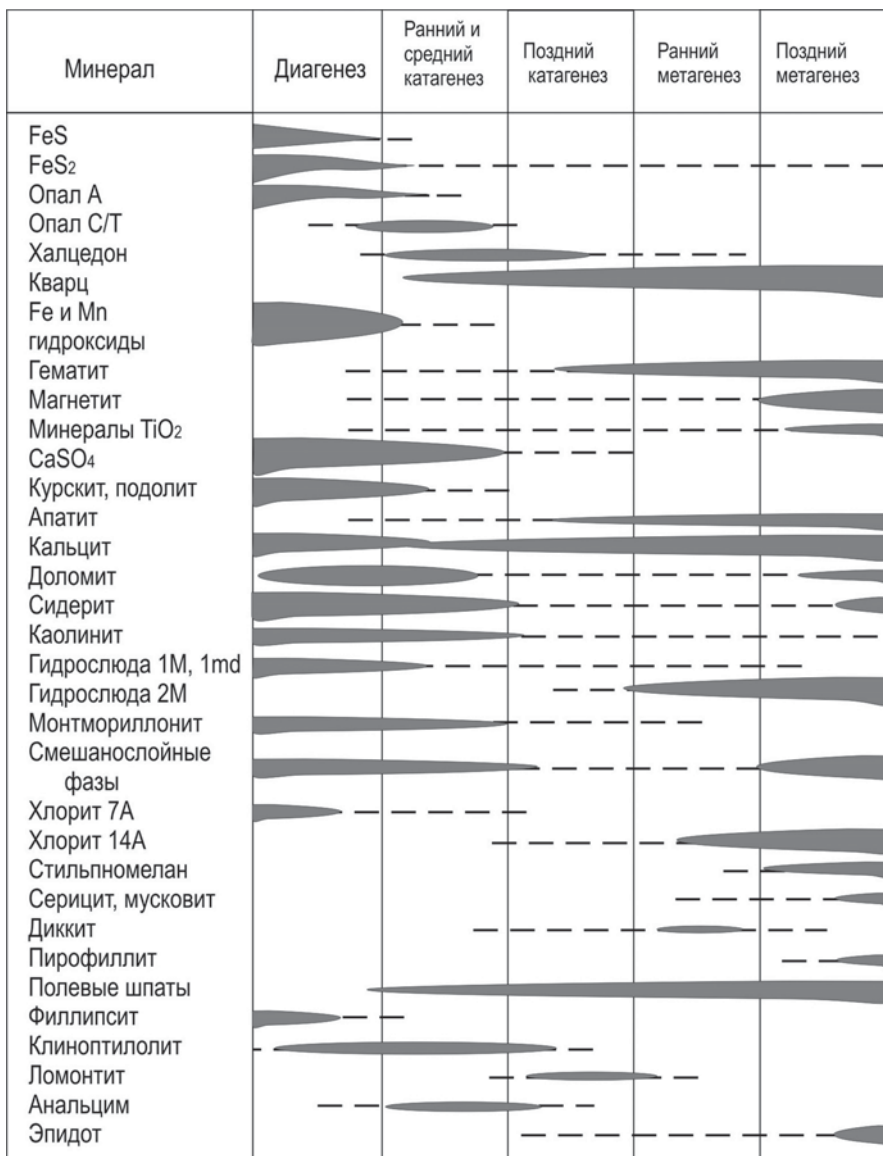
В ходе литогенеза происходят значимые изменения минерального состава глинистых отложений. Несмотря на существование специфических особенностей в каждом осадочном бассейне, имеется общая направленность этих изменений.

В зависимости от фациальных условий образующиеся осадки различаются по своему минеральному составу и дисперсности, содержанию органического вещества, составу и минерализации поровых вод, pH, Eh среды. Основная масса глинистых минералов имеет *аллотигенное происхождение*. Их состав определяется условиями мобилизации, транспортировки и отложения обломочного материала. Для открытой насыщенной кислородом среды характерно содержание глинистых минералов с наибольшей термодинамической устойчивостью. Преобладают минералы диоктаэдрического типа: каолинит, галлуазит, монтмориллонит, гидрослюда  $2M_1$ , монтмориллонит-гидрослюдистые смешанослойные образования.

Наряду с накоплением аллотигенных минералов в отложившихся осадках создаются условия для *аутигенного минералообразования* в том числе и для новых глинистых минералов (рис. 8.5). Идет изменение обломочных полевых шпатов, слюд, аллотигенные глинистые минералы трансформируются с образованием пирита, гидротроилита, гидрослюд 1M. Вулканогенный материал может служить источником образования монтмориллонита и смешанослойных.

Многочисленные исследования, выполненные в связи с изучением глинистых покрывок нефтяных и газовых месторождений, позволили выявить закономерности изменения минерального состава глинистых отложений в зависимости от их возраста и глубины залегания (Weaver, 1967). Обобщение данных по изучению нескольких тысяч образцов глин, имеющих возраст от современного до протерозойского и залегающих на глубинах до 10 тыс. м, показало существование последовательной трансформации разбухающих разностей минералов (сметиты, смешанослойные) в гидрослюды, сопровождаемой дегидратацией и увеличением содержания в глинистых минералах калия и магния. Отмечено, что идет одновременное обогащение толщи хлоридами, содержание же каолинита сначала несколько повышается с увеличением возраста и глубиной залегания пород, но затем постепенно снижается, достигая минимальных значений в породах протерозоя (рис. 8.6). Полученные данные позволили рассматривать глинистые минералы как чувствительные геоиндикаторы геохимических и термодинамических условий, существовавших на различных этапах преобразования глинистых толщ (Коссовская, Шутов, 1963; Тодорович, Конохов, 1970; Dunoyer de Segonzac, 1970; Шутов, Дриц, Сахаров, 1971).

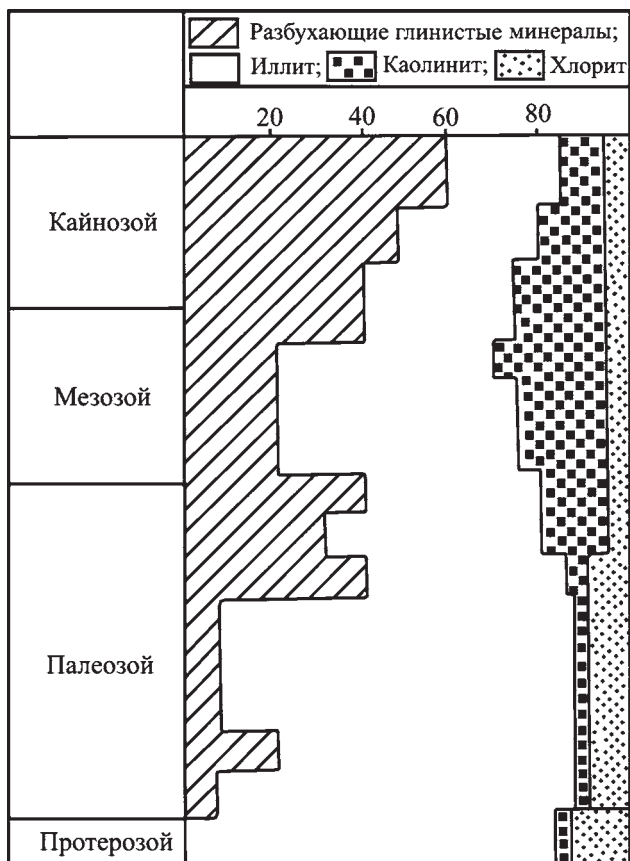
Эволюция глинистых минералов, происходящая в процессе литогенеза, позволяет говорить о ряде геохимических и кристаллохимических преобразований, которые происходят в глинистой толще, а именно: а) дегидратации межслоевого пространства глинистых минералов, б) поглощении глинистыми минералами калия и магния из поровых растворов, в) перераспределении ионов внутри минералов, частичном перемещении алюминия из октаэдров в тетраэдры, г) упорядочивании кристаллической решетки, росте кристаллов с образованием иллита и хлорита – минералов, устойчивых на больших глубинах.



**Рис. 8.5.** Образование аутигенных минералов на различных стадиях литогенеза (Логвиненко, Орлова, 1987).

Наиболее значимы изменения состава глинистых минералов, происходящие в катагенезе. Они проявляются в развитии гидрослюдизации монтмориллонита, завершающейся образованием диоктаэдрических слюд. Процесс проходит через промежуточную фазу – образование смешанослойных минералов гидрослюда-монтмориллонитового и гидрослюда-монтмориллонит-хлоритового ряда.

Впервые трансформацию монтмориллонита в гидрослюда в ходе катагенеза отметили Ч. Уивер (Weaver, 1960), а затем М. Пауэр (Power, 1967). На примере

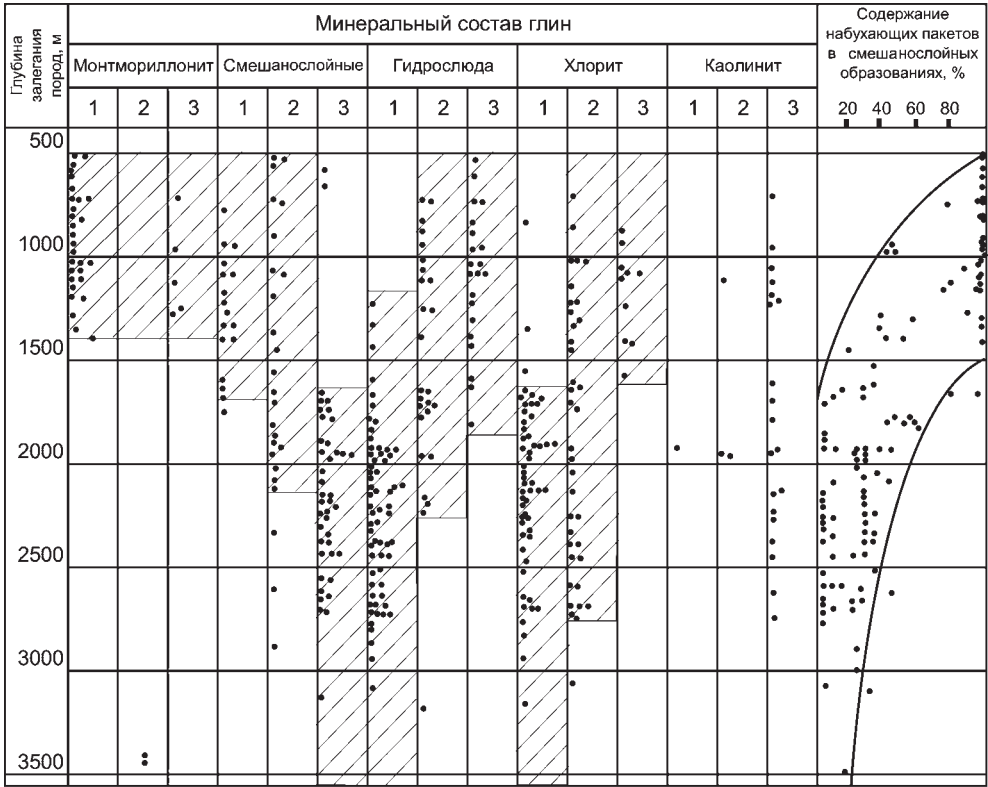


**Рис. 8.6.** Содержание различных глинистых минералов в зависимости от возраста и глубины залегания глинистых пород (Weaver, 1967).

разреза третичных глин штата Техас ими было установлено, что преобразование монтмориллонита в гидрослюду через смешанослойную фазу происходит в интервале глубин 2250–3750 м, а на глубинах более 4200 м в породах полностью отсутствовали набухающие минералы. В дальнейшем постседиментационная трансформация глинистых минералов при литогенезе была изучена А.Г. Коссовской и В.Д. Шутовым (1963), И.Д. Зхусом и В.В. Бахтиным (1979). Данные по изменению состава глин в природных условиях были подтверждены лабораторными экспериментами (Франк-Каменецкий, Котов, Гайло, 1983). Было установлено, что в каждом бассейне процесс минеральных преобразований имеет специфические черты. Так, например, в пределах разреза юрских и меловых отложений Центрального Дагестана появление гидрослюды обнаружено на глубине 3700 м (Чихрадзе, 1979). Для Ставропольского поднятия граница начала гидрослюдизации монтмориллонита в меловых отложениях установлена в интервале глубин 2300–3300 м, в среднеплиоцен-четвертичных отложениях Южно-Каспийского бассейна преобразование монтмориллонита в гидрослюду не наблюдалось вплоть до глубины 5–6 км (Пашалы, Хеиров, 1979).

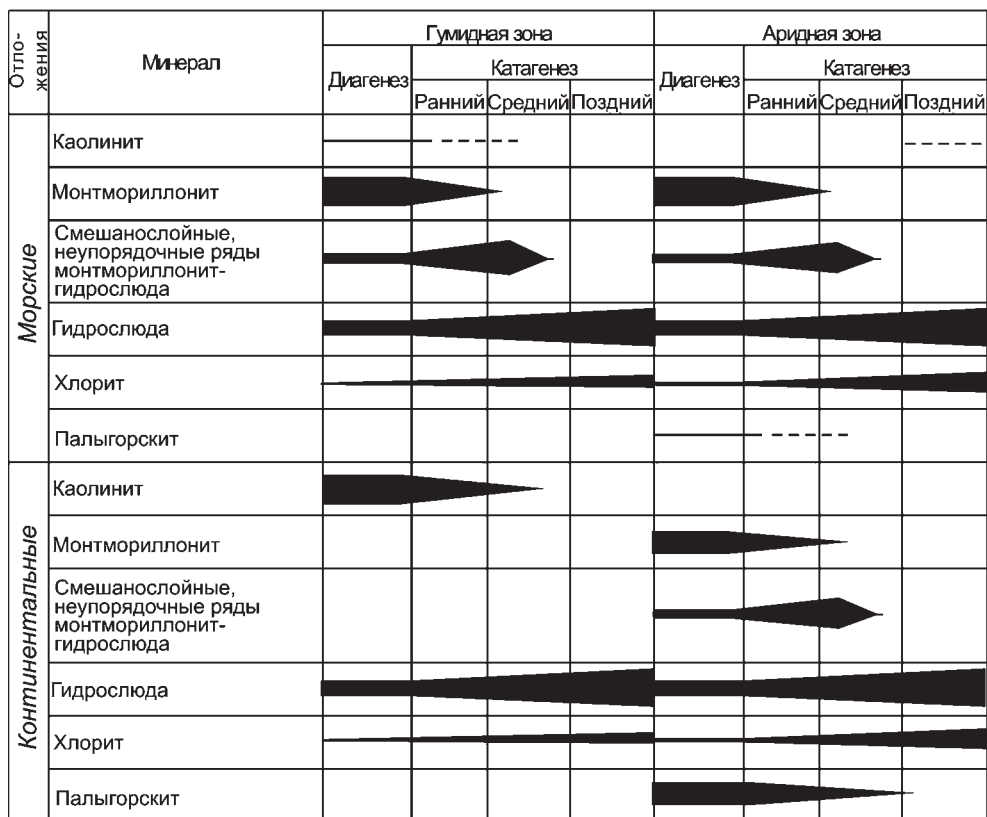
Обобщение данных об изменении состава глинистых минералов с глубиной погружения было выполнено Г.Э. Прозоровичем (1972) на примере глин Западной Сибири (рис. 8.7). Как видно из приведенных данных, с глубиной заметно увеличивается содержание смешанослойных минералов и гидрослюда, а содержание монтмориллонита уменьшается. Последний начинает играть подчиненную роль и практически исчезает уже на глубинах около 1500 м. Одновременно на этих же и больших глубинах происходит увеличение доли смешанослойных минералов с постепенным сокращением содержания у них набухающего компонента. На глубинах более 3000 м преобладающими минералами в глинистых толщах становятся гидрослюда, смешанослойные (с количеством набухающих пакетов не более 30 %) и хлориты.

Не менее интересные результаты получены И.Д. Зхусом и В.В. Бахтиным (1979) при изучении состава глинистых минералов морских и континентальных отложений, испытавших различные литогенетические преобразования (рис. 8.8). Авторами установлены типичные комплексы глинистых минералов гумидных и аридных зон на различных этапах диагенеза и катагенеза, которые



**Рис. 8.7.** Изменение состава глинистых минералов с глубиной в глинистых покрывках мезозойских отложений Западной Сибири. (Прозорович, 1972). Относительное содержание минералов в глинах: 1 – преобладают, 2 – содержатся в подчиненном количестве, 3 – содержатся в незначительном количестве. Косая штриховка – зоны преобладающего распределения глин с тем или иным относительным содержанием глинистых минералов.





**Рис. 8.8.** Изменение состава глинистых минералов в отложениях гумидной и аридной зон на различных стадиях литогенеза (Зхус, Бахтин, 1979).

в позднем катагенезе приобретают сходные черты и теряют свои первоначально индивидуальные особенности. Таким образом, в позднем катагенезе вне зависимости от первоначального состава ассоциации глинистых минералов становятся преимущественно двухкомпонентными, состоящими из гидрослюда и хлорита.

В работах Н.Б. Вассоевича (1967) изучена взаимосвязь изменений глинистых минералов в ходе литогенеза с преобразованием органического вещества в угли. Было установлено, что зона существования монтмориллонита распространяется до глубины, где идет образование «газовых» углей (2500–3300 м), а максимальное развитие смешанослойных минералов соответствует термобарическим условиям, при которых формируются «длиннопламенные» и «газовые» угли (1650–3300 м). На больших глубинах, соответствующих образованию «жирных» углей (3300–4000 м), наблюдается постепенное снижение количества смешанослойных минералов с высоким содержанием набухающих компонентов.

Преобразование глинистых минералов на стадии метагенеза идет главным образом за счет процессов растворения и регенерации, под влиянием которых происходит перекристаллизация основной массы породы с образованием,

вместо листообразных поликристаллических сростков, пластинчатых кристаллов. В результате аргиллиты и алевролиты превращаются в глинистые, аспидные и филлитоподобные сланцы. Усиливается гидрослюдизация аутигенных и обломочных глинистых минералов с образованием высокотемпературных политипов гидрослюды. Среди глинистых минералов широко развита ассоциация, представленная диоктаэдрической гидрослюдой  $2M_1$ , серицитом, хлоритом, иногда диккитом и пиррофиллитом (см. рис. 8.5).

### 8.3.2. Влагосодержание

При изучении субаквального литогенеза глинистые отложения рассматриваются как двухфазные системы, т.е. состоящие из твердой и жидкой фаз. Поэтому литогенетическое изменение пористости пород сопровождается соответствующим изменением их влагосодержания. Определение влажности проводится практически при всех исследованиях глинистых пород.

При изучении литогенеза пород наибольший интерес представляет не столько общая масса воды в породе, сколько содержание ее отдельных категорий, включая свободную (гравитационную) и физически связанную воду, в том числе адсорбционно и осмотически связанную. Именно энергетическая и структурная неоднородность воды, заключенной в глинистой породе, делает дегидратацию пород одним из важнейших процессов, оказывающих кардинальное влияние на развитие литогенеза. С этим же связано изменение свойств глин, что имеет принципиальное значение при рассмотрении многих практических вопросов.

Образующиеся глинистые осадки содержат воду в свободном и связанном состоянии. Общее весовое содержание воды в осадках может достигать 150–350%, а объемное – 80–85%. Основная масса воды представляет свободную (гравитационную) воду, заключенную в крупных ячеистых порах осадка. Содержание физически связанной воды на начальном этапе диагенеза обычно не превосходит 15–25% от общего влагосодержания осадка и только у осадков монтмориллонитового состава может достигать 30–40%.

На этапах раннего и позднего диагенеза в условиях свободного геостатического уплотнения осадка происходит отжатие основной массы свободной воды, как правило, вверх по разрезу в придонную часть водоема или в более грубые по составу перекрывающие слои осадков, которые играют роль дренирующих горизонтов. Мелководные осадки, имеющие более грубый состав и часто содержащие прослои песчаного и алевроитового материала, дегидратируются значительно быстрее. В однородных толщах глинистых осадков средней и глубоководной части шельфа внутренних и окраинных морей, а также континентального склона океанов скорость отжатия воды уменьшается из-за низких фильтрационных свойств этих осадков. Присутствие разложившейся растительной органики тоже способствует замедлению этого процесса. Особенно медленно отжатие воды происходит в глубинных океанических осадках с мелкочаеистой структурой и значительным содержанием набухающих минералов.

В процессе диагенеза осадок теряет до 70–80 % всей заключенной в нем воды. Его влажность становится равной влажности предела текучести или чуть ниже нее, составляя чаще всего 30–40%. Большая часть свободной воды оказывается отжатой. В осадке остается в основном физически связанная вода. Некоторый

объем свободной воды может сохраняться только в относительно крупных поровых пустотах, относящихся по размеру к мелким микропорам.

В подзоне раннего катагенеза удаляются остатки свободной воды и начинается активное отжатие связанной воды диффузных оболочек глинистых частиц. Присутствие этой категории воды в породах обусловлено существованием вокруг глинистых частиц диффузного слоя гидратированных ионов. Толщина диффузного слоя может достигать сотых и даже десятых долей микрона. Ультрамикропоры ( $< 0.1$  мкм) и, возможно, часть тонких микропор (0.1–1 мкм) глиен перекрыты связанной водой, т.е. исключены из открытой пористости. С началом закрытия тонких микропор и уплотнения микроагрегатов на раннем этапе катагенеза начинается отжатие ионов диффузного слоя вместе с гидратирующими их молекулами воды за пределы глинистого слоя. С одной стороны, этот процесс приводит к повышению концентрации отжимаемого порового раствора, с другой – к усилению диффузного переноса слабогидратированных катионов (в том числе  $K^+$  и  $Si^{4+}$ ) в сторону глинистой толщи. Создаются условия для начала цементации пород за счет перенасыщения порового раствора кремнием и гидрослюдизации глинистых минералов в условиях избытка калия.

Процесс отжатия связанной воды диффузных слоев может продолжаться до изотермической границы в 65–70 °С, которая в большинстве случаев соответствует середине подзоны среднего катагенеза. Влажность породы на этой границе опускается ниже нижнего предела пластичности и приближается к максимальной гигроскопической влажности. В зависимости от дисперсности и минерального состава ее значение может составлять 5–8%. Таким образом, начиная с раннего и до середины среднего этапа катагенеза из породы удаляется вся связанная вода диффузных оболочек частиц, общее количество которой по отношению к первоначальному запасу воды в осадке составляет примерно 12–20%.

Отжатие связанной воды диффузных оболочек частиц из пород отличается по своему механизму от удаления свободной воды. Последнее идет исключительно под действием гидростатического (порового) давления, возникающего в породе вследствие уплотнения ее скелета. Удаление ионов диффузного слоя вместе с гидратирующими их молекулами воды происходит только при высоких эффективных напряжениях, а самое главное – в условиях противодействующего процесса осмотического массопереноса. Поэтому дегидратация глинистых пород в этот период катагенеза – не только механический, но и физико-химический процесс.

С переходом через изотермическую границу 65–70 °С наступает новый этап дегидратации глиен. Он обусловлен началом удаления адсорбционно-связанной воды. Механизм этого процесса носит термодинамический характер и не зависит от действующего давления. В его основе лежит термическая активизация молекул воды, удерживаемых адсорбционными силами на поверхности минералов. С повышением температуры возрастает частота трансляционных скачков молекул воды, и таким образом снижается время их пребывания вблизи поверхности. При температуре 65–70 °С количество трансляционных перемещений молекул адсорбированной воды становится равным количеству этих событий в свободной воде и адсорбционно-связанная вода переходит в свободное состояние.

Переход адсорбционно-связанной воды в свободное состояние оказывает существенное влияние на весь ход процесса литификации, что связано с ря-

дом эффектов, сопровождающих этот процесс. Важное влияние оказывает повышенная растворяющая способность образующейся свободной воды за счет протонизации (диссоциации) ее молекул, вызванной сильным поляризирующим действием противоионов двойного электрического слоя (Тарасевич, Овчаренко, 1973). Растворение солей и некоторых силикатов вызывает повышение концентрации порового раствора и активизацию процесса цементации глин за счет кристаллизации новых минеральных фаз. Не исключено, что длительное преобладание растворения и выноса вещества над процессом образования новых соединений может приводить к разуплотнению пород и снижению прочности их структурных связей. В этом случае возможно образование аномальных горизонтов в толще глин, описанных З.А. Кривошеевой (Теоретические основы инженерной геологии, 1985).

В целом же трансформация адсорбционно-связанной воды в свободную приводит к цементации и повышению прочности глин, а главное – обуславливает их хрупкое (а не пластифицированное) разрушение и зарождение микротрещин в местах концентрации напряжений. Появление хрупкого разрушения в породах во многом обуславливается ослаблением действия эффекта Ребиндера (Перцев, Сумм, 1966), вызывающего понижение прочности твердых тел и их адсорбционное пластифицирование при деформировании. Дегидратация снижает действие этого эффекта и способствует повышению прочности подобно тому, как происходит упрочнение глины при ее высушивании на воздухе.

Процесс дегидратации адсорбционно-связанной воды в силу ее энергетической неоднородности может продолжаться и в подзоне позднего катагенеза. Наиболее интенсивно идет дегидратация межслоевого пространства разбухающих прослоев глинистых минералов. Очевидно, что этот процесс наряду с изоморфизмом способствует гидрослюдизации монтмориллонита и смешанослойных минералов, которая, по данным ряда авторов (Логвиненко и Орлова, 1987), приобретает прогрессирующее развитие, начиная со среднего этапа катагенеза.

Таким образом, к концу катагенеза происходит практически полная дегидратация пород. Остаточная влажность пород на границе с метагенезом не превышает 1–2%. В течение второй половины среднего и всего позднего этапа катагенеза удаляются последние порции воды, наиболее прочно удерживавшиеся в породе. Общее количество адсорбционно-связанной воды, удаленной из породы на этих этапах литогенеза, составляет 4–5 % от первоначального запаса всей воды в осадках.

Рассмотрение закономерностей обезвоживания глинистых образований в ходе литогенеза позволяет выделить три стадии этого процесса, связанные с различным энергетическим состоянием воды и механизмом ее дегидратации (табл. 8.2).

*Первая стадия* – удаление свободной воды под воздействием нарастающего геостатического давления, продолжающееся в течение всего диагенеза. На этой стадии отжимается практически вся свободная (гравитационная) вода, заключенная в крупных и мелких микропорах осадков. К моменту ее окончания осадок теряет около 70–80 % первоначально запасенной влаги. Сохраняющаяся в осадке вода находится преимущественно в связанном состоянии. Влажность осадка приближается к влажности предела текучести или чуть ниже нее и составляет 30–45 %.

Таблица 8.2

## Изменение состояния и свойств глинистых образований при субавальном литогенезе

Стадии литогенеза	Этапы	Преобладающий тип контакта	Уплотнение		Дегидратация		Коэфф. сжимаемости, $a$ , МПа <sup>-1</sup>	Прочность на одноосное сжатие, МПа	Упругий ( $E_y$ ) и общий ( $E_0$ ) модули деформации, МПа	Сцепление, МПа	Угол внутреннего трения, град.
			Стадии	Пористость, %	Стадии	Влажность, %					
ДИАГЕНЕЗ	Ранний	Дальний и ближний коагуляционный		60–75	Удаление свободной воды	45–95 $W > W_L$	40–1.0				
	Поздний	Ближний коагуляционный	Свободного геостатического уплотнения	35–45		30–45 $W \leq W_L$	1.0–0.1	0.03–0.5	$E_0 = 0.1–10$	0.01–0.05	5–18
КАТАГЕНЕЗ	Ранний	Ближний коагуляционный и переходный		16–25	Удаление связанной воды диффузных слоев частиц (осмотической воды)	10–18 $W \leq W_p$		0.6–4	$E_0 = 10–10^2$ $E_y \approx 10^2$	0.03–0.1	14–26
	Средний	Переходный и фазовый (цементационный)	Загруженного геостатического уплотнения	4–12		3–5 $W \leq W_{mg}$		3–15	$E_0 = 10^2–3 \cdot 10^2$ $E_y = 5 \cdot 10^2–8 \cdot 10^2$	0.12–0.6	20–36
	Поздний	Фазовый (цементационный и кристаллизационный)	Совместного развития геостатического и рекристаллизационного уплотнения	2–4	Удаление адсорбционной воды	1–2 $W < W_{mg}$		5–60	$E_0 = 8 \cdot 10^2$ $E_y = 10^3$	0.12–0.8	22–38
МЕТАГЕНЕЗ		Фазовый (кристаллизационный)	Рекристаллизационное уплотнение	1–2							



*Вторая стадия* – удаление связанной воды, осмотически подтянутой в диффузный слой частиц вместе с катионами-компенсаторами. Дегидратация пород на этой стадии имеет механическую и физико-химическую природу и идет под влиянием противоборствующих процессов отжатия воды под действием нарастающего геостатического давления и осмотического массопереноса, направленного в сторону глинистых толщ. Вторая стадия дегидратации продолжается до глубин с изотермой 65–70 °С, что соответствует примерно середине подзоны среднего катагенеза. На этих глубинах происходит удаление всей связанной воды, удерживаемой за счет осмотического явления. Влажность пород становится близкой к максимальной гигроскопической влажности и имеет значения в пределах 3–5%. Общее количество связанной воды, удаленной на этой стадии составляет 12–20% от первоначальной влажности осадка

*Третья стадия* – удаление адсорбционно-связанной воды путем ее трансформации в свободную и отжатие последней из породы. В основе этой стадии дегидратации лежит термодинамический процесс возрастания числа трансляционных перемещений молекул адсорбированной воды с ростом температуры и переход их в свободное состояние. Процесс трансформации адсорбционно-связанной воды в свободную активизирует растворение и новое минералообразование, снижает эффект Ребиндера, способствует развитию микротрещин в глинистой толще. Третья стадия дегидратации продолжается в течение второй половины среднего этапа и всего позднего этапа катагенеза. К концу катагенеза происходит практически полное обезвоживание пород. Остаточная влажность не превышает 1–2 %. Общее количество прочносвязанной воды, удаленной на этом этапе, составляет 4–5 % от первоначальной влажности осадка.

### **8.3.3. Плотность и пористость**

Плотность и пористость – важнейшие характеристики состояния и свойств пород, претерпевают значительные изменения в ходе литогенеза и функционально связаны между собой.

#### *Плотность*

Процесс уплотнения глинистых пород в ходе литогенеза зависит от большого количества факторов. Поэтому в каждом конкретном случае уплотнение развивается по-разному. Несмотря на это, имеющиеся данные, полученные в лабораторных экспериментах (Ломтадзе, 1956; Зиангиров, 1979 и др.) и при изучении керна скважин (Emery, Rittenberg, 1952; Chilingar, Knight, 1960; Уэллер, 1961; Meade, 1966; Вассоевич, 1966; Прозорович и др., 1961; Коробанова, 1983 и др.), свидетельствуют о существовании закономерной направленности процесса уплотнения глинистых пород с глубиной погружения. Следует отметить, что лабораторные эксперименты, хотя и подтверждают общую закономерность развития уплотнения с ростом нагрузки, не в полной мере отвечают всем термодинамическим и физико-химическим условиям природного процесса и, следовательно, не могут служить надежной основой для получения зависимости между пористостью и степенью литификации осадка.

Плотность характеризуется тремя показателями: плотность породы, плотность минеральной части (твердых частиц) и плотность скелета. Наиболее

часто используется показатель – *плотность породы* ( $\rho$ ), которая равна массе единицы объема породы при естественной (ненарушенной) структуре и влажности и выражается в г/см<sup>3</sup> или т/м<sup>3</sup>. *Плотность минеральных частиц* ( $\rho_s$ ) дает значение средней плотности минералов, слагающих породу. *Плотность скелета породы* ( $\rho_d$ ) отвечает массе единицы объема сухой породы при ненарушенной структуре. Значения  $\rho$  и  $\rho_s$  находятся опытным путем в лабораторных условиях, а величина  $\rho_d$  рассчитывается по формуле:

$$\rho_d = \frac{\rho}{1 + 0.01W}, \quad (8.11)$$

где  $W$  – весовая влажность породы в %.

В процессе литогенеза меняются все три показателя плотности, но факторы, обуславливающие их изменение разные. Значения плотности  $\rho$  определяются изменениями пористости, влажности и плотности минеральной части породы. Значения  $\rho_d$  зависят от пористости и плотности минеральной части породы, а величина  $\rho_s$  – только от плотности минералов и твердых органических веществ, слагающих породу.

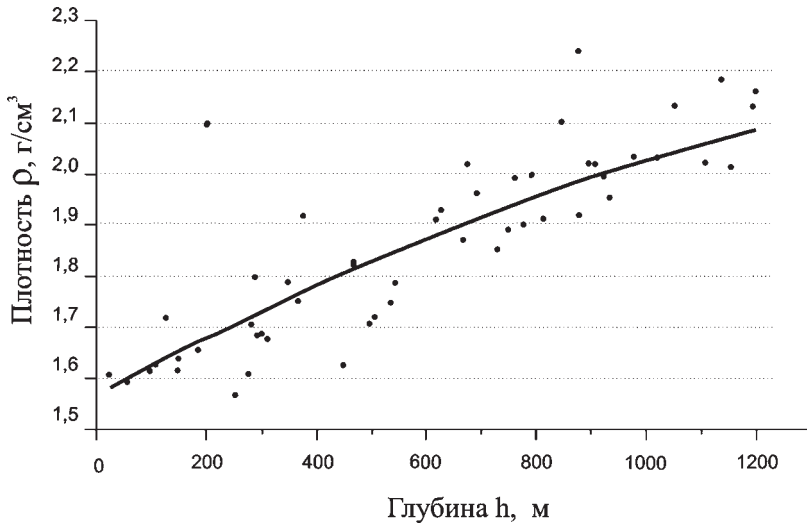
Среди показателей плотности наибольшие изменения в ходе литогенеза испытывают величины  $\rho_d$  и  $\rho$ . Их значения возрастают по мере уплотнения и снижения пористости пород. Поскольку субаквальный литогенез проходит в условиях полного водонасыщения пород, то одновременно с повышением плотности снижается влажность пород.

Анализ значений плотности глинистых пород в различных зонах литогенеза позволяет получить представление об общих закономерностях ее изменения с глубиной. Интересные результаты были получены И.Г. Коробановой, А.П. Ковалевой и А.К. Копыловой (1965) для глинистых отложений неоген-четвертичного возраста Каспия. Как видно из графика (рис. 8.9), значения плотности осадков в подзоне раннего катагенеза, которая по данным авторов начинается на глубине 60 м, составляют 1.62–2.08 г/см<sup>3</sup>.

Данные о плотности глинистых пород в более глубоких подзонах содержатся в работах А.А.Ханина и др. (1969), Г.Э.Прозоровича (1972), Н.Б.Вассоевича (1966), В.М.Лазаревой (1976), О.А. Мартиросовой и В.В.Бахтина (1976), И.Д.Зхуса и В.В.Бахтина (1979) и др.

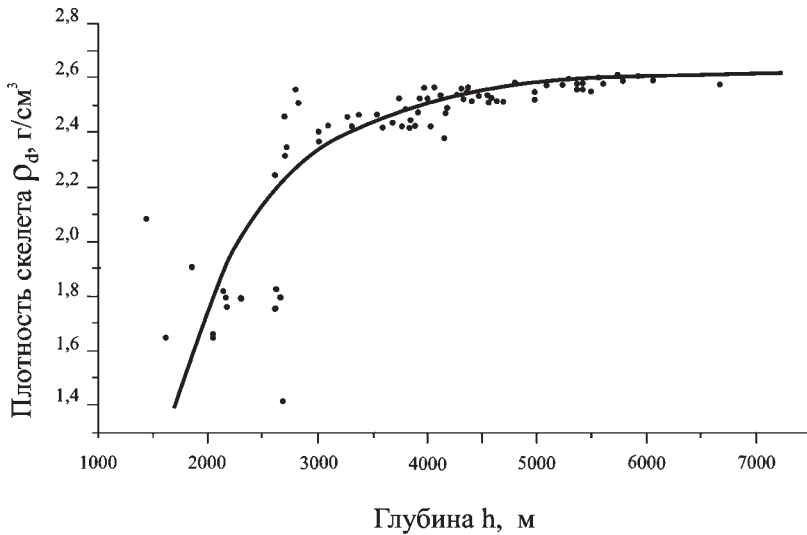
Большой объем данных по плотности глинистых отложений Западного Предкавказья был получен А.А.Ханиным и др. (1969). Авторами было установлено, что в интервале глубин 1000–2000 м породы имеют плотность в пределах 2.05–2.34 г/см<sup>3</sup>, на глубине 3000 м их плотность в среднем составляет 2.55 г/см<sup>3</sup>, на глубине 4000 м – 2.65 г/см<sup>3</sup> и на глубине 4500 м – 2.70 г/см<sup>3</sup>. Отмечено, что с глубиной диапазон разброса значений плотности глин снижается. При всех прочих равных условиях глины каолинитового и частично гидрослюдистого состава уплотняются более интенсивно, чем глины, содержащие смешанослойные минералы и монтмориллонит.

Плотность скелета пород  $\rho_d$  функционально связана с объемной плотностью и весовой влажностью породы и, как уже говорилось, находится расчетным путем по формуле 8.11. Рядом авторов выполнен расчет величины  $\rho_d$  и получены графики ее изменения с глубиной. Так Н.Б.Вассоевич (1966) на основании обобщения зависимости плотности от глубины получил значения  $\rho_d$  изменяющиеся от 1.40 г/см<sup>3</sup> в зоне диагенеза до 2.65 г/см<sup>3</sup> в подзоне позднего



**Рис. 8.9.** Изменение плотности ( $\rho$ ) глинистых отложений с глубиной ( $h$ ) для района Аляты-моря Каспия (Коробанова и др., 1965).

катагенеза. На рис. 8.10 представлен график изменения плотности скелета глинистых пород для Северного Прикаспия, отобранных при бурении глубокой Аралсорской скважины (Аралсорская сверхглубокая..., 1972). Как видно из графика, плотность скелета глинистых пород Северного Прикаспия на начальном этапе катагенеза составляет 1.4–1.6 г/см<sup>3</sup>, на среднем 1.6–2.4 г/см<sup>3</sup> и на позднем – 2.4–2.6 г/см<sup>3</sup>.



**Рис. 8.10.** Изменение плотности скелета ( $\rho_s$ ) глинистых пород с глубиной ( $h$ ) для Северного Прикаспия.

До последнего времени считалось, что наименьшие изменения в ходе литогенеза претерпевает плотность минеральной части породы  $\rho_s$ . Однако подобную точку зрения, не учитывающую влияния разбухающих слоев глинистых минералов на их плотность, нельзя считать правильной. Как уже говорилось выше (см. глава 3), гидратация межслоевого пространства и увеличение объема разбухающих глинистых минералов снижает их плотность, что приводит к изменению минеральной плотности глинистых пород от 2.71 г/см<sup>3</sup> (супеси) до 2.36 г/см<sup>3</sup> (тяжелые глины). С увеличением глубины погружения глинистой толщи содержание разбухающих минералов в ней снижается (см. рис. 8.7). Поэтому с глубиной плотность минеральной части глин становится более однородной и приближается к средней величине равной 2.68–2.75 г/см<sup>3</sup>.

На величину  $\rho_s$  значительное влияние оказывает содержание органического вещества, плотность которого намного ниже плотности основных минералов и составляет для гумуса 1.20–1.40 г/см<sup>3</sup>. Некоторое повышение  $\rho_s$  вниз по разрезу может происходить в связи с процессами преобразования органического вещества, а также образованием при определенных условиях сульфидов (пирит, марказит), гидроксидов железа, гипса и карбонатов, обладающих более высокими значениями минеральной плотности, чем основные минеральные компоненты осадков.

### Пористость

Пористость является важнейшей характеристикой уплотненности пород. По степени открытости и способности заполнителя пор (газ, поровый раствор) взаимодействовать с внешней средой, принято выделять несколько видов пористости: общую, открытую, закрытую, активную и эффективную. Более подробно поровое пространство глин рассмотрено в главе 7. При изучении глинистых пород чаще всего определяют общую и открытую пористость. При этом первую находят расчетным путем, а для определения открытой пористости применяют экспериментальные методы.

Для характеристики *общей пористости* служат два ее показателя: *пористость* и *коэффициент пористости*. Первый определяется процентным отношением объема пор к общему объему породы и рассчитывается по формуле:

$$n = \frac{\rho_s - \rho_d}{\rho_s} \cdot 100\%, \quad (8.12)$$

где  $\rho_s$  и  $\rho_d$  – соответственно минеральная плотность и плотность скелета породы.

Коэффициент пористости – безразмерная величина, равная отношению объема пор к объему твердых (минеральных) элементов породы. Значение коэффициента пористости находится из следующего выражения:

$$e = \frac{\rho_s - \rho_d}{\rho_d}. \quad (8.13)$$

Между обоими показателями общей пористости существует прямая зависимость:

$$n = \frac{e}{1 + e} \cdot 100\%; \quad e = \frac{n}{100 - n}. \quad (8.14)$$

При определении *общей пористости* расчетным способом межслоевое пространство, образующееся при гидратации разбухающих глинистых минералов, включается в объем пор. В действительности же оно является внутрикристаллическим и не может считаться поровым. Последнее включает в себя межчастичные междультрамикроягрегатные, межагрегатные и межзерновые пустоты в породе. Поэтому значение общей пористости, определяемое по формуле (8.12), может содержать ошибку определения величины истинной общей пористости за счет включения в ее значение межслоевого внутрикристаллического объема разбухающих глинистых минералов.

Для определения открытой пористости цементированных пород, а также аргиллитов и сланцев применяется экспериментальный метод ртутной порометрии. Метод основан на заполнении порового пространства ртутью, внедряемой в породу под большим давлением. Благодаря низкой смачиваемости глинистых минералов ртутью, последняя способна проникать под давлением даже в ультрамикropоры с размером до 0.01 мкм. Размер пор, заполняемых ртутью, связан с внешним давлением на ртуть следующим соотношением:

$$P_c = 2\sigma \cos\theta / r, \quad (8.15)$$

где  $P_c$  – капиллярное давление, уравнивающееся внешним давлением, передаваемым на ртуть,  $\sigma$  – поверхностное натяжение ртути на границе раздела минерал–ртуть,  $r$  – средний эквивалентный радиус пор,  $\theta$  – угол смачивания минералов ртутью.

Определив количество ртути, пошедшей на заполнение пор при приложении постепенно возрастающего внешнего давления, можно получить функцию распределения объема пор от их радиуса.

Значения общей и открытой пористости различаются по своей величине. При этом значения открытой пористости всегда остаются меньшими по сравнению с общей пористостью. Одна из основных причин такого расхождения (помимо включения в состав общей пористости внутрикристаллического межслоевого пространства разбухающих разностей глинистых минералов) – наличие в породе изолированных пор, не участвующих в процессах газо- и флюидопереноса.

При оценке пористости необходимо учитывать упругое разуплотнение пород при их подъеме с больших глубин. У пластичных глинистых пород упругие деформации проявляются незначительно и не оказывают заметного влияния на истинное значение пористости. По мере повышения литифицированности глин и появления микротрещин, упругая разгрузка возрастает и может вносить погрешность в величину пористости. По данным Л.М. Марморштейна (1975) относительные изменения пористости при этом могут достигать 30%.

Описанию изменения пористости глинистых образований в ходе литогенеза посвящены работы многих исследователей. Примеры диагенетического уплотнения илов имеются в работах Н.М. Страхова (1956), В. Энгельгардта (1964), Г. Мюллера (1971), И.Г. Коробановой (1983) и многих других. Этими авторами показано, что начальная общая пористость осадков достигает 85–95%, на глубине 2–3 м от поверхности осадка она сокращается до 70–75%, а на глубине нижней границы раннего диагенеза (8–15 м) составляет 60–75% и менее. Наиболее интенсивно уплотняются более грубые по составу осадки мелководного шельфа и литоралей внутренних морей и океанов, а наиболее медленно – тонкодисперсные осадки глубоководных зон осадочных бассейнов.



Катагенетическое преобразование пористости глин описано в работах Н.Б. Вассоевича (1966), Дж. Уэллера (1961), Р. Миида (Meade, 1966), А.А. Ханина и др. (1969), Ю.В. Мухина (1963), Г.Э. Прозоровича (1972), О.А. Мартиросовой и В.В. Бахтина (1976) и многих других авторов.

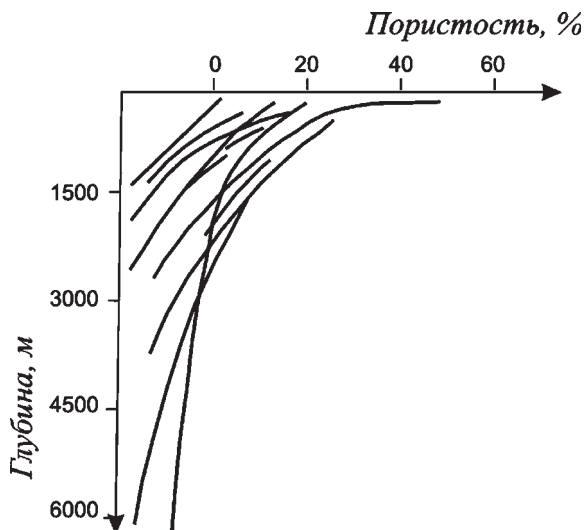
На рис. 8.11 приведены данные Г. Чилингариана и Х. Риеке (Chillingarian, Rieke, 1973), полученные для различных нефтеносных бассейнов Атлантического и Тихоокеанского регионов. Аналогичные данные имеются также для ряда нефтегазоносных районов бывшего Советского Союза (рис. 8.12).

Большой объем данных обобщен Г.Э. Прозоровичем при изучении зависимости открытой пористости от глубины для центральных и северных районов Западной Сибири (рис. 8.13).

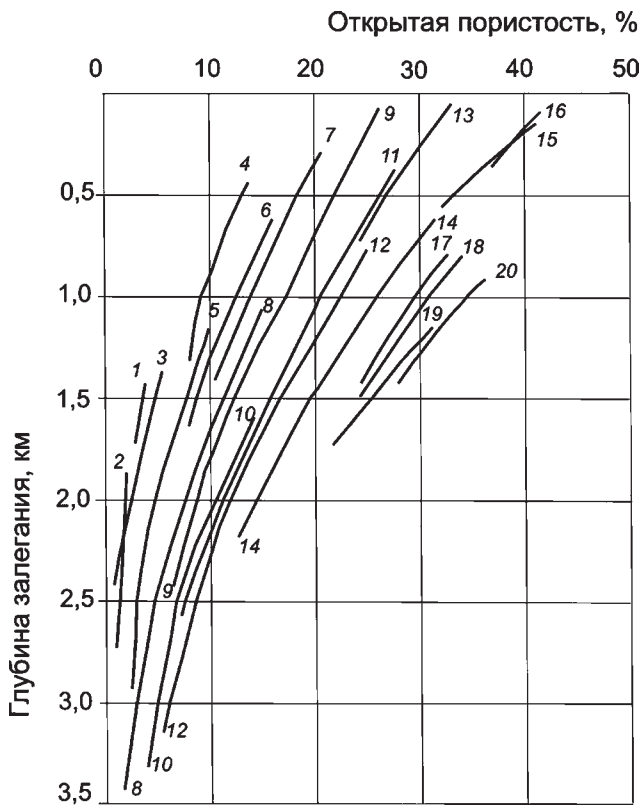
Как следует из приведенных графиков, имеется значительный разброс значений пористости для одних и тех же глубин. Это обстоятельство вполне понятно, если принять к сведению большое разнообразие состава образующихся осадков и то, что бассейнов с совершенно идентичными условиями формирования осадков и их преобразования не существует.

По результатам изменения пористости с глубиной рядом авторов выделяется несколько стадий в едином процессе литогенетического уплотнения глинистых образований. Д. Хейгер и Д. Хандин (Hager, Handin, 1957) выделяют четыре стадии уплотнения: стадия механического уплотнения (общая пористость 75–95 %), стадия обезвоживания (35–75 %), стадия механической деформации (10–35 %) и стадия перекристаллизации (<10 %). Н.Б. Вассоевич (1958) выделял стадии свободного уплотнения (начальная общая пористость 45–50 %), затрудненного уплотнения (35–45 %) и сильно затрудненного уплотнения (<8 %).

Исходя из опубликованных данных и собственного опыта авторов, ниже будут описаны основные закономерности изменения порового пространства глинистых образований. При этом следует заметить, что в большинстве своем ис-



**Рис. 8.11.** Зависимость открытой пористости от глубины погружения осадков Атлантического и Тихоокеанского регионов (Chillingarian, Rieke, 1973).

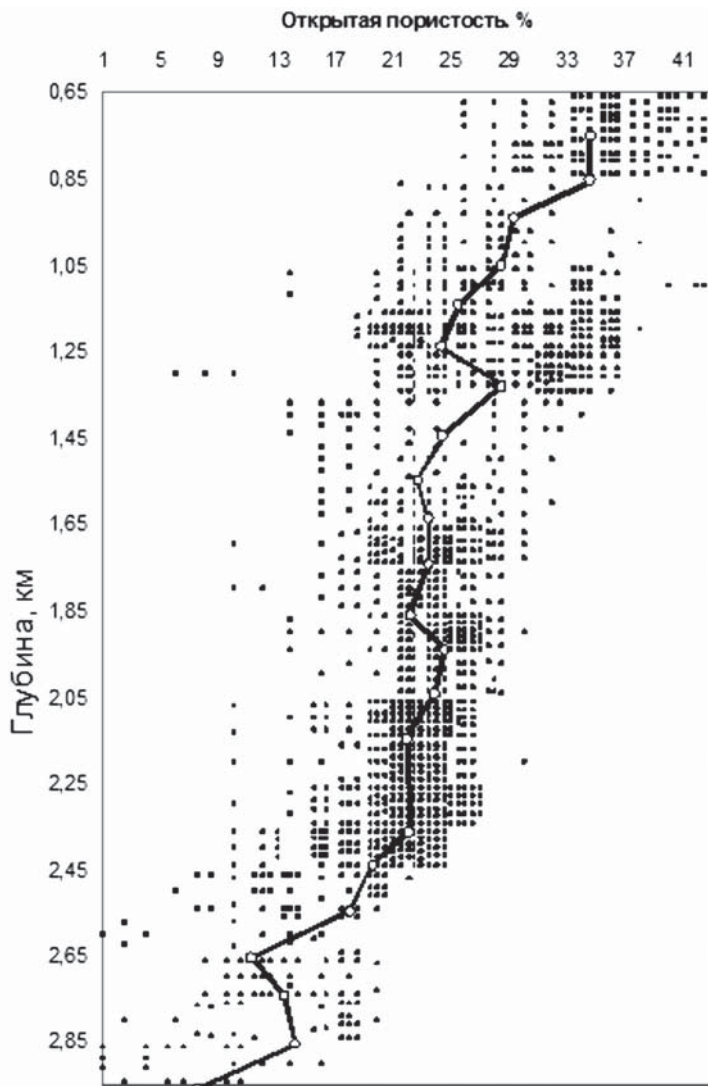


**Рис. 8.12.** Зависимость открытой пористости от глубины погружения глинистых осадков для различных нефте-, газонесущих площадей на территории бывшего Советского Союза (Литолого-петрограф. критерии..., 1990). Площади: 1 – Тропгун, 2 – Лопатинская, 3 – Полянская, 4 – Средние Лангры, 5 – Южное Гыргыланы, 6 – Мухто, 7 – Эрри, 8 – Южный Комулан, 9 – Катангли, 10 – Астраханская, 11 – Восточный Осой, 12 – Узловая, 13 – Северо-Долинская, 14 – Южно-Луговая, 15 – Малинковская, 16 – Зеленодольская, 17 – Луговская, 18 – Южно-Луговская 1, 19 – Южно-Луговская 2, 20 – Таранайская.

следователи, занимавшиеся изучением трансформации порового пространства в ходе литогенеза, оценивали изменение общей пористости пород и в меньшей степени обращали внимание на преобразование размера, формы, соотношения различных генетических типов пор. Между тем анализ морфометрических показателей пор и динамики преобразования их различных генетических видов дает исключительно ценную информацию для познания механизма изменения порового пространства и оценки свойств глин. Поэтому при описании изменения пористости пород при литогенезе нами будет уделено внимание не только величине пористости, но и структуре порового пространства.

Как уже говорилось в предыдущей главе, в ходе седиментогенеза формируется осадок с ячеистой микроструктурой, обладающий исключительно высокой пористостью, величина которой тем больше, чем выше дисперсность осадка. В образующемся осадке представлены практически все генетические разновидности пор от межчастичных до межзерновых.

Количественный анализ структуры порового пространства, проведенный с помощью компьютерной обработки РЭМ-изображений микроструктур молодых осадков Черного и Каспийского морей по методике авторов (Соколов, 1988, б; Осипов, Соколов, Румянцева, 1989), показал наличие в них большого количества изометричных межмикроагрегатных крупных микропор размером 10–15 мкм, а также мелких межмикроагрегатных пор со средним эквивалентным диаметром  $d_{\text{экв}} \sim 4.3$  мкм. Суммарная величина этих пор составляет



**Рис. 8.13.** Зависимость открытой пористости песчано-алевролитовых пород от глубины залегания (центральные и северные районы Западно-Сибирского нефтяного бассейна) (Прозорович, 1972).

до 90 % от общей измеренной пористости. Среди других пор распространены межультрамикроагрегатные тонкие микропоры ( $d_{\text{ЭКВ}} \sim 0.48$  мкм) и анизометричные межчастичные ультрамикропоры ( $d_{\text{ЭКВ}} \sim 0.09$  мкм).

Под влиянием вначале физико-химических процессов, а затем возрастающего геостатического давления осадки начинают уплотняться и сокращать свою пористость. К концу раннего этапа диагенеза их пористость в среднем понижается до 60–75%, а на завершающем этапе стадии диагенеза – 35–45% (см. табл. 8.2). Преобладание слабых дальних и ближних коагуляционных контактов в осадках обуславливает высокую подвижность и уплотняемость их структуры.

Уплотнение идет в основном за счет взаимного перемещения микроагрегатов, в результате чего крупные межмикроагрегатные микропоры «распадаются» на более мелкие микропоры. К основанию зоны диагенеза структура порового пространства осадка становится более однородной: сокращается количество крупных (10–100 мкм) межмикроагрегатных микропор, увеличивается содержание мелких (1–10 мкм) межмикроагрегатных и тонких (0.1–1 мкм) межультрамикроагрегатных микропор. С появлением слабой ориентации структурных элементов увеличивается количество микропор анизометричной формы. В общем балансе пор преимущество по-прежнему сохраняется за межмикроагрегатными порами.

С переходом в зону катагенеза процессы преобразования порового пространства сохраняют примерно ту же направленность, что и в конце диагенеза. В подзоне раннего катагенеза, благодаря частично сохраняющимся коагуляционным контактам, подвижность структуры остается высокой. Поэтому с ростом геостатического давления продолжается интенсивное уплотнение и сокращение порового пространства за счет взаимного перемещения структурных элементов и их более плотной упаковки. К низам подзоны раннего катагенеза породы теряют значительный объем своего порового пространства, сокращая его в среднем до 16–25 %.

Структура порового пространства на этом этапе литогенеза заметно изменяется. По данным количественного анализа основной объем порового пространства формируется межмикроагрегатными и межультрамикроагрегатными микропорами, на долю которых приходится около 93% пористости. Среди этих пор преимущественное распространение имеют мелкие межмикроагрегатные ( $d_{\text{экв}} \sim 2.6$  мкм) и тонкие межультрамикроагрегатные ( $d_{\text{экв}} \sim 0.33$  мкм) микропоры. Форма пор анизометричная и щелевидная соответственно. Подчиненное значение имеют крупные межмикроагрегатные микропоры изометричной формы ( $d_{\text{экв}} \sim 11$  мкм) и межчастичные ультрамикропоры щелевидной формы ( $d_{\text{экв}} \sim 0.09$  мкм).

В конце раннего этапа катагенеза механизм уплотнения глин существенно меняется. Это связано с началом цементации пород и формированием в них прочных, хрупко разрушающихся переходных и фазовых контактов. Уплотнение происходит в основном путем накопления напряжений на неоднородностях структуры – крупных порах и микроагрегатах, вызывая их разрушение. Повышенная температура существенно пластифицирует породу, поэтому ее разрушение сохраняет скорее пластический характер, чем хрупкий. Однако увеличение прочности структурных связей обуславливает замедление процесса уплотнения глин. Несмотря на затрудненные условия взаимного перемещения и упаковки структурных элементов, пористость в подзоне среднего катагенеза продолжает снижаться и достигает к нижней границе подзоны порядка 4–12%. При этом структура порового пространства становится более однородной. Из-за высокого геостатического давления и температуры исчезают крупные межмикроагрегатные микропоры, и резко сокращается содержание межчастичных ультрамикропор. Наиболее крупные микропоры «разрушаются» и «дробятся» на достаточно однородных по размеру мелкие межмикроагрегатные микропоры с  $d_{\text{экв}} \sim 2.3$  мкм, содержание которых возрастает до 74 %. Интенсивное уплотнение также является причиной уменьшения размера межультрамикроагрегатных и межчастичных пор. В связи с повышением степени

ориентации структурных элементов, возрастает анизометричность пор, начинают преобладать поры щелевидной формы.

В конце среднего и начале позднего этапов катагенеза на формирование порового пространства и его структуры начинают влиять процессы перекристаллизации вещества пород, приводящие с началом аргиллитизации к взаимному срастанию глинистых частиц и преобразованию микроагрегатов в поликристаллические сростки пластинчатой формы. Укрупнение структурных элементов вновь приводит к образованию концентраторов напряжений, вызывающих локальное нарушение сплошности структуры породы. Разрывы структуры происходят по наиболее ослабленным зонам – границам поликристаллических сростков. Возникающие разрывы дают начало образованию микротрещиноватости аргиллитов.

Сказанное говорит о том, что на границе среднего и позднего этапа катагенеза вновь происходит изменение механизма формирования порового пространства: наряду с продолжающимся процессом замедленного уплотнения, важную роль в формировании пор начинают играть процессы раскристаллизации и перекристаллизации вещества пород.

Совместное действие уплотнения и кристаллизационных процессов приводит к дальнейшему снижению пористости: к моменту завершения катагенеза и начала метагенеза она становится не более 2–4%. Коренное изменение претерпевает структура порового пространства. Практически исчезают межчастичные и межультрамикроагрегатные ультрапоры. Значительно сокращается количество межмикроагрегатных микропор. Вместо них образуются микротрещины, которые вносят основной вклад в объем пустотного пространства; ширина микротрещин не превышает 0.5–0.7 мкм, а длина 3–10 мкм.

На стадии метагенеза механизм преобразования порового пространства становится чисто перекристаллизационным. В породе начинается реструктуризация всего минерального вещества с образованием новых парагенезов аутигенных минералов, преобразованием структуры и прогрессирующим развитием сланцеватости и кливажа. Основным видом пустотности пород, обуславливающим их проницаемость, становится микротрещиноватость, развитие которой имеет свои специфические особенности. Размер микротрещин увеличивается до определенных критических значений, после достижения которого они их рост прекращается, и микротрещины начинают «залечиваться» вновь образующимся аутигенным веществом, чаще всего силикатным или карбонатным по составу.

Исходя из изложенного выше можно внести некоторые уточнения в общую схему формирования порового пространства глин в ходе литогенеза и выделения отдельных стадий этого преобразования. Выделение стадий следует проводить на основе фиксации изменения типа структурных связей в породах с глубиной, а также с учетом развития процессов перекристаллизации и аутигенного минералообразования, которые определяют механизм и темпы преобразования порового пространства. Геостатическое давление, которому многие авторы уделяют наибольшее внимание, эффективно воздействует на глинистые образования только до формирования в них прочных структурных связей. С началом цементации гравитационное уплотнение существенно замедляется, а с переходом пород в подзону позднего катагенеза и особенно в стадию метагенеза перестает играть ведущую роль в уплотнении. Дальнейшее преобразование пористости идет в основном за счет процессов перекристаллизации и нового минералообразования.



Сказанное подтверждается данными лабораторных опытов по уплотнению глинистых осадков под большими давлениями. Так, в опытах В.Д.Ломтадзе (1956) уплотнение кембрийской глины под нагрузкой до 300 МПа позволило довести ее пористость до минимального значения равного 7%, в то время как в природных условиях пористость глинистых пород под такими нагрузками составляет не более 1–2%.

Таким образом, можно выделить несколько стадий в процессе уплотнения и изменения пористости глинистых образований (см. табл. 8.2):

*Первая стадия* – свободного геостатического уплотнения, развивающегося при диагенезе и раннем этапе катагенеза. Для нее характерно преобладание в породах коагуляционных контактов, обеспечивающих, благодаря наличию граничных пленок связанной воды, высокую подвижность структуры и пластический механизм взаимного перемещения структурных элементов при небольших сдвиговых напряжениях. Уплотнение пород по этому механизму идет с прогрессивно замедляющейся скоростью (из-за увеличения количества контактов и постепенного повышения их прочности за счет уменьшения толщины граничных пленок с ростом давления) до значений пористости соответствующих примерно 25–30%.

*Вторая стадия* – затрудненного литогенетического (геостатического) уплотнения, начинается в конце раннего этапа катагенеза и продолжается в течение всего его среднего этапа. Уплотнение глин на этой стадии замедляется в связи с началом цементации и быстрым ростом количества прочных переходных и фазовых контактов. Уплотнение идет за счет локальных реологических подвижек структуры, носящих характер ползучести, в местах концентрации напряжений, какими являются наиболее крупные поры и микроагрегаты. Минимальные значения пористости, соответствующие нижней границе этой стадии, составляют 4–12%.

*Третья стадия* – совместного развития геостатического и рекристаллизационного уплотнения, начинающегося при переходе от среднего к позднему этапу катагенеза и заканчивающегося на границе с метагенезом. Она характеризуется постепенным усилением роли процессов перекристаллизации и аутигенного минералообразования в формировании порового пространства и изменением характера последнего в связи с развитием микротрещиноватости. В результате совместного действия перекристаллизации глинистого вещества и высокого давления пористость пород на этой стадии может уменьшаться до 2–4 %.

*Четвертая стадия* – рекристаллизационного уплотнения глинистого вещества, развивается в метагенезе и связана полностью с внутренними процессами метаморфизации пород. В результате ее развития породы приобретают пористость, не превышающую 1–2 %.

Изложенная выше схема преобразования порового пространства глинистых образований в ходе литогенеза раскрывает общие закономерности развития этого процесса. Она может иметь свои специфические особенности для каждого бассейна в зависимости от состава образующихся осадков, геодинамического режима, термобарических и геохимических условий.

#### **8.3.4. Микроструктура**

С увеличением глубины погружения и повышением плотности осадка происходят изменения его микроструктуры. Основная тенденция – сближение и

уплотнение микроагрегатов, закрытие крупных и сокращение размеров мелких микропор. Преобладающими становятся мелкие межмикроагрегатные микропоры (1–10 мкм). Все это обуславливает трансформацию микроструктур глинистых осадков: ячеистая микроструктура, преобладающая в молодых осадках (см. рис. 7.39 и 7.41), вначале преобразуется в переходную ячеисто-матричную, а затем в матричную микроструктуру.

На рис. 8.14, *a* (фотомонтаж из 16 РЭМ-изображений, полученных при увеличении 4000 раз), показана матричная микроструктура образца морской глины (*m Pg*<sub>2</sub>), отобранной в Тюменской обл. вблизи дер. Першино. Основная особенность этой микроструктуры – наличие сплошной неориентированной глинистой матрицы, в которой находятся беспорядочно расположенные пылеватые и песчаные зерна, не контактирующие между собой.

Глинистая матрица в основном сложена микроагрегатами глинистых частиц (1) длиной 8–15 мкм и толщиной 3–6 мкм, а также более мелкими удлиненными микроагрегатами (2), длина которых может достигать 6 мкм, а толщина – 2 мкм. Микроагрегаты имеют сложное строение (рис. 8.14, *b*) и состоят из ультрамикроагрегатов глинистых частиц (3), контактирующих по типу базис–базис и базис–скол. Ультрамикроагрегаты имеют анизометричную форму и сложены глинистыми частицами, контактирующими базисными плоскостями. Толщина ультрамикроагрегатов изменяется от 0.3 до 0.6 мкм, а длина не превышает 2–3 мкм.

Пылеватые зерна (4) обычно имеют изометричную форму, а их поверхность покрыта глинистыми «рубашками». Размер зерен колеблется от 5 до 15 мкм.

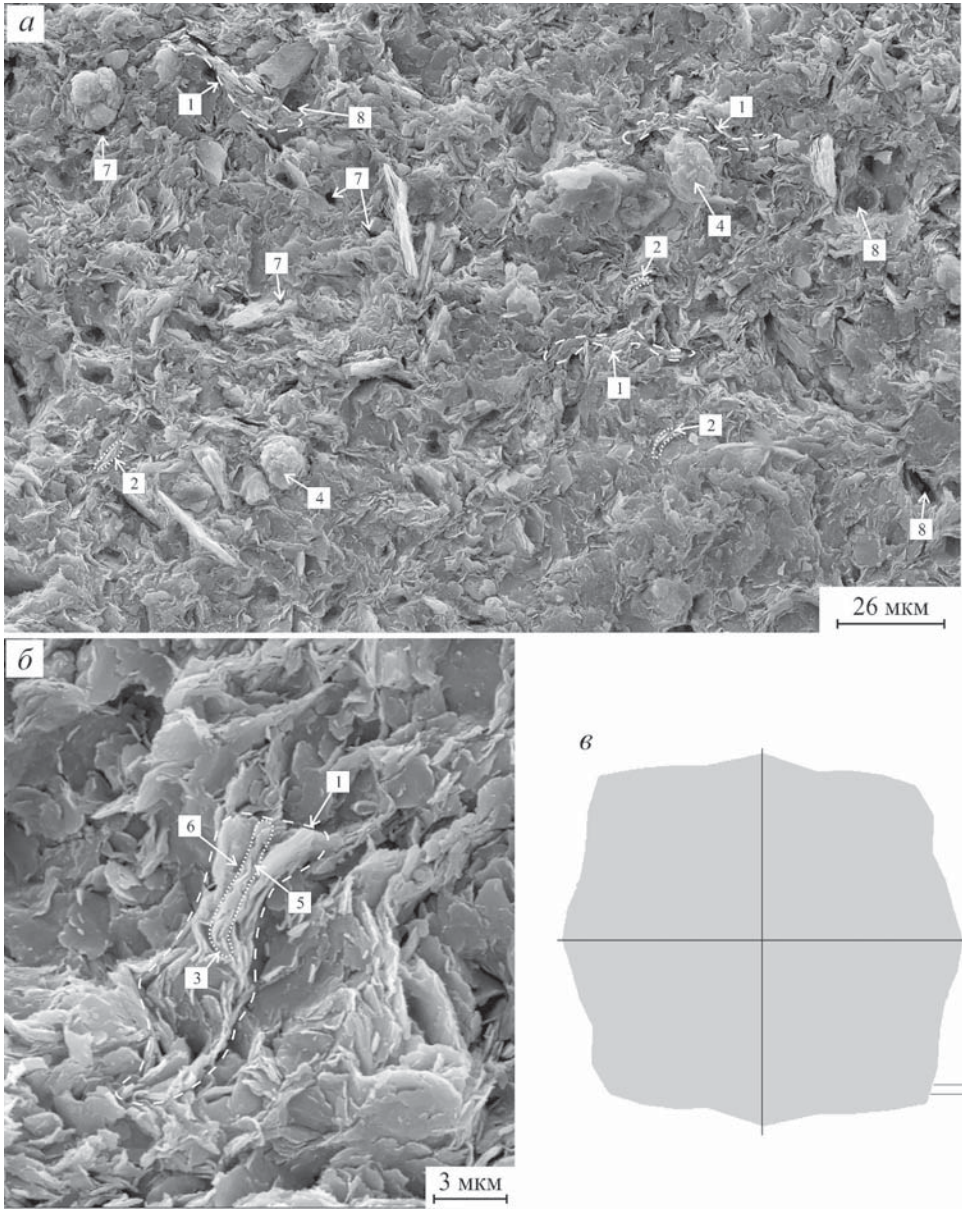
По результатам количественного анализа микроструктуры, выполненного по РЭМ-изображениям (Соколов, Юрковец, Разгулина, 2008), установлено, что поровое пространство глинистых пород с матричной микроструктурой представлено четырьмя категориями пор со средними эквивалентными диаметрами: 0.1, 0.42, 3.0 и 12.3 мкм (рис. 8.15).

Наиболее многочисленны в матричной микроструктуре межчастичные щелевидные ультрамикропоры (D1) с  $d_{\text{экв}} \sim 0.1$  мкм (поры 5, рис. 8.14, *b*). Менее распространены межультрамикроагрегатные тонкие анизометричные микропоры (D2) (поры 6, рис. 8.14, *b*), имеющие средний эквивалентный диаметр  $\sim 0.42$  мкм. Вклад пор этих категорий в общую пористость не превышает 5 и 20.1 % соответственно.

Большая часть порового пространства формируется межмикроагрегатными порами, на долю которых приходится до 76.3 % общей пористости. Среди них преобладают мелкие микропоры изометричной или анизометричной формы (D3) (поры 7, рис. 8.14, *a*). Средний эквивалентный диаметр таких пор составляет  $\sim 3.3$  мкм, а их вклад в общую пористость может достигать 60.3 %. Значительно реже встречаются крупные изометричные межмикроагрегатные микропоры (D4) (поры 8, рис. 8.14, *a*) с  $d_{\text{экв}} \sim 12.7$  мкм. Они составляют до 16 % от общей пористости.

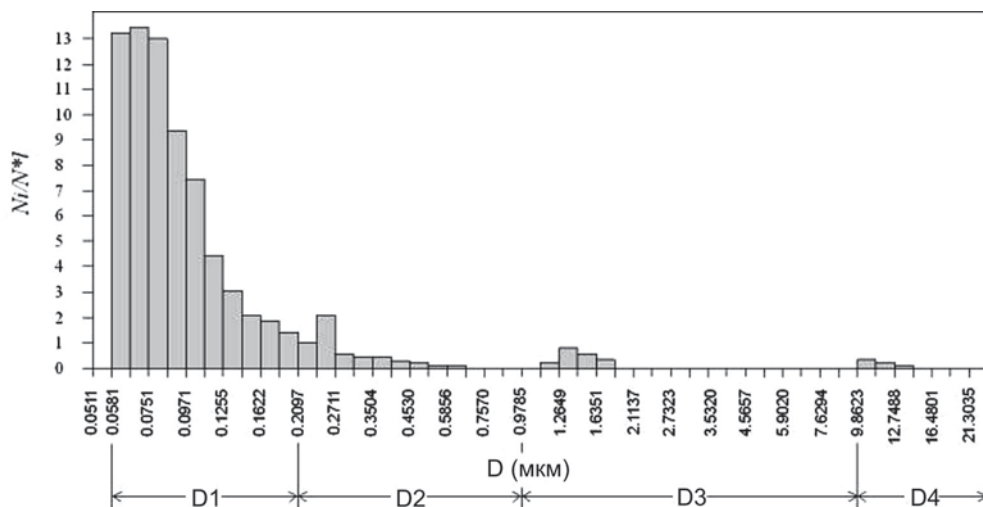
Результаты исследований указывают на изотропный характер ориентации в матричной микроструктуре и отсутствие преимущественного направления ориентации структурных элементов. Об этом свидетельствует кругообразная форма розы ориентации (рис. 8.14, *в*) и малая величина коэффициента анизотропии ( $A_g = 5.9$  %).

По сравнению с результатами количественного анализа ячеистой микроструктуры молодых морских глинистых осадков (см. рис. 7.40) в матричной микроструктуре заметно снижается содержание крупных микропор ( $d_{\text{экв}} > 10$



**Рис. 8.14.** Матричная микроструктура: *а* – фотомонтаж РЭМ – изображений образца морской глины m Pg<sub>2</sub>, Тюменская обл. вблизи дер. Першино; *б* – фрагмент матричной микроструктуры; *в* – роза ориентации структурных элементов,  $A_T = 5.9\%$ .

мкм), но повышается вклад мелких микропор ( $d_{\text{экв}} = 1\text{--}10$  мкм), хотя их средний эквивалентный диаметр становится немного меньше, чем в ячеистой микроструктуре. Вклад в общую пористость тонких межультрамикроагрегатных микропор ( $d_{\text{экв}} = 0.1\text{--}1$  мкм) в матричной микроструктуре возрастает, очевидно, за счет перехода в эту категорию некоторого количества разрушившихся круп-



**Рис. 8.15.** Гистограмма распределения пор по эквивалентным диаметрам для морской глины  $mPg_2$  с матричной микроструктурой (Тюменская обл. вблизи дер. Першино); D1, D2, D3, D4 – различные категории пор (объяснение в тексте).

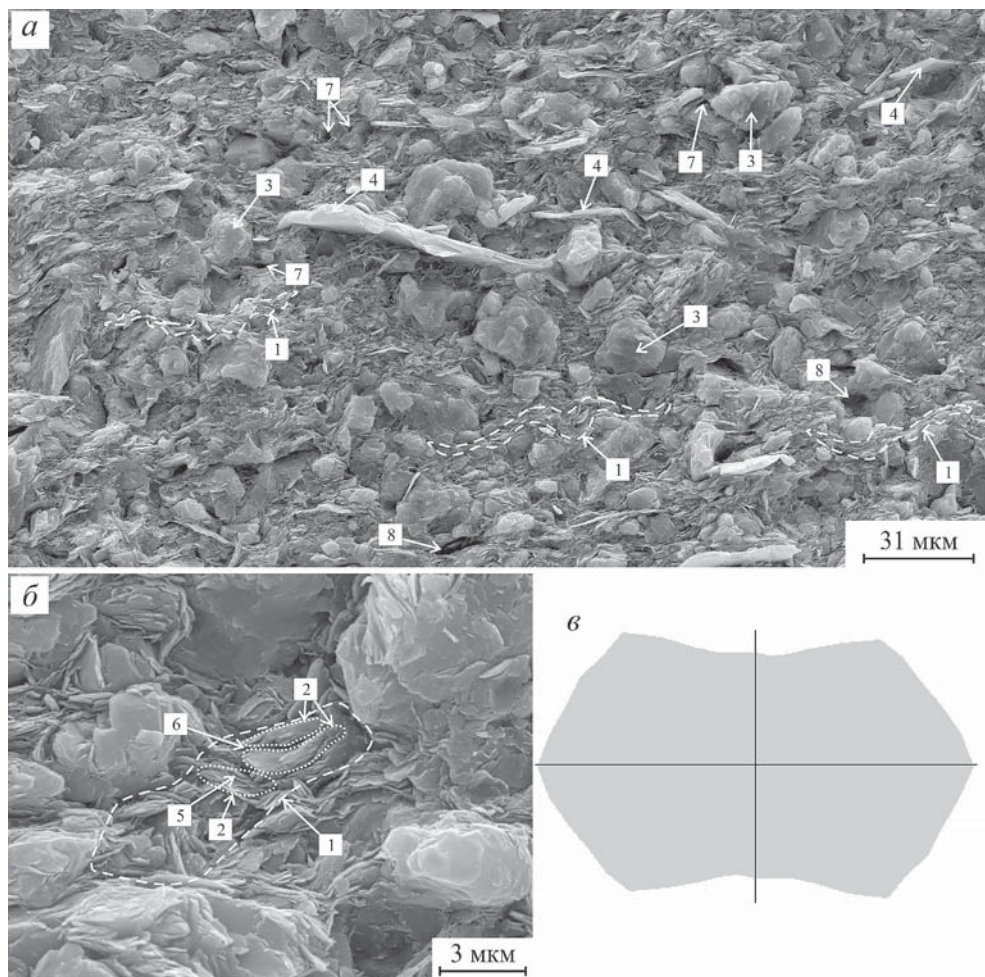
ных микропор. Минимальные изменения испытывают межчастичные ультрамикропоры ( $d_{\text{экв}} < 0.1$  мкм). Как в ячеистой, так и в матричной микроструктурах это наиболее многочисленная категория пор, средний эквивалентный диаметр которых остается равным  $\sim 0.1$  мкм.

На стадии катагенеза в результате повышающегося давления и температуры происходит дальнейшее уплотнение и преобразование микроструктуры глинистой породы. Эти преобразования выражаются в уплотнении и укрупнении ультрамикроагрегатов и микроагрегатов, их постепенном преобразовании вначале в крупные вытянутые микроблоки, а, затем, в поликристаллические сростки толщиной до 10–12 мкм. Происходит увеличение степени ориентации твердых структурных элементов и возрастание анизотропии физических и механических свойств глин. Вследствие интенсивного давления и взаимного срастания глинистых частиц внутри микроблоков и поликристаллических сростков исчезают ультрамикропоры и сокращается количество междультрамикроагрегатных микропор. Количество анизометричных и щелевидных микропор, разделяющих микроблоки и сростки, возрастает.

Под влиянием происходящих изменений идет постепенное преобразование ранее сформированных микроструктур. Глинистым образованиям на стадии катагенеза наиболее свойственны турбулентная и ламинарная микроструктуры. Первая формируется на начальном, а вторая – на более поздних этапах катагенеза.

На рис. 8.16, а (фотомонтаж из 16 РЭМ-изображений, полученных при увеличении 4000 раз) показана *турбулентная микроструктура* образца морской кембрийской глины  $E_1$ , отобранного в районе г. Санкт-Петербурга. Отчетливо видна характерная особенность такой микроструктуры – наличие тонких изогнутых микроагрегатов глинистых частиц и ультрамикроагрегатов полиминерального состава, которые обтекают пылеватые зерна подобно турбулентному потоку.





**Рис. 8.16.** Турбулентная микроструктура: *а* – фотомонтаж РЭМ-изображений образца морской кембрийской глины  $mC_1$ , р-н г. Санкт-Петербурга; *б* – фрагмент турбулентной микроструктуры; *в* – роза ориентации структурных элементов,  $A_T = 44.4\%$ .

Основные твердые структурные элементы турбулентной микроструктуры – анизометричные микроагрегаты (1), ориентированные по напластованию (см. рис. 8.16, *а*). Часто микроагрегаты изгибаются, повторяя форму обтекаемых ими пылеватых зерен, их длина может достигать 60 мкм, а толщина составляет 2–5 мкм. Микроагрегаты имеют сложное строение и состоят из ультрамикроагрегатов (2) пластинчатой и листообразной формы, контактирующих базисными плоскостями и по типу базис–скол под малым углом (рис. 8.16, *б*). Длина ультрамикроагрегатов может достигать 3 мкм, а толщина изменяется от 0.2 до 0.6 мкм. Ультрамикроагрегаты состоят из частиц глинистых минералов, контактирующих базальными плоскостями.

В турбулентной микроструктуре нередко содержатся отдельные включения пылеватых зерен (3) преимущественно изометричной формы (см. рис. 8.16, *а*),



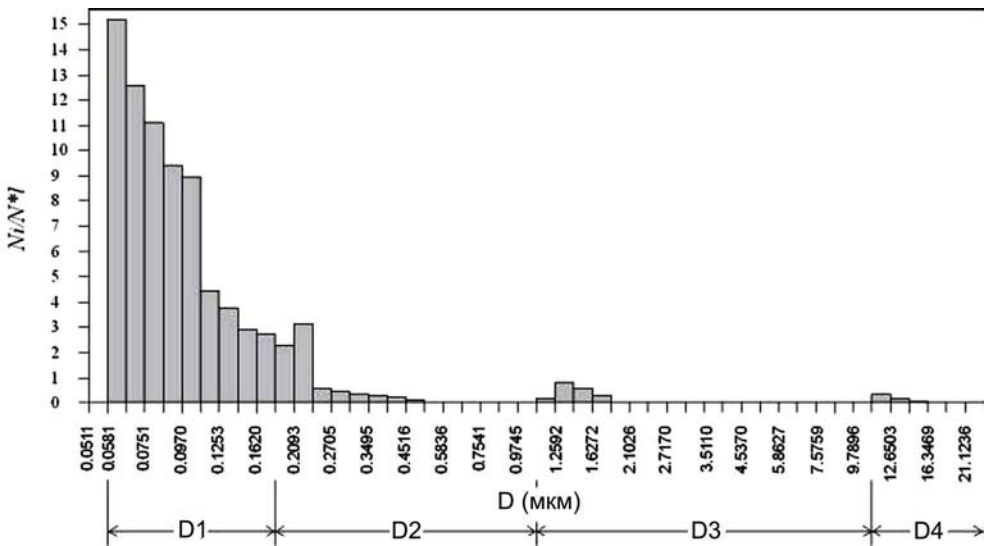
размер которых может изменяться в довольно широких пределах – 5–20 мкм. Поверхность зерен обычно покрыта глинистыми «рубашками». Встречаются также крупные пластинчатые частицы хлорита (4) длиной 20–60 мкм и толщиной до 3–4 мкм; они тоже огибают крупные пылеватые зерна и своим внешним видом подчеркивают турбулентный облик микроструктуры.

В соответствии с данными количественного анализа микроструктуры РЭМ-изображениям, в глинистых породах с турбулентной микроструктурой поровое пространство представлено четырьмя категориями пор со средними эквивалентными диаметрами 0.09, 0.33, 2.6 и 11 мкм (рис. 8.17). Большая часть порового пространства образована мелкими межмикроагрегатными (D3) (поры 7, рис. 8.16, а) и тонкими межультрамикроагрегатными (D2) (поры 6, рис. 8.16, б) микропорами, на долю которых может приходиться до 90,4% от общей пористости (68.2 и 22.2% соответственно).

Мелкие межмикроагрегатные микропоры, как правило, имеют анизометричную вытянутую форму с  $d_{\text{ЭКВ}} \sim 2.6$  мкм, а межультрамикроагрегатные тонкие микропоры (D2) (поры 6, рис. 8.16, б) – щелевидную форму с  $d_{\text{ЭКВ}} \sim 0.33$  мкм.

Крупные межмикроагрегатные и межмикроагрегатно-зернистые микропоры (категория D4) (поры 8, рис. 8.16, а) в глинистых породах с турбулентной микроструктурой встречаются редко, главным образом в местах сочленения глинистых микроагрегатов с пылеватыми зернами. Они имеют изометричную или немного вытянутую форму, а средний эквивалентный диаметр составляет  $\sim 11$  мкм. Вклад крупных межмикроагрегатных микропор в общую пористость не превышает 5%.

Наиболее многочисленны межчастичные ультрамикропоры (D1) щелевидной формы (поры 5 рис. 8.16, б) с  $d_{\text{ЭКВ}} \sim 0.09$  мкм. Однако из-за малого размера



**Рис. 8.17.** Гистограмма распределения пор по эквивалентным диаметрам для морской кембрийской глины mC1 с турбулентной микроструктурой (р-н г. Санкт-Петербурга); D1, D2, D3, D4 – различные категории пор (объяснение в тексте).

их вклад в общую пористость составляет всего 4.6%. Необходимо отметить, что для межчастичных и междультрамикрoагрегатных микропор щелевидной формы эквивалентный диаметр не дает полного представления об их размере. Поэтому более корректно пользоваться значениями площади или указывать максимальную ширину раскрытия таких пор, которая для них не превышает 0.1 и 0.2 мкм соответственно.

Анализ турбулентной микрoструктуры показал, что она относится к категории высокоориентированных с преимущественной ориентацией структурных элементов по напластованию. Это подтверждается также эллипсовидным характером розы ориентации и высоким значением коэффициента анизотропии ( $A_r = 44.4 \%$ ) (рис. 8.16, в).

Отличие турбулентной микрoструктуры от образующейся при диагенезе матричной заключается в возрастании роли мелких и тонких микропор при формировании порового пространства глин. Вклад крупных микропор резко сокращается, а в некоторых образцах эти микропоры практически исчезают. По-прежнему относительно высоким остается количество ультрамикропор. Существенно повышается ориентация структурных элементов, что обуславливает появление в глинах физической, фильтрационной и механической анизотропии.

Отличительная особенность *ламинарной микрoструктуры*, образующейся в процессе литификации глин – высокая степень ориентации структурных элементов в плоскости напластования. Это пример типичной однородной и анизотропной микрoструктуры.

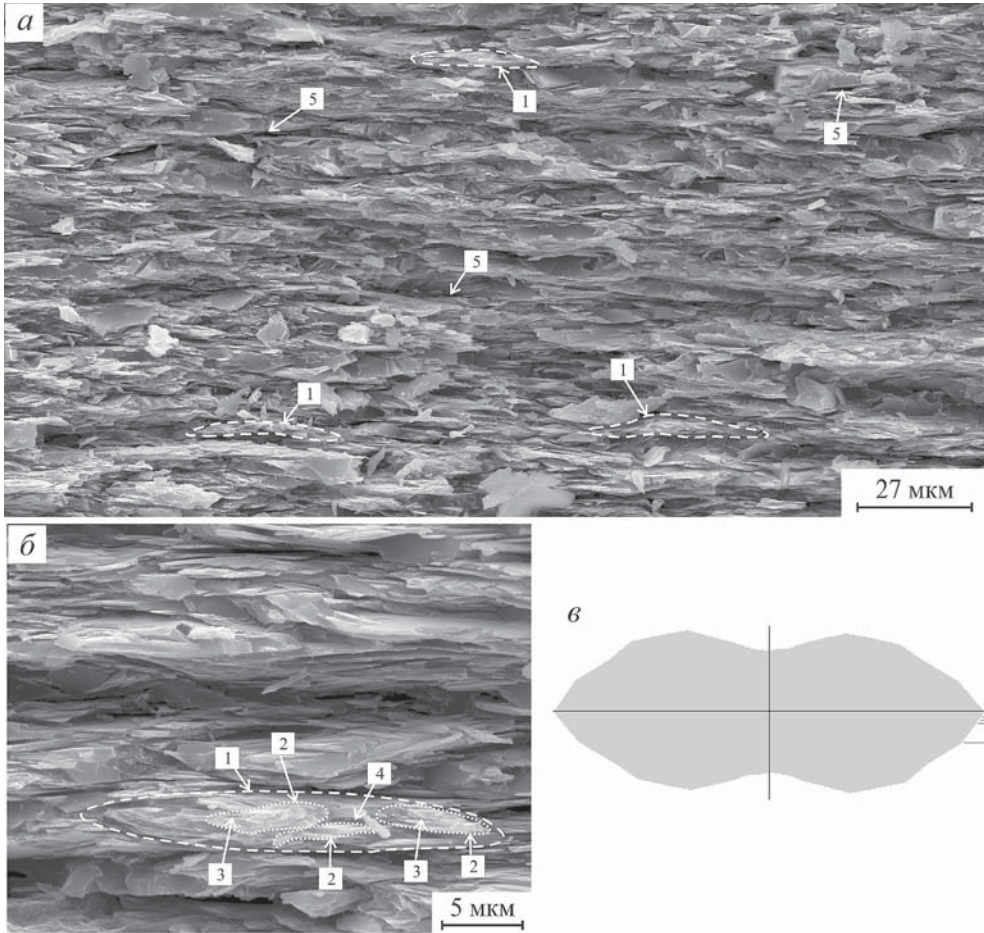
На рис. 8.18, а показана ламинарная микрoструктура аргиллита m Pg<sub>3</sub>, отобранного в районе г. Сочи. Как следует из рисунка, представляющего фотомонтаж из 16 РЭМ-изображений, полученных при увеличении 4000 раз, основные твердые структурные элементы ламинарной микрoструктуры – ориентированные по напластованию анизометричные микрoагрегаты (1). Длина микрoагрегатов изменяется от 7 до 30 мкм, а толщина составляет примерно 2–4 мкм. Микрoагрегаты имеют сложное строение и состоят из листообразных ультрамикрoагрегатов (2) (см. рис. 8.18, б) контактирующих базисными поверхностями. Ультрамикрoагрегаты образованы глинистыми частицами, контактирующими по типу базис – базис, их длина составляет 2–6 мкм, а толщина – 0.3 – 2 мкм.

Помимо микрoагрегатов и ультрамикрoагрегатов в ламинарной микрoструктуре присутствуют поликристаллические сростки микрoагрегатов анизометричной формы, которые также вытянуты по напластованию. Их максимальная толщина может достигать 5 мкм.

Анализ порового пространства глинистых пород с ламинарной микрoструктурой показывает, что в нем можно выделить три категории пор (рис. 8.19) со средними эквивалентными диаметрами: 0.08, 0.23, 2.3 мкм.

Основная часть порового пространства образована мелкими межмикрoагрегатными микропорами (категория D3) с  $d_{\text{экв}} \sim 2.3$  мкм. Они составляют 74.4 % от общей пористости (значение общей пористости для данной породы 9.3 %). Эти микропоры (поры 5, рис. 8.18 а) имеют анизометричную щелевидную форму.

Тонкие междультрамикрoагрегатные микропоры (D2) щелевидной формы (поры 4, рис. 8.17, б) составляют до 23.9 % от общей пористости, а их средний эквивалентный диаметр не превышает 0.23 мкм. Ширина раскрытия таких пор не превышает 0.2 мкм.

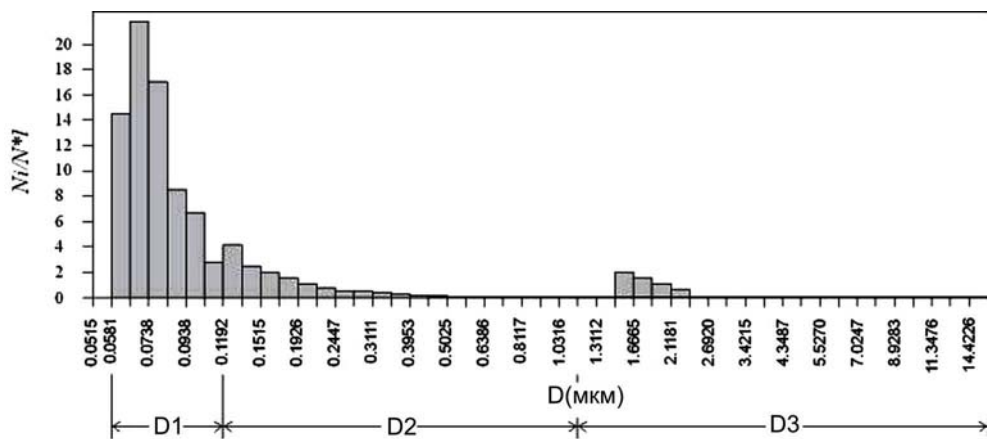


**Рис. 8.18.** Ламинарная микроструктура: *а* – фотомонтаж РЭМ-изображений образца аргиллита  $mPg_3$ , р-н г. Сочи; *б* – фрагмент ламинарной микроструктуры; *в* – роза ориентации структурных элементов,  $A_r = 67.8 \%$ .

Межчастичные ультрамикророзы (D1) щелевидной формы (поры 3, рис. 8.18, *б*) в описываемой породе все еще остаются наиболее многочисленными. Однако из-за малого размера ( $d_{\text{экв}} \leq 0.08$  мкм, а ширина раскрытия  $\sim 0.1$  мкм), они вносят минимальный вклад в общую пористость (не более 1.7%). В некоторых глинистых породах на стадии позднего катагенеза эта категория пор отсутствует.

Ориентационный анализ ламинарной микроструктуры подтверждает, что она относится к микроструктурам с высокой степенью ориентации структурных элементов, о чем свидетельствует сильно вытянутая эллипсовидная форма розы ориентации структурных элементов и высокое значение коэффициента анизотропии  $A_r = 67.8 \%$  (рис. 8.18, *в*).

Ламинарная микроструктура отличается от турбулентной более высокой степенью однородности и меньшим размером пор (при одновременном сни-



**Рис. 8.19.** Гистограмма распределения пор по эквивалентным диаметрам для аргиллита  $mPg_3$  с ламинарной микроструктурой (р-н г. Сочи); D1, D2, D3 – различные категории пор (объяснение в тексте).

жении общей пористости). При этом в глинистых породах с ламинарной микроструктурой, сформировавшейся на стадии позднего катагенеза, наблюдается исчезновение крупных межмикроагрегатных микропор ( $d_{\text{ЭКВ}} = 10\text{--}100$  мкм) и резкое снижение (или исчезновение) межчастичных ультрамикропор ( $d_{\text{ЭКВ}} < 0.1$  мкм). Первые, в результате высоких геостатических давлений, уменьшаются в размерах и трансформируются в мелкие межмикроагрегатные микропоры ( $d_{\text{ЭКВ}} \sim 2.3$  мкм). Вторые, межчастичные ультрамикропоры, частично смыкаются под действием высокого геостатического давления и температуры. В результате этих процессов происходит «срастание» тонких глинистых частиц и ультрамикроагрегатов.

Таким образом, еще одна важная отличительная черта ламинарной микроструктуры от турбулентной – укрупнение ультрамикроагрегатов и микроагрегатов и повышение степени их ориентации.

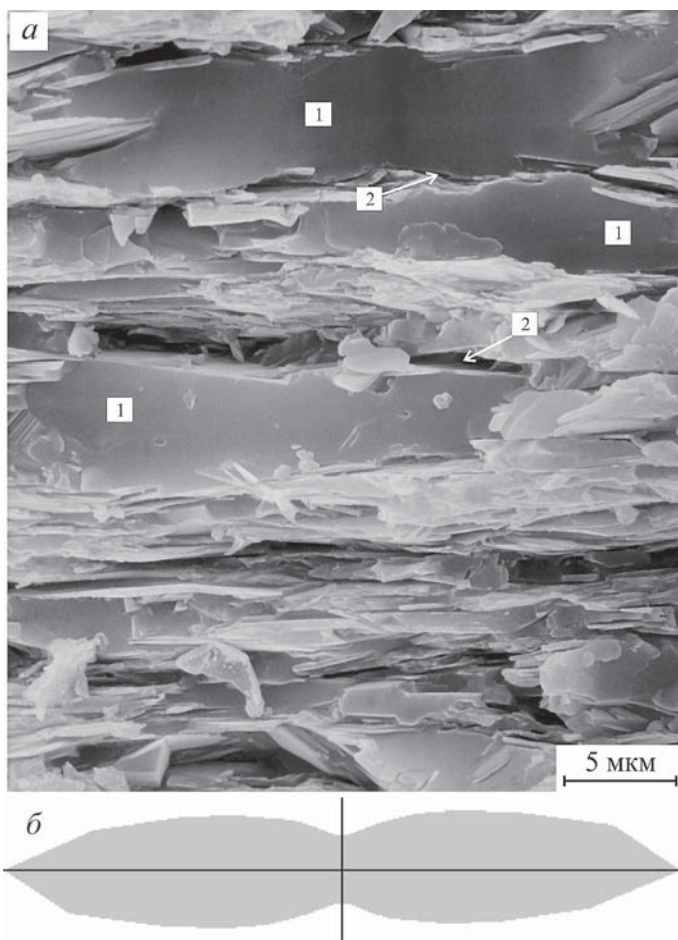
Помимо описанных выше турбулентной и ламинарной микроструктур в ходе непрерывного процесса катагенеза могут образовываться переходные микроструктуры, такие, как *матрично-турбулентная* и *турбулентно-ламинарная*, обладающие промежуточными характеристиками.

Уплотнение пород к началу метагенеза в основном заканчивается. Их дальнейшее преобразование идет главным образом за счет физико-химических процессов, таких, как растворение и регенерация, под влиянием которых происходит перекристаллизация основной массы породы с образованием поликристаллических сростков пластинчатых микро- и макрокристаллов вместо листообразных. В результате аргиллиты и алевролиты превращаются в глинистые, аспидные и филлитоподобные сланцы.

Усиливается гидрослюдизация аутигенных и обломочных глинистых минералов с образованием высокотемпературных политипов гидрослюды. Среди глинистых минералов широко развита ассоциация, представленная диоктаэдрической гидрослюдой  $2M_1$ , серицитом, хлоритом, иногда дикцитом и пирофиллитом.



Перекристаллизация в условиях высокого гравитационного и стрессового напряжений приводит к глубоким структурным изменениям глинистых пород. Развитие перекристаллизации идет в соответствии с правилом Освальда – тенденция минералов к снижению поверхностной энергии благодаря росту более крупных частиц за счет растворения более мелких. Таким образом, в процессе перекристаллизации происходит увеличение средних размеров кристаллов и повышение их однородности по размеру. Кроме того, появляется сланцеватость, ориентированная, как правило, под некоторым углом к напластованию, и кливаж течения – параллельная ориентировка пластинчатых микрорекристаллов. В итоге морфометрические особенности исходного осадка полностью нивелируются, и многие метаморфизованные глинистые породы (глинистые сланцы) приобретают *бластовую микроструктуру*, сложенную хорошо ориентированными по напластованию микрослоями и пластинчатыми микрорекристаллами (1) толщиной до 3–5 мкм (рис. 8.20, а). Породы име-



**Рис. 8.20.** Бластовая микроструктура образца глинистого сланца  $mJ_1$ , р-н г. Сочи (а); роза ориентации структурных элементов,  $A_r = 89.0\%$  (б).



ют наибольшую степень ориентации структурных элементов, достигающую иногда 90% (рис. 8.20, б). Для них характерны низкая пористость (1–2%), отсутствие межультрамикроагрегатных и межчастичных ультрамикропор. Поровое пространство в основном сложено мелкими межкристаллическими микропорами-микротрещинами щелевидной формы (2) с шириной раскрытия не более 0.5–0.7 мкм.

Повышение раскристаллизации минерального вещества в породах на стадии метабазиса приводит к увеличению количества кристаллизационных контактов и уменьшению имевшихся ранее контактов цементационного типа. Одновременно возрастает неоднородность структурных связей, обусловленная сланцеватостью пород и развитием кливажа.

### **8.3.5. Контакты**

Литогенетическое преобразование структур в ходе литогенеза проявляется не только в изменении их морфологических и геометрических параметров. Исключительно важными являются модификация взаимодействий между структурными элементами и повышение структурной прочности глин. Рост прочности структурных связей обуславливается несколькими причинами. Прежде всего, это связано с увеличением количества и площади контактов между структурными элементами в ходе уплотнения пород. Еще большее значение имеет изменение характера и энергии сил, действующих на контактах (Осипов, 1984; Осипов, Соколов, Еремеев, 2001).

Пространственные микроструктуры свежееотложившихся осадков формируются за счет коагуляционных контактов. В зависимости от минерального состава, дисперсности, гетерогенности, физико-химических условий в осадках могут образовываться как дальние, так и ближние коагуляционные контакты. Ближние коагуляционные контакты часто возникают между глинистыми частицами при их агрегации в водной среде, а также при коагуляции глинистого осадка в соленых бассейнах. Дальние коагуляционные контакты наиболее характерны при взаимодействии агрегатов и формировании структурированного осадка в слабосоленых и пресных бассейнах. В гетерогенных системах преобладает процесс фиксации глинистых частиц на поверхности песчаных и пылеватых зерен за счет дальних коагуляционных контактов. На коагуляционных контактах сохраняются достаточно толстые гидратные пленки, стабилизирующее действие которых противостоит молекулярным силам притяжения. В целом молодые осадки обладают типично коагуляционной структурой со всеми характерными для нее особенностями: высокой пористостью и влагосодержанием (как правило, выше предела текучести), ярко выраженной тиксотропией, невысокой прочностью и т.д.

Уже на стадии раннего диагенеза в толще осадков начинается процесс постепенной трансформации дальних коагуляционных контактов в ближние. Развитие этого процесса на начальном этапе идет в основном под влиянием биохимических и физико-химических факторов, лежащих в основе явления старения коллоидов. В дальнейшем, наряду с физико-химическим уплотнением, постепенно возрастает роль гравитационного фактора. Физико-химическое и гравитационное уплотнение глинистых осадков приводит к возрастанию эффективных напряжений на контактах и преодолению энергетического барьера

с переходом взаимодействия частиц из дальнего потенциального минимума в ближний. В результате, на глубине нижней границы раннего диагенеза (8–15 м) преобладающими в осадке становятся ближние коагуляционные контакты (см. табл. 8.2). Это сопровождается постепенной потерей осадком тиксотропных и появлением у него пластических свойств. Деформирование осадка приобретает вязкопластический характер, одновременно возрастает его плотность и прочность, изменяются реологические и другие свойства. Переход осадка в пластичное состояние часто используется в качестве критерия для обоснования границы перехода осадка в породу (Бевзюк, 1973).

Дальнейшее погружение глины и повышение эффективного напряжения приводит вначале к постепенному уменьшению толщины гидратной пленки в зоне контактов частиц, а затем к ее прорыву и образованию на ограниченной площадке более прочного переходного контакта (Осипов, 1979; Осипов, Соколов, 1985б). Поэтому при переходе в подзону раннего катагенеза (80–300 м) глины приобретают структуры смешанного типа, т.е. образованные ближними коагуляционными и переходными контактами (см. табл. 8.2). Появление переходных контактов в глине сопровождается значительным повышением ее прочности, появлением упруго-вязких свойств и потерей пластичности. Наряду с этим благодаря обратимости переходных контактов породы с контактами смешанного типа обладают максимальной набухаемостью и способностью трансформироваться в текуче-пластичные системы при увлажнении и снятии нагрузки.

При дальнейшем повышении давления и температуры на глубинах, соответствующих примерно границе перехода от раннего к среднему этапу катагенеза (2100–3600 м), происходит постепенное образование наиболее прочных фазовых контактов и замещение ими переходных контактов. Формирование фазовых контактов идет за счет связей ионно-электростатической природы, одновременно развиваются процессы цементации и образования контактов химической (цементационной) природы.

При приближении к границе среднего и позднего катагенеза (2600–5000 м) глина становится сцементированной породой, т.е. типично твердым телом, упруго деформирующимся при приложении внешних нагрузок и хрупко разрушающимся при достижении предельной прочности. В отличие от переходных фазовые контакты практически не гидратируются, что обуславливает водостойкость и полную потерю способности к набуханию пород с этими контактами.

Повышение давления и температуры при переходе в стадию метагенеза возрастает роль процессов кристаллизации цементирующего вещества глин и увеличения количества кристаллизационных контактов. Одновременно с появлением сланцеватости и развитием кливажа растет анизотропия свойств глинистых пород.

#### **8.4. Изменения физико-механических свойств глин при литогенезе**

Физико-механические свойства глинистых пород зависят от их состава (дисперсности, состава минералов, органического вещества и поровых вод), состояния (плотности, влажности), структурных особенностей, термобарических и тектонических условий (напряженное состояние и температура), в которых они находятся. Все перечисленные факторы определяются условиями

формирования глинистого осадка и всеми последующими процессами, которые развиваются в глинистых образованиях в ходе литогенеза. Поэтому деформационные и прочностные свойства глин закономерно изменяются в ходе геологической истории, причем характер этих изменений определяется особенностями процессов литогенеза. Сказанное можно рассмотреть на примере простейших показателей – компрессионной сжимаемости и прочности на одноосное раздавливание и сдвиг.

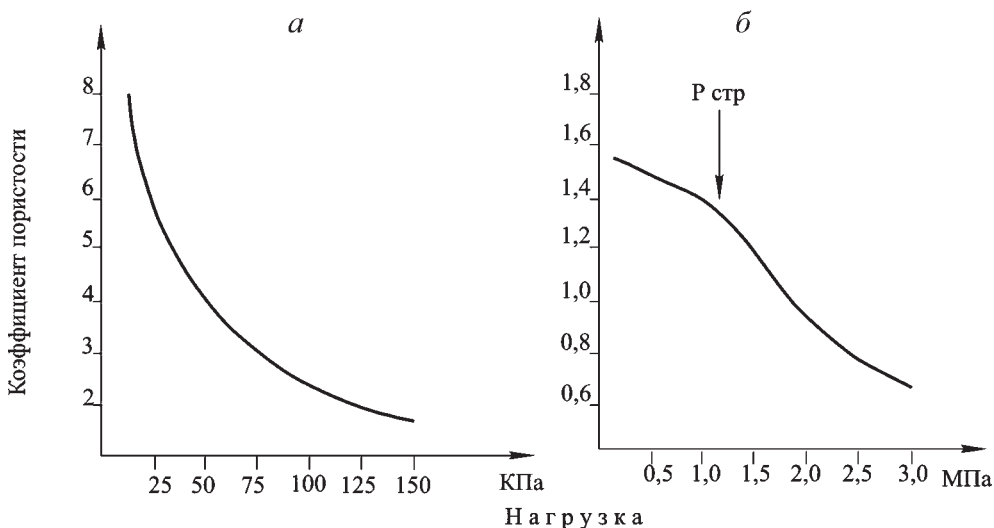
#### **8.4.1. Компрессионная сжимаемость**

В литературе имеется достаточно много данных по изучению компрессионной сжимаемости глинистых образований из зоны диагенеза, а также искусственно полученных глинистых паст и осадков (Мухин, 1963; Горькова, 1966; Рабаев, 1969; Зиангиров, 1979; Осипов, 1979). Все они свидетельствуют о том, что величина и характер кривой сжимаемости таких отложений определяются особенностями поведения коагуляционных контактов. График компрессионного сжатия илов в дренированных условиях, отобранных из подзоны раннего диагенеза имеет вид круто наклоненной кривой, постепенно выполаживающейся по мере роста нагрузки (рис. 8.21, а).

Затухание сжимаемости связано с увеличением количества контактов и постепенным преобразованием дальних коагуляционных контактов в ближние с повышением плотности осадка. Величина коэффициента компрессионной сжимаемости при начальных нагрузках уплотнения составляет 30–40 МПа<sup>-1</sup>, а при конечной нагрузке (0.15 МПа) он снижается до 1–5 МПа<sup>-1</sup>. Важно отметить, что на деформационном графике отсутствует перегиб, свидетельствующий о наличии структурной прочности.

Сжимаемость пластичных глинистых осадков из подзоны позднего диагенеза (рис. 8.21, б) заметно снижается по сравнению с илами вышележащей подзоны, что связано с преобладанием в них ближних коагуляционных контактов. Характерной особенностью деформационной кривой их сжимаемости является наличие на ней точки перегиба ( $P_{стр}$ ), отвечающей структурной прочности осадка. Величина структурной прочности при нормальном цикле субаквального литогенеза отвечает геостатической нагрузке, под которой находится осадок. В геотехнике такие глины принято считать «нормально уплотненными». При компрессионном сжатии образца начальный участок кривой сжимаемости отвечает повторному сжатию по ветви разгрузки и имеет относительно небольшой наклон. После перехода нагрузки, соответствующей точке  $P_{стр}$ , наклон кривой сжатия несколько возрастает. При  $P > P_{стр}$  образец показывает сжимаемость осадка, которую следует ожидать при дальнейшем наращивании геостатического уплотнения.

В зависимости от веса сооружения, заглубления фундамента и мощности активной зоны сжимаемость пластичных глинистых образований из подзоны позднего диагенеза следует характеризовать по первому ( $P < P_{стр}$ ) или второму ( $P > P_{стр}$ ) участку кривой сжимаемости. Значения коэффициента компрессионной сжимаемости для второго участка кривой изменяются обычно от 1 до 0.1 МПа<sup>-1</sup>, в то время как для начального участка кривой (до точки структурной прочности) он в 2–3 раза ниже. Величина структурной прочности при этом может составлять сотые и десятые доли МПа.



**Рис. 8.21.** График компрессионной сжимаемости глинистых осадков из подзон раннего (а) и позднего (б) диагенеза.

Изучение сжимаемости пород зоны катагенеза сильно затруднено из-за необходимости применения специальных установок, позволяющих передавать нормальные нагрузки на образец величиной до 120–200 МПа. Наиболее достоверные данные о сжимаемости получаются при проведении испытаний образцов в условиях всестороннего сжатия под нагрузками, превышающими геостатические. Проведение таких испытаний требуется создавать не только высокое давление, но и регулировать их температурный режим. Поэтому известные в литературе подобные опыты следует считать уникальными. По этой причине информация о сжимаемости глин зоны катагенеза весьма ограничена. Имеющиеся литературные данные получены под нагрузками меньше геостатических и, таким образом, характеризуют сжимаемость пород на ветви разгрузки. Получаемые при этом значения коэффициентов компрессионной сжимаемости часто оказываются завышенными, так как при разгрузке сильно литифицированных глинистых образований (аргиллитов, алевролитов, цементированных аргиллитоподобных глин) может возрастать их микротрещиноватость, которая обуславливает их повышенную сжимаемость при повторном сжатии по ветви разгрузки.

Наиболее интересные исследования по изучению сжимаемости осадочных пород под большими давлениями в условиях трехосного сжатия были проведены М.П. Воларовичем (1962), В.М. Добрыниным (1970), Г.М. Авчаном и др. (1979). Работы выполнялись с учетом изменения пластового давления и температуры. Полученные ими данные дают представление не только о сжимаемости глин в зоне катагенеза, но и позволяют оценить связанные с этим изменения физических свойств (электрическое сопротивление, скорости упругих волн), решить ряд практических задач по подсчетам запасов углеводородов, оценке экранирующих свойств глинистых покрышек и т.д.

### 8.4.2. Прочность на одноосное сжатие

Прочность на одноосное сжатие определяется путем раздавливания под постепенно нарастающей нагрузкой цилиндрического образца породы высотой, в 1.5–2.0 раза превосходящей его диаметр. Зная нагрузку разрушения образца ( $P$ ) и площадь его сечения ( $S$ ), можно получить прочность породы на одноосное сжатие ( $\sigma_c$ ):

$$\sigma_c = P/S. \quad (8.16)$$

Помимо оценки прочности, по деформационному графику одноосного сжатия проводится определение модуля общей ( $E_o$ ) и упругой ( $E_y$ ) деформации. Для этого находится относительная упругая и общая деформация образца при его испытании в режиме нагрузка–разгрузка. Зная величину относительной упругой ( $\epsilon_y$ ) и общей ( $\epsilon_o$ ) деформации и соответствующие им напряжения ( $\sigma$ ), можно определить модуль упругой и общей деформации:

$$E_y = \sigma/\epsilon_y, \quad (8.17)$$

$$E_o = \sigma/\epsilon_o. \quad (8.18)$$

Прочность на одноосное сжатие, благодаря простоте своего определения, часто применяется для классификации глинистых пород по прочности и оценки степени их литификации. Значительный интерес при этом представляет не только значение прочности, но и деформационное поведение образца в процессе сжатия. Последнее обстоятельство часто недооценивается, результаты испытаний на одноосное сжатие даются без анализа характера деформирования образца. Между тем опыт показывает, что если значение прочности глинистых пород зависит от типа контактов и их количества на единицу площади сечения разрушения породы, то деформационное поведение определяется в основном типом контактов. Поэтому анализ деформационных графиков при одноосном сжатии позволяет делать достаточно определенные суждения о преобладающем типе контактов в породе.

Одноосное сжатие осадков из подзоны раннего диагенеза обычно не проводится из-за скрытотекучего характера их деформирования, обусловленного высокой пористостью образца и присутствием чрезвычайно слабых дальних коагуляционных контактов. При приложении к таким осадкам даже незначительных нагрузок ( $10\text{--}10^2$  Па) они теряют прочность и начинают «течь».

Глины из подзоны позднего диагенеза при испытании на одноосное сжатие ведут себя как типичные пластичные системы с ближними коагуляционными контактами: линейный участок на кривой деформирования таких глин, как правило, выражен слабо (рис. 8.22, кривая 1). Уже при небольших нагрузках деформирование переходит в нелинейную стадию наподобие вязкого течения, переходящего постепенно в пластическое течение, при котором образец непрерывно деформируется при постоянной вертикальной нагрузке, сохраняя при этом свою прочность и сплошность. У большинства пластичных глин (с пористостью 40–50 %) деформирование без образования видимых трещин может идти до относительных деформаций, равных 10–15% и более, а у высокопластичных глин оно продолжается до полной потери исходной формы образца и образования «бочки». Определяемая величина прочности составляет в зависимости от степени диагенетического уплотнения образца 0.03–0.5 МПа.



При этом модуль общей деформации может варьировать в пределах 0.1–10 МПа. При одной и той же пористости и влажности более прочными оказываются глины, имеющие более высокую дисперсность.

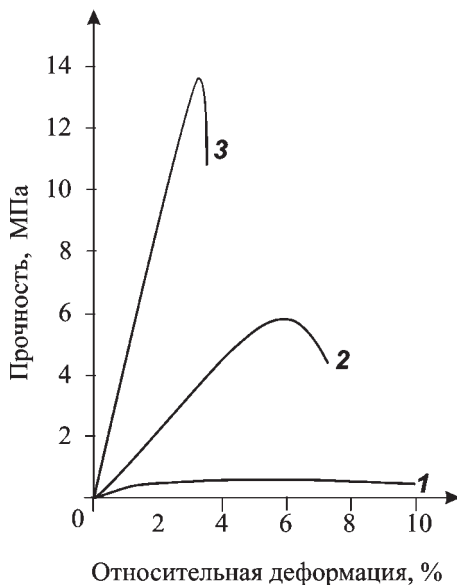
Низкая прочность и пластический характер деформирования осадков из нижней подзоны диагенеза обуславливается преобладанием у них ближних коагуляционных контактов. Относительное перемещение структурных элементов на таких контактах идет по граничным пленкам связанной воды, обладающим некоторой структурной прочностью и повышенной вязкостью по сравнению со свободной водой. Благодаря способности ближних коагуляционных контактов мгновенно восстанавливаться, при разрушении в ходе деформирования глинистого осадка их количество в зоне сдвига остается неизменным, поскольку каждая глинистая частица, теряющая контакт в процессе смещения, тут же восстанавливает его с другой ближайшей частицей.

Особенностью деформирования пластичных глин из подзоны нижнего диагенеза при их испытании в режиме нагрузка–разгрузка является то, что быстрое снятие нагрузки сопровождается мгновенной обратимой деформацией ( $\epsilon_y'$ ), после чего в течение нескольких минут идет медленное увеличение высоты образца за счет замедленной упругости ( $\epsilon_y''$ ) (см. рис. 6.12). Большая же часть деформации относится к необратимой остаточной, относительная доля которой возрастает по мере увеличения числа циклов и величины нагрузки при сжатии образца.

Прочность на одноосное сжатие глинистых пород подзоны раннего катагенеза существенно возрастает (рис. 8.22, кривая 2). Значения прочности изменяются от 0.6 МПа в верхней части подзоны до 4.0 МПа в ее основании. Это объясняется увеличением количества коагуляционных контактов с повышением плотности породы и появлением более прочных переходных контактов.

На деформационных графиках таких пород выделяется прямолинейный участок, свидетельствующий об упругом деформировании, (см. рис. 6.18, *a*), который начинает выполаживаться при нагрузках, составляющих от 30 до 60% от разрушающих. Это свидетельствует о начале вязкого течения, которое завершается при относительной деформации 3–7% полухрупким разрушением образца. Максимальное значение модуля общей деформации составляет  $10^2$  МПа.

При испытании под малыми нагрузками в режиме нагрузки–разгрузки пород из подзоны раннего катагенеза на деформационном графике отмечается



**Рис. 8.22.** Зависимость прочности и характера деформирования глинистых пород при одноосном сжатии от степени литификации: 1 – пластичные глины из подзоны позднего диагенеза, 2 – глинистые породы из подзоны раннего катагенеза, 3 – глинистые породы из подзон среднего и позднего катагенеза.

заметная упругость, характерная для твердых тел (см. рис. 6.18, б). При увеличении напряжений возрастает роль остаточных деформаций, связанных с необратимым (пластическим) деформированием. По графику разгрузки можно оценить модуль упругой деформации, максимальное значение которого достигает  $3 \cdot 10^2$  МПа.

Породы средней подзоны катагенеза при испытании на одноосное сжатие ведут себя подобно упругим твердым телам (рис. 8.22, кривая 3). Это связано с их цементацией и полным исчезновением коагуляционных контактов. Преобладающими становятся переходные и фазовые (цементационные) контакты. Деформация почти во всем диапазоне нагрузок носит упругий характер. Только вблизи предела прочности отмечается небольшой нелинейный участок, который переходит в хрупкое разрушение. Относительная деформация разрушения составляет 2–5%.

В зависимости от состава прочность пород на одноосное сжатие изменяется от 3–4 до 12–15 МПа, модуль общей деформации составляет  $10^2$ – $3 \cdot 10^2$  МПа, а модуль упругости  $5 \cdot 10^2$ – $8 \cdot 10^2$  МПа.

Изменение структурных связей находит отражение в характере деформирования этих пород в режиме нагрузка–разгрузка. На графике (см. рис. 6.25, б) видно явное преобладание обратимых деформаций сравнительно с необратимыми остаточными деформациями.

Аргиллиты и алевролиты из подзоны позднего катагенеза обладают максимальной прочностью и отчетливо выраженными упругими свойствами. Их прочность на одноосное сжатие доходит до 50–60 МПа, модуль упругости  $10^3$  МПа, модуль общей деформации незначительно отличается от модуля упругости и достигает  $8 \cdot 10^2$  МПа. Деформирование аргиллитов и алевролитов во всем диапазоне напряжений вплоть до разрушения носит практически линейный характер. Относительная деформация разрушения составляет 1–3%. На графике нагрузка–разгрузка почти вся деформация имеет обратимый характер. Небольшую остаточную деформацию, видимо, следует относить за счет закрытия микротрещин.

### **8.4.3. Прочность на сдвиг**

Прочность на сдвиг характеризуется предельной величиной сдвигающего (тангенциального) напряжения, приводящего к перемещению одной части породы относительно другой. В зависимости от степени литификации характер деформирования и величина прочности на сдвиг глинистых образований варьируют в широких пределах.

Наиболее сложным образом при сдвиге ведут себя нелитифицированные глинистые осадки (илы) из подзоны раннего диагенеза. При испытании илов под нормальными нагрузками важна схема испытаний, т.е. условия консолидации и дренирования образца при сдвиге. При испытаниях по схеме консолидированного недренированного сдвига даже при небольших сдвиговых деформациях илы разжижаются и теряют прочность из-за увеличения порового давления. При испытании в консолидированных дренированных условиях они интенсивно уплотняются при приложении нормальной нагрузки. При этом происходит их существенная структурная перестройка как в зоне сдвига, так и в объеме образца в целом, что обуславливает отчетливо выраженную нели-

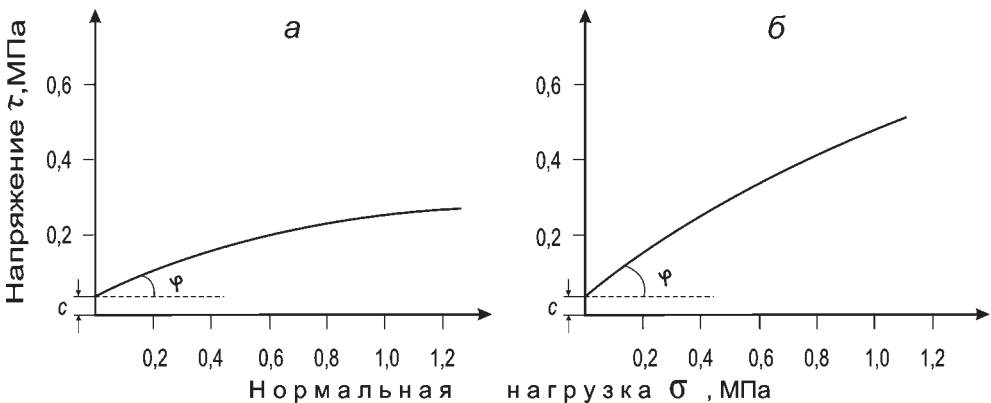
нейность предельно огибающей кривой сдвига. Все это приводит к тому, что поведение илов при сдвиге отличается от поведения кулоновских тел и характеризуется низкими значениями сдвиговых параметров: угол внутреннего трения обычно не превышает  $7^\circ$ , а структурное сцепление – 0.01 МПа.

При испытании пластичных глин из подзоны позднего диагенеза по схеме недренированного консолидированного сдвига зависимость  $\tau = f(\sigma)$  также нелинейна (рис. 8.23, а). Величина структурного сцепления зависит от плотности и влажности осадка и изменяется в пределах от 0.01 до 0.05 МПа. Значение угла внутреннего трения при небольших нормальных нагрузках составляет  $12\text{--}18^\circ$ , а при переходе к большим нагрузкам снижается до  $5\text{--}10^\circ$ . Это явление объясняется особенностями поведения коагуляционных контактов при сдвиге, обусловленными структурной перестройкой осадков в зоне сдвига и ростом порового давления при недренированном сдвиге.

При испытании пластичных глин по схеме консолидированного дренированного сдвига кривая сдвига менее выпуклая и приближается к прямолинейной (рис. 8.23, б), поскольку при таких испытаниях исключается влияние порового давления. Это приводит к возрастанию  $\varphi$ , величина которого достигает значений  $20\text{--}22^\circ$ .

Следует отметить, что в глинистых осадках, обладающих высокой сжимаемостью, при испытаниях на сдвиг изменяется не только  $\varphi$ , но и величина структурного сцепления. Последнее связано с увеличением количества коагуляционных контактов с ростом нормального давления. Этот факт вместе с нелинейностью зависимости  $\tau = f(\sigma)$  дает основание говорить о неприменимости теории Кулона–Моора для описания поведения глинистых образований с коагуляционными контактами.

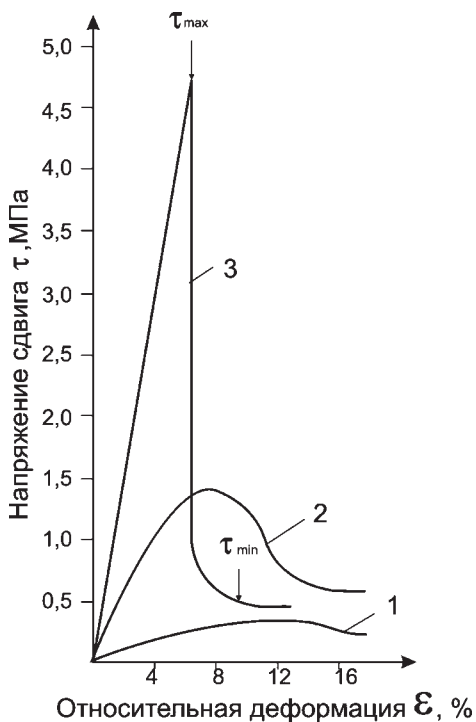
Поведение при сдвиге пород зоны катагенеза по мере снижения у них количества коагуляционных контактов все больше приближается к сдвигу твердых тел. Характерным становится прямолинейный вид зависимости  $\tau = f(\sigma)$  для обеих схем испытаний. Это объясняется тем, что из-за низкой сжимаемости



**Рис. 8.23.** Общий вид кривых сдвига  $\tau = f(\sigma)$  для пластичных глин из подзоны позднего диагенеза: а – консолидированный недренированный сдвиг; б – консолидированный дренированный сдвиг.

не происходит заметного изменения количества контактов при сдвиге. Кроме того, существенно снижается влияние порового давления и структурной перестройки глины в зоне сдвига. Поэтому глинистые породы из различных подзон катагенеза различаются только значениями  $\phi$  и  $c$ , которые определяются в основном минеральным составом и степенью литификации пород. Так, величина структурного сцепления возрастает от 0.03–0.1 МПа в подзоне раннего катагенеза до 0.12–0.6 МПа в подзоне среднего катагенеза и 0.12–0.8 МПа в подзоне позднего катагенеза. Значения угла внутреннего трения в этих подзонах соответственно составляют 14–26°, 20–36° и 22–38° (см. табл. 8.2).

Значительный интерес представляет изучение особенностей деформирования различных глин при сдвиге в одинаковых условиях. Характер деформирования глин при сдвиге особенно хорошо прослеживается при кольцевом срезе. Получаемые при этих испытаниях данные свидетельствуют о том, что общий вид кривых  $\tau = f(\sigma)$  во многом сходен с кривыми деформации при одноосном сжатии. Отличие заключается в том, что на кривых сдвига фиксируется не только *максимальная (пиковая) прочность ненарушенной структуры* ( $\tau_{max}$ ), но и так называемая *остаточная прочность* ( $\tau_{min}$ ), отвечающая сопротивлению породы на сдвиг после разрушения ее первичной микроструктуры.



**Рис. 8.24.** Характер деформирования глин при сдвиге при постоянной нормальной нагрузке: 1 – пластичные глины из подзоны позднего диагенеза, 2 – глинистые породы из подзоны раннего катагенеза, 3 – глинистые породы из подзон среднего и позднего катагенеза.

Как видно из графика (рис. 8.24), у глинистых осадков из подзоны позднего диагенеза при увеличении напряжения сдвига отмечается нелинейная деформация, носящая явно выраженный пластический характер (кривая 1). С ростом напряжения деформационный график постепенно выполаживается, что свидетельствует о пластическом течении породы при постоянной нагрузке, соответствующей пределу сдвиговой прочности структуры. Некоторое снижение прочности при относительных деформациях, превышающих 12–15%, связано с переориентацией структурных элементов в зоне сдвига и уменьшением угла внутреннего трения. Следовательно, характерной особенностью глинистых систем с близкими коагуляционными контактами является слабая выраженность участка графика сдвига, соответствующего пиковой прочности осадка. Это объясняется легкой восстанавливаемостью коагуляционных контактов при деформациях, поэто-

му разрушение структур с такими контактами не происходит даже при больших значениях относительных деформаций.

Для глинистых пород со смешанными (коагуляционными и переходными) контактами, характерных для подзоны раннего катагенеза, на деформационном графике сдвига (кривая 2) отмечается небольшой линейный участок, который при повышении деформации постепенно выполаживается, свидетельствуя о наличии пластического деформирования. При относительных деформациях, равных 8–12 %, структура в зоне сдвига разрушается, и прочность падает. Величина остаточной прочности составляет не менее 30–40 % от пиковой. Подобный характер деформирования объясняется наличием у таких глин, помимо коагуляционных, необратимо разрушающихся переходных контактов, обуславливающих появление линейного участка в начале сдвига и значительную потерю прочности после разрушения структуры.

Породы подзон среднего и позднего катагенеза с прочными и необратимо разрушающимися переходными и фазовыми (кристаллизационными и цементационными) контактами имеют близкий характер разрушения при сдвиге. Для них характерно линейное (упругое) деформирование вплоть до хрупкого разрушения (см. рис. 8.24, кривая 3) при относительных деформациях 4–8 %. Остаточная прочность намного меньше пиковой и составляет в зависимости от нормальной нагрузки 10–30 % от ее максимальной величины.



## Глава 9 ЭПИГЕНЕЗ

Прогрессивный постседиментационный литогенез развивается в условиях спокойного тектонического режима и сохранения однонаправленной динамики осадочного бассейна. Изменение тектонических условий может привести к прерыванию процесса субаквального литогенеза, подъему территории выше уровня моря и ее континентальному этапу развития. Это сопровождается изменением физико-химических и термобарических условий нахождения породы и переходом ее в новую стадию своего преобразования, получившей название эпигенеза. *Эпигенез* – термин свободного пользования. Большинство исследователей применяет его для описания вторичных изменений, происходящих при прерывании стадийного литогенеза. По своей направленности эпигенез в большинстве случаев относится к регрессивному литогенезу (Рухин, 1969; Логвиненко, Орлова, 1987; Ломтадзе, 1999; Плюснина, 2004; Япаскурт, 2005).

На стадии эпигенеза породы испытывают различные изменения, которые имеют принципиальное значение, особенно с инженерно-геологической точки зрения, поскольку существенным образом преобразовывают свойства пород, приобретенные на стадиях постседиментационного литогенеза. При этом процессы эпигенеза могут, как ухудшать, так и улучшать свойства пород.

### 9.1. Процессы эпигенеза

В основе эпигенеза лежат процессы, развивающиеся вследствие изменения напряженно-деформированного состояния пород, физико-химических и климатических условий их нахождения:

- разгрузка и разуплотнение,
- выветривание,
- засоление,
- растворение и выщелачивание,
- процессы, связанные с техногенными воздействиями.

#### *9.1.1. Разгрузка и разуплотнение пород*

На стадии эпигенеза один из важнейших факторов преобразования глинистых пород – их разгрузка, происходящая при поднятии пород выше уровня моря и их эрозионного размыва. Разгрузка сопровождается гравитационным и физико-химическим разуплотнением, формированием вторичной трещиноватости упругого распора. Таким образом, разуплотнение является начальным процессом разрушения массива, на который накладываются последующие

воздействия различной природы, приводящие к снижению прочности, увеличению размываемости и сжимаемости, изменению фильтрационных свойств пород и т.д.

В природных условиях разуплотнение связано с положительными тектоническими движениями и эрозией. Скорости изменения абсолютных отметок земной поверхности от обоих процессов близки между собой. По данным Н.И.Николаева средняя скорость тектонических движений (поднятия или погружения) для складчатых зон составляет 1–3 мм/год, а для платформ 0.07–0.25 мм/год. Так, например, средняя скорость опускания Донецкой впадины в каменноугольный период составляла 0.2 мм/год. Деградация дневной поверхности за счет эрозии и плоскостного смыва имеет сопоставимые величины с тектоническими движениями. Максимальная скорость вертикальной эрозии характерна для речных русел, где она составляет в среднем около 11 мм/год.

В зависимости от доминирования одного из этих процессов в геологическом масштабе времени могут происходить воздымание поверхности и горообразование или, наоборот, ее эродирование, нивелирование и снижение. В последнем случае происходит постепенное уменьшение нагрузки на подстилающие породы и их разгрузка. Процесс снятия напряжения и приведение его в соответствие с действующей природной нагрузкой может длиться многие годы. В больших по мощности толщах он продолжается тысячи, десятки и даже сотни тысяч лет (Мухин, 1965). Так, многие ученые считают, что территория Скандинавии до сих пор испытывает процессы разуплотнения – гляциоизостазии, связанной с упругой разгрузкой горных пород со времени отступления последнего ледника (8–10 тыс. лет). Как результат снятия напряжений в глинах образуются новые микро- и макротрещины (разрывы), а существующие трещины увеличивают раскрытие. Происходящее при этом разуплотнение породы не всегда наблюдается макроскопически, но хорошо фиксируется физическими методами, например, по изменению скорости прохождения упругих волн.

### **9.1.2. Выветривание**

В естественных науках сложилось четыре направления изучения процессов выветривания: общее геологическое, минералого-геохимическое, почвенное и инженерно-геологическое. В основу рассмотрения выветривания нами берется инженерно-геологический подход, поскольку его главная задача – рассмотрение изменений свойств пород в ходе выветривания.

В инженерной геологии под *выветриванием* понимается совокупность физических, физико-химических и биохимических процессов, изменяющих состав, состояние и свойства пород под воздействием температуры, влажности, деятельности микроорганизмов и техногенных факторов. Как правило, процессы выветривания приводят к повышению активности глинистых пород в физико-химических процессах и снижению их физико-механических свойств. Только иногда, в особых климатических условиях происходит упрочнение глин в верхней части зоны выветривания за счет выделения оксидов железа, вторичной кальцитизации, окремнения, огипсовывания, засоления с образованием упрочненной корки глин.

Интенсивность выветривания глинистых пород во многом зависит от степени литификации. Наиболее глубокие изменения претерпевают высоколитифи-

фицированные глины. При их тектоническом поднятии на поверхность происходит значительная разгрузка, а главное – глины оказываются в термодинамических условиях, отличающихся от прежних условий их существования. Под влиянием процессов выветривания в глинистых породах формируется зона (кора) выветривания, мощностью от нескольких метров (площадные коры выветривания) до нескольких десятков метров (линейные коры выветривания). В пределах кор выветривания по физическому состоянию и свойствам выделяются отдельные подзоны. В России предложено несколько схем инженерно-геологического расчленения кор выветривания глин (Коломенский, 1952; Золотарев, 1971, 1983; Сергеев, Матвеев и др., 1970), различающихся по исследуемым комплексам пород и климатическим условиям района.

Менее всего процессы выветривания затрагивают слаболиффицированные глины, залегающие на небольшой глубине и не испытывающие столь сильной разгрузки при выходе на поверхность. Но даже в этом случае многократное изменение, например, влажности в зоне выветривания, может способствовать возникновению трещиноватости глин (трещины усадки), изменению их состояния и свойств.

Скорость и степень выветрелости глинистых пород зависит не только от уровня их литификации и внешних климатических факторов, но и от условий залегания, обнаженности, скорости денудации и т.д. Степень выветрелости глин оценивается по следующей формуле (Золотарев, 1983):

$$V_c = \frac{F_n - F_A}{F_n - F_o}, \quad (9.1)$$

где  $F$  – величина любого показателя породы (плотность, пористость, сопротивление на одноосное раздавливание, сцепление, скорость упругих волн и т.д.); для невыветрелого состояния ( $F_n$ ), предельно выветрелого ( $F_o$ ) и оцениваемого в любой точке зоны выветривания ( $F_A$ ).

По показателям  $V_c$ , вычисленным по различным характеристикам породы, можно выделить четыре категории степени ее выветрелости: сильновыветрелые  $0.9 < V_c < 1$ , выветрелые  $0.7 < V_c < 0.9$ , средневыветрелые  $0.3 < V_c < 0.7$  и слабовыветрелые  $0 < V_c < 0.3$ .

### 9.1.3. Засоление

Накопление в глинах растворимых солей приводит к их *засолению*. В составе солей могут быть легкорастворимые: хлористые ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ), сернокислые ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ), углекислые (сода) ( $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ); слаборастворимые: гипс ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), ангидрит ( $\text{CaSO}_4$ ), и труднорастворимые: кальцит ( $\text{CaCO}_3$ ) и доломит ( $\text{Ca, Mg}(\text{CO}_3)_2$ ). Растворимость легкорастворимых солей в воде при  $t = 20^\circ\text{C}$  составляет  $>2$  г/л, слаборастворимых  $2-0.1$  г/л, труднорастворимых  $0.1-10^{-4}$  г/л. Глины, содержащие в своем составе более 1% по весу слабо- и легкорастворимых солей, считаются засоленными. Легкорастворимые соли, за небольшим исключением, содержатся в растворенном виде в поровом растворе глин, слаборастворимые соли могут быть в поровом растворе и твердой фазе глин, а карбонаты содержатся преимущественно в виде минеральных включений.

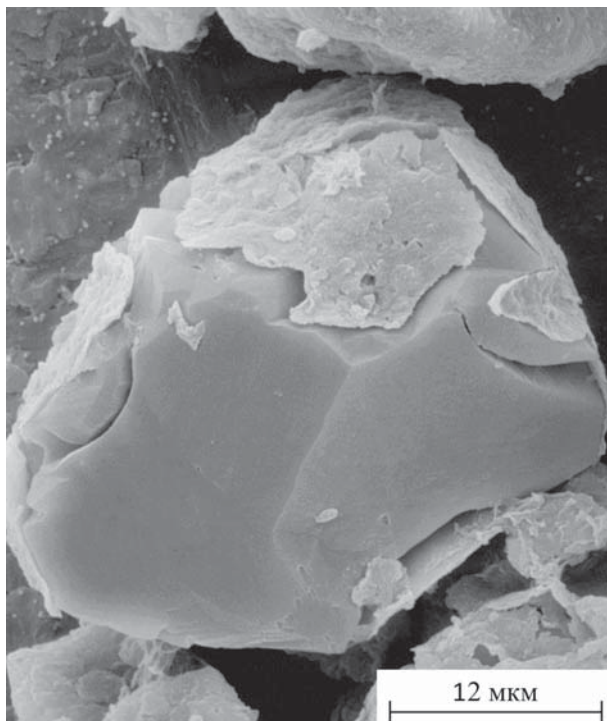
По генезису соли в глинах могут иметь первичное происхождение, т.е. образовываться при осадконакоплении в морских бассейнах и отлагаться вместе

с глинистыми минералами, или входит в состав поровых растворов. Наряду с этим существуют соли вторичного происхождения, образующиеся уже в сформированных глинистых толщах в результате эпигенетических процессов. Этот тип солей широко распространен в условиях жаркого и, наоборот, субарктического климата, характеризующегося отрицательным балансом влаги, когда испарение и сублимация превышают количество атмосферных осадков.

Содержание солей в поровом растворе связано со степенью засоленности породы в целом. Засоленности глины 2.7% соответствует минерализация ее поровой воды равная 104 г/л, а засоленности 4.2% и 3.9% – соответственно 191.7 и 187.5 г/л (Затенацкая, 1985).

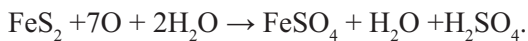
В твердой фазе природных глин часто присутствуют гипс и карбонаты, которые могут находиться в разных формах в зависимости от условий образования. Карбонаты первичного происхождения накапливаются в глинистом осадке в виде кремне-карбонатного геля, который в ходе диагенеза и катагенеза постепенно трансформируется в тонкокристаллический кальцит или концентрируется на контактах частиц в виде цемента. При эпигенетических процессах карбонаты часто образуют на поверхности обломочных зерен (прежде всего кварца) карбонатно-глинистые рубашки, представляющие собой глинистое вещество, пропитанное соединениями кремнисто-карбонатного состава (рис. 9.1)

Основная масса гипса, встречаемого в глинах, имеет вторичное происхождение. Образующийся при эпигенезе гипс может находиться в нескольких

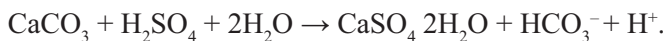


**Рис. 9.1.** Карбонатно-глинистая рубашка на поверхности кварцевого зерна.

формах. В глинистых породах, содержащих скопления пирита и карбонатов, образование гипса идет стадийно. Вначале образуется сульфат железа и серная кислота (Крюков, Соломина, 1968):



Серная кислота понижает pH раствора, увеличивает подвижность железа и растворяет карбонаты с образованием гипса:



Образующийся гипс имеет форму крупных кристаллов или друз, разрастание которых создает кристаллизационное давление и дополнительно уплотняет глины.

Наряду с крупными кристаллами гипс часто накапливается в виде рассеянных мелких кристаллов и их скоплений – гнезд, а также вытянутых игольчатых и волокнистых кристаллических образований – селинита, заполняющих микротрещины и пустоты породы. Последняя форма гипса армирует структуру глины и способствует формированию ее кристаллизационной структуры.

Засоление глин – важный процесс, влияющий на их свойства. В отличие от других эпигенетических процессов, засоление не снижает, а, наоборот, способствует повышению прочности структурных связей глин и тем самым изменяет их физико-механические свойства. При этом одновременно снижается водоустойчивость породы. По данным Н.П. Затенацкой (1985) присутствие гипса способствует образованию агрегатов крупнопылеватого и песчаного размера, что увеличивает различие гранулометрического и микроагрегатного составов глин. Повышение прочности структурных связей сцементированных глин приводит к снижению их сжимаемости по сравнению с аналогичными незасоленными породами, повышает прочность пород на сдвиг, снижает их набухаемость. Испытания засоленных глин различного возраста, выполненные В.А. Приклонским, И.М. Горьковой, Н.А. Окниной и др. (1956); Н.А. Окниной (1963); Н.П. Затенацкой (1965, 1985); Н.П. Затенацкой и Н.А. Сафониной (1982) и др., показывают, что модуль деформации засоленных глин может достигать 30–40 МПа при нагрузке 0.1–0.4 МПа, угол внутреннего трения – 32°, сцепление 0.3–0.4 МПа. Важно отметить высокую неоднородность засоленных глин по физико-механическим свойствам даже в пределах одного разреза, что связано с неравномерным распределением солей по простиранию и глубине толщ.

#### **9.1.4. Растворение и выщелачивание**

Многие глины, образующиеся в соленой морской среде, содержат в своем составе различные соли. Изменение физико-химических условий при попадании таких глин в зону активного водообмена нарушает гидрохимическое равновесие в глинистой толще и служит причиной ее выщелачивания. *Выщелачивание* относится к числу важнейших процессов, происходящих на стадии эпигенеза при переходе глин из морских условий в континентальные гумидные, когда происходит избыточное поступление в осадочную толщу пресной воды, обогащенной углекислотой, кислородом и органическими кислотами.

В основе выщелачивания лежит серия взаимосвязанных процессов: растворение солей при контакте с растворителем, поступление их в поровый раствор



и последующий вынос из породы за счет движущегося водного потока и диффузионного солепереноса. Таким образом, динамика системы «порода–вода» при выщелачивании определяется скоростями растворения, поступления солей в поровый раствор и выноса их из породы. Первая зависит от растворимости солей и свойств растворителя. Растворимость встречающихся в глинах солей в дистиллированной воде и  $t = 20\text{ }^\circ\text{C}$  изменяется от 430 г/л (хлоридные соли) до 7 мг/л (кальцит). В растворах она зависит от присутствия других солей. Так, растворимость гипса возрастает в 3–4 раза в присутствии хлористого натрия и магния, и в сотни раз – при наличии щелочей и соляной кислоты. Растворимость карбонатов зависит от содержания в воде ионов  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и особенно углекислоты. При увеличении содержания  $\text{CO}_2$  в воздухе до 10 % растворимость  $\text{CaCO}_3$  возрастает с 14 мг/л до 470 мг/л при  $t = 16\text{ }^\circ\text{C}$  (Затенацкая, 1985). С повышением температуры растворимость карбонатов снижается.

Вынос солей из глинистых пород носит сложный характер. В основе его лежит конвективная (фильтрационная) или молекулярная диффузия солей. В трещиноватых и крупнопористых глинах он идет за счет обоих механизмов, т.е. под влиянием градиентов концентрации солей и фильтрующегося потока воды. В слабопроницаемых глинистых толщах преобладает процесс молекулярной диффузии и перенос обусловлен градиентом концентрации солей в поровом и внешнем растворах. Вынос солей в этом случае определяется известным законом Фика:

$$J_x = D \cdot \frac{dc}{dx}, \quad (9.2)$$

где  $J_x$  – диффузионный поток в  $\text{г/л}\cdot\text{см}\cdot\text{с}^{-1}$ ,  $c$  – концентрация,  $x$  – расстояние,  $D$  – коэффициент диффузии, изменяющийся в твердых телах от  $n \cdot 10^{-8}$  до  $n \cdot 10^{-50}$   $\text{см}^2/\text{с}$ , для пористых тел во многом зависящий от их микроструктуры.

Одновременно с диффузионным переносом солей происходит осмотический переток воды внутрь толщи, также способствующий снижению концентрации солей в порах. Однако встречное солевому потоку движение воды вызывает замедление диффузионного солепереноса.

Активность процесса диффузионного выщелачивания, помимо градиента концентрации солей, определяется диффузионной проницаемостью породы, т.е. ее минеральным составом, особенностями микроструктуры и влажностью. При уплотнении микроструктуры и уменьшении ее влажности диффузионный перенос замедляется. Важными факторами являются гидродинамический и гидрохимический режимы воды, поступающей на контакт с глинистым телом, а также температура системы «глина–вода».

Наряду с растворением и выносом солей в ходе диффузионного выщелачивания происходит ионный обмен с вытеснением иона  $\text{Na}^+$  из обменного комплекса. Это приводит на заключительной стадии выщелачивания к рассолению глины и образованию в поровых водах соды ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Рассоление и изменение структурных связей влияет на набухание, усадку и другие свойства глин.

В отечественной и зарубежной литературе имеется большое количество данных о влиянии выщелачивания на состав ионно-солевого комплекса и физико-механические свойства глин (Приклонский, Горькова, Окнина, 1956; Окнина, Приклонский, 1958; Горькова и др. 1963; Затенацкая, Сафохина, 1968; Сафохина, 1982; Затенацкая, 1965, 1982, 1985). Анализ этих данных свидетельствует

об их неоднозначности, а в ряде случаев и противоречивости. Это обусловлено исключительной сложностью и многообразием процессов, происходящих в глинистой системе при смене ее обменно-солевого комплекса, а также недостаточной комплексностью проводимой интерпретации получаемых результатов. В большинстве случаев данные экспериментов трактуются с позиции теории двойного электрического слоя и изменениями влагоемкости породы. При этом не всегда учитывается то, что вместе с диффузионным слоем изменяются структурные связи и взаимодействия частиц, о чем неоднократно указывала И.М. Горькова (1963, 1965, 1966), а самое главное – изменяется микроструктура глины. Поэтому при изменении ионно-солевого комплекса необходимо рассматривать его влияние на состав, дисперсность, контактные взаимодействия и микроструктуру глин.

Роль микроструктуры глин в рассматриваемой проблеме можно проанализировать на примере пределов пластичности, широко используемых для классификации характеристики состояния и свойств глин. При диффузионном выщелачивании в наибольшей степени изменяется предел текучести ( $W_L$ ). При снижении концентрации порового раствора толщина диффузного слоя частиц и количество связанной воды возрастают. Кроме того, происходят пептизация системы и увеличение в ней количества контактов. Поэтому следовало ожидать, что диффузионное выщелачивание должно приводить к повышению предела текучести ( $W_L$ ). Однако опыты Л. Бьеррума и И. Розенквиста (1960), выполненные на уплотненном искусственном осадке норвежских глин, полученном в морской воде с концентрацией 35 г/л, а затем подвергнутому выщелачиванию в течение 18 месяцев, показали снижение предела текучести осадка с 49 до 28 %. Полученные результаты авторы объясняют перестройкой микроструктуры глины при изменении ее ионно-солевого состава. При значительном содержании солей в поровом растворе, как это было в описываемом опыте, образуется крупнопористая ячеистая микроструктура, в порах которой содержится значительное количество свободной воды. При снижении содержания солей и увеличении толщины диффузного слоя частиц, взаимодействие структурных элементов ослабевает, структура становится более мелкочаеистой и подвижной, что способствует ее уплотнению и снижению влажности. В результате влагоемкость глины при одинаковой ее прочности с крупноячеистой микроструктурой будет больше, чем у более мелкочаеистой. Это может служить причиной того, что в конечном итоге снижение концентрации солей в поровом растворе приводит не к повышению предела текучести, а к его снижению.

Анализируя результаты данных экспериментов, можно сделать два важных вывода. Нельзя считать, во-первых, что предел текучести в точности соответствует максимальному количеству связанной воды в глине, а во-вторых, – что он отражает активность глинистой системы и возрастает с ростом последней. В рассмотренном примере физико-химическая активность глины со снижением концентрации солей возросла, что привело к увеличению диффузного слоя. В то же время величина предела текучести снизилась. Отсюда следует, что получить высокую корреляцию между показателями пластичности глины и характеристиками ее активности без учета микроструктуры весьма сложно. Очевидно, что пределы пластичности, определяемые по прочности структуры при ее различном водонасыщении, являются комплексными показателями, зависящи-

ми не только от активности глины при данных физико-химических условиях, но и типа микроструктуры, которая образуется при этих условиях.

Исходя из сказанного, ниже рассмотрены основные закономерности изменения свойств глин при их диффузионном выщелачивании.

1. Влияние диффузионного выщелачивания на свойства глин зависит от их минерального состава и дисперсности. Оно возрастает с повышением дисперсности системы и содержания минералов смектитовой и смешанослойной групп и слабее проявляется в глинах с преобладанием минералов группы гидрослюд. Наименьшие изменения наблюдаются в глинах каолинитового состава.

2. Снижение концентрации солей в поровом растворе при выщелачивании, согласно теории двойного электрического слоя, способствует диффузии ионов адсорбционного слоя в диффузный слой и увеличению толщины последнего.

3. Изменения свойств глин при диффузионном выщелачивании носят наиболее сложный характер, если меняется не только концентрация солей в поровом растворе, но и состав обменного комплекса. Смена состава обменного комплекса может оказывать однонаправленное или противоположное воздействие на толщину диффузного слоя по сравнению со снижением концентрации солей в поровом растворе. Иными словами замена, например, многовалентных катионов в обменном комплексе на катионы меньшей валентности, как и уменьшение концентрации солей в поровом растворе, приводит к увеличению толщины диффузного слоя. Увеличение содержания в обменном комплексе многовалентных катионов, наоборот, сжимает толщину диффузного слоя, т.е. оказывает обратное воздействие по сравнению с эффектом от снижения концентрации солей в поровом растворе.

4. С толщиной диффузного слоя тесно связана энергия взаимодействия частиц с образованием дальнего или ближнего коагуляционного контактов, а также образуемая ими микроструктура. Высокая концентрация солей в поровом растворе способствует преодолению частицами потенциального барьера, их взаимодействию в ближнем потенциальном минимуме с образованием открытой крупноячеистой микроструктуры, состоящей из плотных микроагрегатов (см. рис. 7.40). При этом минералы каолинитовой группы образуют микроагрегаты по типу ступенчатого карточного домика, а гидрослюдистой и смектитовой групп – более неоднородные и неупорядоченные микроагрегаты. При росте толщины диффузного слоя увеличивается расклинивающее действие гидратных пленок связанной воды на контактах частиц, что приводит к трансформации ближних контактов в дальние или к полной потере взаимодействия между частицами. В этом случае изменяется и микроструктура глины: происходит частичная пептизация микроагрегатов и отдельных изолированных частиц. Изменяется характер контактов: в глинах каолинитового и гидрослюдистого состава, как внутри микроагрегатов и ультрамикроагрегатов, так и между ними преобладают дальние коагуляционные контакты типа скол–скол и базис–скол. В глинах смектитового состава преобладают контакты типа базис–базис под небольшим углом. Это приводит к образованию мелкоячеистой диспергированной микроструктуры (см. рис. 7.23). Важно отметить, что переход от ближних к дальним коагуляционным контактам и перестройка микроструктуры у различных глин могут происходить не при одной и той же концентрации порового раствора. У одних глин это наблюдается в солоноватых поровых водах, а у других при переходе только к ультрапресным водам.

5. Влияние выщелачивания на изменение свойств глин в естественном залегании зависит от содержания труднорастворимых солей в породе: с увеличением содержания в структуре фазовых (цементационных) контактов, образованных ими, эффект смены обменно-солевого комплекса снижается. Наибольшую чувствительность к выщелачиванию проявляют глины, у которых солевой комплекс представлен легко- и среднерастворимыми солями.

### **9.1.5. Процессы, вызванные техногенными воздействиями**

С развитием научно-технического прогресса все большее значение в эпигенетическом изменении глин приобретает техногенное воздействие на горные породы, оказываемое при различной хозяйственной деятельности человека. Впервые понятие *техногенеза* пород было введено А.Е. Ферсманом в 1935 г. Позднее инженерная деятельность человека и его воздействие на геологическую среду были названы «антропогенным», а изменения пород, происходящие под влиянием этой деятельности, – *антропогенным литогенезом* (Котлов, 1972, 1978). В настоящее время используется более широкий термин – *технолитогенез*, под которым понимается весь комплекс процессов, происходящих в горных породах в результате хозяйственной деятельности человека и приводящих к изменению состава, строения и свойств пород.

Глины, будучи физико-химически активными системами, по сравнению с другими породами наиболее чутко реагируют на механические, физические и химические антропогенные воздействия. Наибольшие объемы глин подвергаются техногенным воздействиям при добыче твердых полезных ископаемых. Глины, вскрываемые карьерами и оказывающиеся в бортах или дне выработок, испытывают разгрузку и разуплотняются, подвергаются выветриванию, обезвоживанию, трещинообразованию, что существенно изменяет их первоначальные свойства, вызывает развитие набухания, усадки, образование оползней, обвалов и т.д. При выемке глинистых пород из карьеров и их распределении на поверхности происходят еще более глубокие их изменения: нарушается естественное сложение глин, изменяются их плотность, влажность и другие свойства, т.е. практически полностью утрачиваются их литогенетические особенности.

Глинистые толщи чрезвычайно чувствительны к искусственному снижению уровня грунтовых вод, а также откачке газа и жидких углеводородов из недр земли. Указанные воздействия изменяют напряженное состояние пород при снижении напоров, что приводит к повышению эффективных напряжений и дополнительному уплотнению глин. Результатом этого является опускание поверхности земли. В Лондоне под влиянием начавшихся в 1820 г. откачек подземных вод и снижения напора более чем на 100 м толща лондонских глин уплотнилась на 6–30 см. В Москве понижение уровня подземных вод в каменноугольных водоносных горизонтах на 50–60 м привело на ряде участков к опусканию поверхности земли на 35 см (Москва. Геология и город, 1997). Классическим примером в этом отношении может быть Калифорния (США), где в долине р. Сан-Хоакин зафиксировано рекордное снижение уровня подземных вод на 153 м. За 50 лет здесь было изъято из недр Земли примерно 70 млн. м<sup>3</sup> подземных вод, что привело к опусканию земной поверхности на 9 м. Примерно таких же величин достигло опускание территории столицы Мексики г. Мехико, начавшееся еще в конце прошлого столетия в связи

с интенсивным водозабором подземных вод. Скорость оседания поверхности в отдельных участках города в 1948–1952 гг. равнялась 30 см/год. В Японии значительные по площади территории, пригодные для застройки, испытывают оседание. Почти во всех случаях опускания связаны с чрезмерной откачкой подземных вод из артезианских горизонтов, приуроченных к аллювиальным и морским отложениям. Наибольшая величина их зафиксирована в Токио, где на отдельных участках величина опускания поверхности составила 4.5 м.

Весьма разнообразные и интенсивные изменения испытывают глинистые толщи на урбанизированных территориях. На территории городов естественное напряженное состояние геологической среды нарушается устройством многочисленных наземных и подземных выработок, дополнительной нагрузкой от зданий и сооружений, развитием различных техногенных физических полей, действием подтопления, промышленных и бытовых стоков и т.д. (Котлов, 1978; Дашко, 1987; Пахомов, Манюшко, 1977). Городские сооружения подобно большому штампу оказывают давление на породы, вызывая их уплотнение. Удельное давление от сооружений изменяется от 0.01 до 6 МПа, распространяясь на глубину до 100 м. Сложные изменения происходят в глинистых толщах при проходке подземных выработок, например строительстве метрополитена, поскольку вокруг них формируются как разгруженные зоны, так и области повышенных напряжений.

Очень часто в ходе строительства человек сознательно изменяет свойства пород, стремясь придать им большую несущую способность и меньшую деформируемость. Для этого применяются различные способы воздействия на глинистые породы, включая механическое уплотнение, химические и физико-химические способы технической мелиорации (Воронкевич, 2005).

## **9.2. Примеры изменения свойств глинистых пород при эпигенезе**

В практике строительства приходится постоянно встречаться с эпигенетически измененными глинами, проявляющими специфические свойства. Диапазон и природа этих изменений чрезвычайно разнообразны и определяются в каждом конкретном случае большим количеством факторов. Кроме того, характер изменений зависит от степени литификации глин, которую они претерпели до начала эпигенных трансформаций. Это создает значительные трудности для прогнозирования изменений свойств эпигенетически преобразованных глин и не дает возможности говорить об общих закономерностях этих изменений. Поэтому ниже будут рассмотрены только отдельные примеры поведения глин при их эпигенетическом преобразовании.

### **9.2.1. Разгрузка и разуплотнение меловых глин района Саратовской ГЭС**

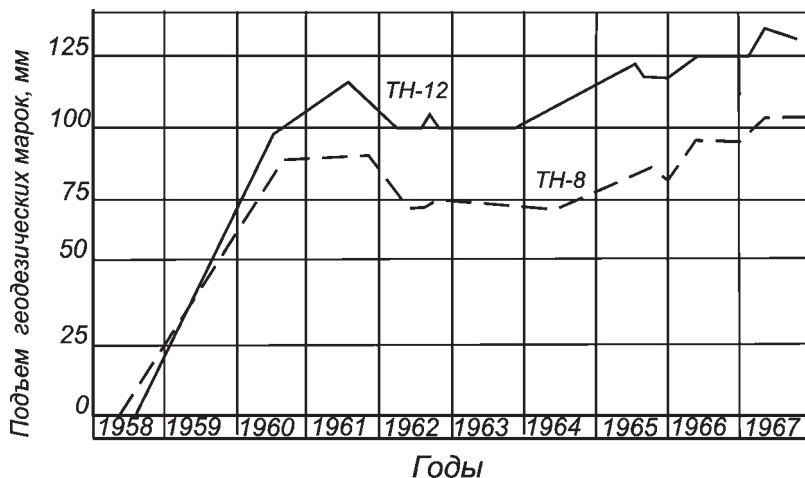
Широко распространенные в Поволжье толщи меловых глин в районе строительства Саратовской ГЭС дважды претерпели разгрузку, одна из которых была связана с образованием переуглубленной долины р. Волги в плейстоцене, а вторая – со строительством Саратовской ГЭС в середине прошлого столетия (Карпышев и др., 1972; Золотарев, 1983; Зиангиров, Баранова, 1968).

Меловые аптские глины в течение верхнемелового и третичного периодов претерпели длительный литогенез под влиянием нагрузки 200-метровой толщи



вышележащих пород. В плейстоцене они были вскрыты глубоким эрозионным врезом р. Волги, вызвавшим их разуплотнение. Зона разуплотнения достигала глубины 80 м, в пределах которой плотность глин изменилась от 1.64 г/см<sup>3</sup> на глубине до 1.54 г/см<sup>3</sup> на поверхности.

В 1959 г. было начато строительство Саратовской ГЭС в пределах древнего эрозионного вреза. В аптских глинах на площади 0.5×1.5 км был вырыт котлован глубиной 20–35 м, который оставался в открытом состоянии до 1966 г. За семь лет глины на дне котлована подверглись вторичному разуплотнению, их плотность изменилась от 1.54 г/см<sup>3</sup> до 1.46 г/см<sup>3</sup>. Зона разуплотнения под котлованом достигла глубины 40–50 м. Дно котлована поднялось на 13.5 см (рис. 9.2). Существенно изменились свойства аптских глин: сопротивление сдвигу снизилось на 40–60%, а сжимаемость возросла в 2–3 раза. Из-за разуплотнения и микротрещиноватости повысилась неоднородность глин, что отразилось в проявлении масштабного эффекта: сцепление глин в больших монолитах составило 1/3 от величины, получаемой в лабораторных условиях.



**Рис. 9.2.** Подъем и осадка глубинных марок (ТН-12 и ТН-8) в котловане Саратовской ГЭС. Глубина заложения марок – 7 м от дна котлована (Зиангиров, Баранова, 1968).

### 9.2.2. Выветривание миоцен-олигоценовых глин Черноморского побережья Кавказа

На Черноморском побережье Кавказа широко распространены выходы высоколитифицированных аргиллитоподобных глин палеоген-неогенового возраста, отложившихся в бассейне Черного моря и прошедших диагенез и начальный катагенез, а затем поднятые на дневную поверхность в результате горообразования Кавказа. Глины состоят на 43–53% из частиц глинистой фракции (< 2 мкм) с тонкими прослоями пылеватых песков и имеют микрослоистую текстуру. По минеральному составу они относятся к монтмориллонит-гидрослюдистому типу со значительным содержанием (8–17 %) карбонатов и

гидроксида железа. Пористость глины 24–30 %, естественная влажность 16–20 %. Наличие фазовых (цементационных и кристаллизационных) контактов обуславливает высокую прочность глины. В зависимости от карбонатности и степени уплотненности прочность глин на одноосное раздавливание достигает 1.2 МПа, скорость распространения упругих волн – до 3000 м/с, угол внутреннего трения 10–15°, сцепление 0.18–0.40 МПа (табл. 9.1). При поднятии на поверхность помимо разгрузки и разуплотнения, глины подверглись интенсивному выветриванию. Теплый и влажный субтропический климат побережья со среднегодовым количеством осадков 1800–2300 мм способствовал развитию этого процесса.

Изучение характера и скорости выветривания было проведено в природо-рожной выемке глубиной около 20 м в районе г. Адлера. Выемка сделана 30 лет назад и обнажила невыветрелую толщу глин. Выше выемки на пологом склоне скважинами вскрыт полный разрез коры выветривания миоцен-олигоценовых глин, сформировавшийся в течение четвертичного периода. Изучение полного профиля коры выветривания позволило получить представление о характере эпигенетического изменения свойств глин при выветривании, а сопоставление состояния глин в стенке выемки со сформировавшейся корой выветривания дает возможность судить о характере и скорости выветривания в настоящее время.

Сверху вниз по разрезу коры выветривания выделяются две зоны – дисперсная и обломочная (рис. 9.3). Последняя в свою очередь подразделяется на четыре горизонта – А, Б, В, Г (см. табл. 9.1).

Как показали исследования, дисперсная зона представлена слоем делювия мощностью 30–40 см, в пределах которой исходные глины полностью видоизменены и преобразованы в пластичные глины с редкой щебенкой, однородные по составу, с пористостью до 47%, влажностью 30.7%, содержащие труднорастворимый оксид железа (4.3%). Глины этой зоны характеризуются невысокой прочностью на одноосное раздавливание – 0.22 МПа, угол внутреннего трения составляет 13–15°, сцепление – 0.01–0.04 МПа.

Под дисперсной залегает обломочная зона, имеющая мощность более 10 м. Верхняя часть обломочной зоны (горизонт А) слагается глинистой дресвой и щебнем размером 1–3 см, рыхлыми (пористость 44–49%), влажными (24–30 %). Для горизонта характерна низкая скорость продольных волн 200–400 м/с, высокая степень выветрелости ( $V_c$ ) 0.9–1.0, низкие значения прочности.

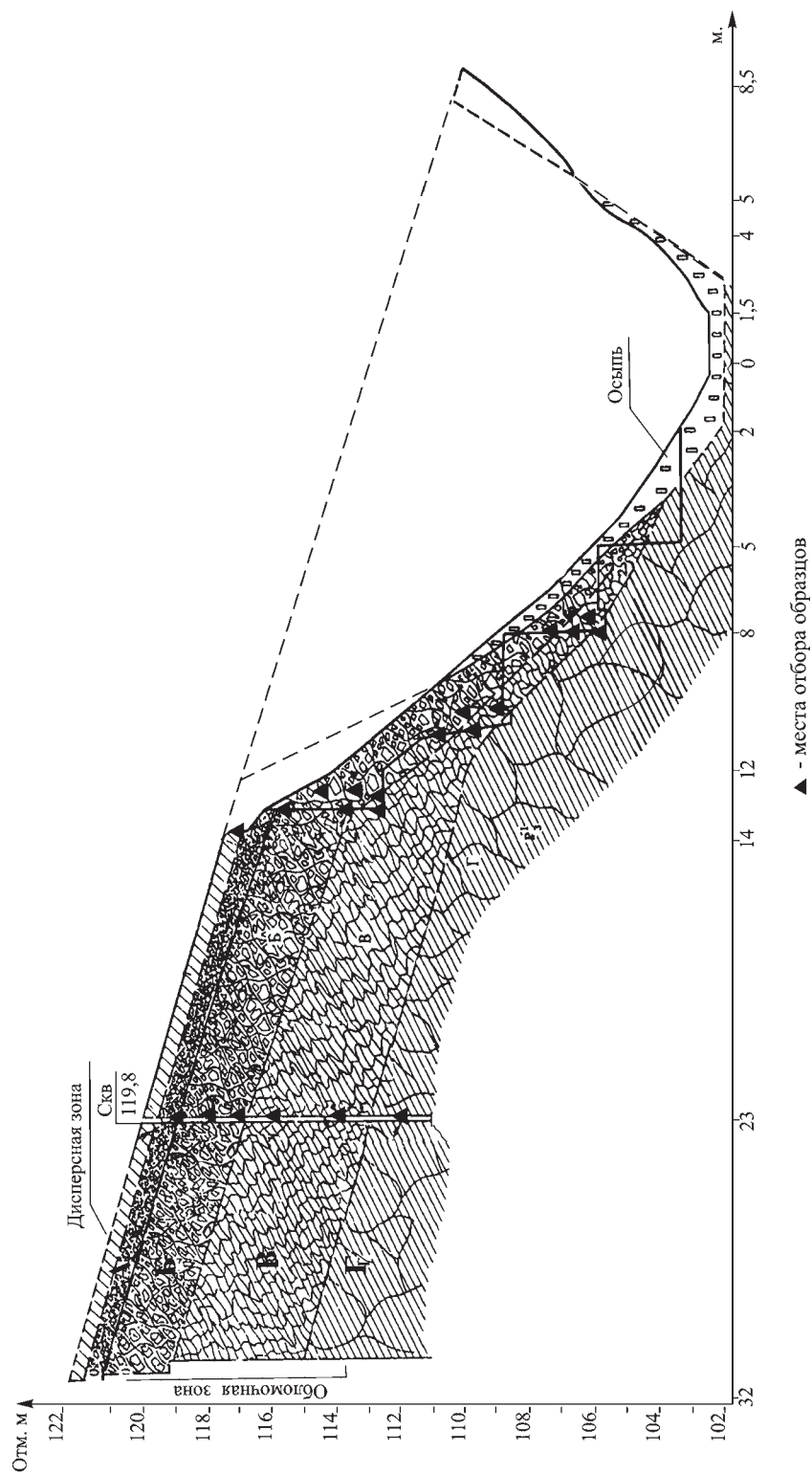
Вторая подзона (Б) обломочной зоны представлена щебнем и плитками глин размером 4.7 см с пористостью 40–42 % и влажностью 22–24 %, скорость прохождения упругих волн 600 м/с, показатель степени выветрелости 0.8. Прочностные свойства пород этого горизонта содержатся в табл. 9.1.

Следующий горизонт (В) обломочной зоны представляет аргиллитоподобную глинистую толщу, сплошность которой нарушена многочисленными трещинами выветривания шириной 2–5 мм, разбивающими массив глины на плитки и глыбы размером 15–20 см. За счет трещин пористость (пустотность) горизонта сохраняется высокой (37–40 %), влажность 27–30 %, скорость упругих волн 1300–1600 м/с, показатель степени выветрелости  $V_c = 0.6$ .

В основании зоны выветривания (горизонт Г) находится глина плотная, аргиллитоподобная, разбитая на глыбы отдельными трещинами выветривания с пористостью 24–30 %, скоростью упругих волн до 300 м/с, прочностью на

**Таблица 9.1**  
**Изменение состава и свойств миоцен-олигоценовых глин Черноморского побережья Кавказа при выветривании**  
**(Золотарев, 1983)**

Зоны выветривания	Описание выветрелых пород и показатель степени выветрелости, $V_c$	Карбонатность, %	$Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ , %	Влажность $W$ , %	Пористость $p$ , %	Скорость упругих волн, $V_p$ м/с	Сопротивление осному сжатию, $R$ , МПа	Угол внутреннего трения, $\varphi^\circ$	Сцепление, $c$ , МПа
Дисперсная	Глины буро-желтые и серые, ожелезненные, с редкой мелкой щебенкой, однородные	0	4.3	30.7	47	-	0.22	13-15	0.01-0.04
Оглобная с горизонтальными	А Древса и щебень глин (1-3 см) буровато-желтых, сильноожелезненных рыхлого сложения, $V_c=0.9-1.0$	Следы	7.8	24-30	44-49	200-400	0.20	7-11	0.03-0.04
	Б Щебень и плитки глин, размером 4-7 см, сильноожелезненных, легко разрабатываемых, $V_c=0.8$	0.15-0.2	2.9-3.4	22-24	40-42	600	0.28-0.54	13	0.04
	В Глины плотные, разбиты трещинами выветривания на плитки и глыбы размером 15-20 см, ожелезненные, разрабатываются трудно, $V_c=0.6$	3.2-4.8	2.7-2.9	27-30	37-40	1300-1600	0.4-0.7	10	0.1
	Г Глины очень плотные, разбитые отдельными ожелезненными трещинами выветривания на глыбы, $V_c < 0.3$	4.9	2.6	22	32-31	2500	0.79	-	-
	Вне зоны выветривания	8-17	1.7-1.8	16-20	24-30	до 3000	до 1.2	10-15	0.18-0.4



**Рис. 9.3.** Эпигенетическое изменение миоцен-олигоценовых глин Черноморского побережья при выветривании. Разрез зоны выветривания (Золотарев, 1983).

одноосное раздавливание до 1.2 МПа. Величина степени выветрелости (0.3) свидетельствует о том, что по физическим и другим свойствам породы этого горизонта претерпели минимальные изменения по сравнению с коренными невыветрелыми породами.

Расчистка, сделанная в борту выемки, вскрыла зоны выветривания, образовавшиеся в глинах за 30 лет (см. рис. 9.3). Дисперсная зона в борту выемки отсутствует, поскольку она сползает по склону и накапливается на дне выемки. На склоне отчетливо выделяется обломочная зона, в которой прослеживаются горизонты, аналогичные описанным выше в сформировавшемся профиле коры выветривания, с той разницей, что их мощность намного меньше и составляет для горизонтов Б и В суммарно не более 1.5–2.0 м. Ниже находится горизонт Г, который полностью не был вскрыт. В среднем за 30 лет скорость выветривания миоцен-олигоценых глин Черноморского побережья оценивается как 0.03 м/год.

Образующаяся при выветривании толща эпигенетически измененных пород часто служит материалом для образования оползней на склонах, сложенных глинистыми породами.

### ***9.2.3. Влияние эпигенетических процессов на изменение свойств майкопских и хвалыньских глин Нижнего Поволжья***

Волгоградское Поволжье расположено в юго-восточной части Русской платформы. В течение палеоген-четвертичного времени на этой территории шло формирование морской толщи с образованием комплекса глинистых пород майкопской (mPg<sub>3</sub> mkr) и хвалыньской (mIII hv) серий. Майкопские глины слагают достаточно однородную толщу с содержанием частиц < 5 мкм 30–32%, из которых 40 % представлены монтмориллонитом, 35 % – гидрослюдой и 25 % – каолинитом. У хвалыньской глины содержание глинистой фракции составляет 48–51 %, по минеральному составу – это гидрослюда (60–75 %), каолинит (10–20 %), хлорит (10–15 %) и монтмориллонит (5–10 %). Детальному инженерно-геологическому изучению этих глин посвящены работы В.А. Приклонского и др. (1956), З.А. Макеева (1963), С.Н. Егорова (1963), Н.П. Затенацкой (1985), В.И. Стешенко (1982) и др.

В конце олигоцена в западной части Волгоградского Поволжья нисходящие тектонические движения сменились на восходящие с образованием Приволжской возвышенности. Майкопские глины, находившиеся в состоянии близком к окончанию стадии позднего диагенеза, оказались поднятыми на поверхность, и их дальнейшее существование происходило в условиях континентального эпигенеза. Максимальная нагрузка уплотнения, которую испытали майкопские глины, составила около 3 МПа, что соответствует зоне позднего диагенеза (см. табл. 8.1). Можно предполагать, что в этих условиях майкопские отложения представляли собой пластичные слабо- и среднеуплотненные (пористость 35–45 %) глины с преобладанием ближних коагуляционных контактов, с прочностью на одноосное сжатие менее 0.5 МПа и модулем общей деформации в пределах 10 МПа.

Формирование майкопских глин происходило в восстановительных условиях морской среды. Подобные условия способствовали образованию в бассейне легкоокисляющегося аутигенного пирита и его равномерному распределению



в дисперсной форме по всей толще (рис. 9.4), а также накоплению большого количества органического вещества и солей.

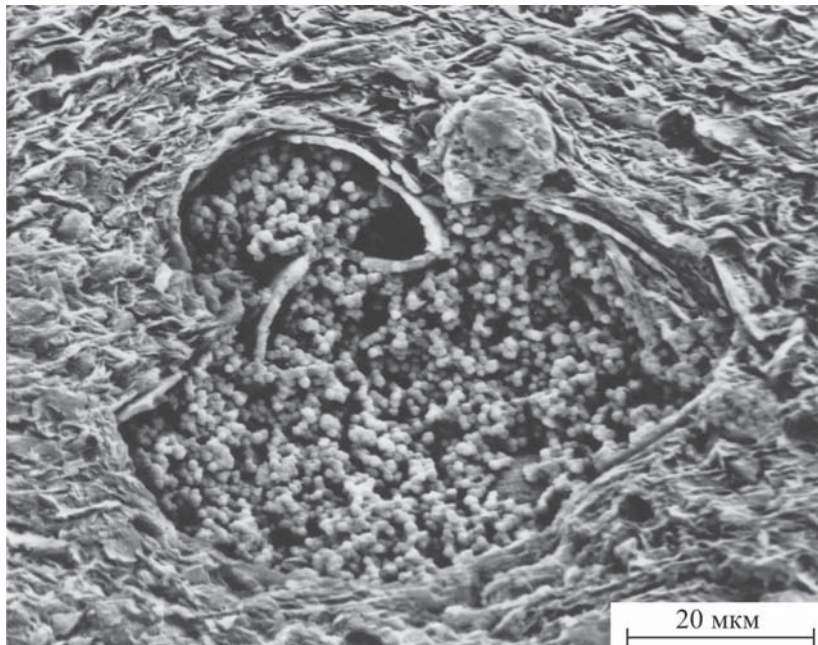
Оказавшись в континентальных условиях, глины подверглись эрозии. Вследствие снятия природной нагрузки, у них появилась микротрещиноватость, а самое главное – они претерпели существенные изменения под влиянием процесса выветривания и эпигенетического минералообразования.

С появлением трещиноватости началось проникновение кислорода в глубь породы и взаимодействие его с сульфидами и карбонатами с образованием крупных кристаллов кристаллического гипса (рис. 9.5), ярозита и сернокислого железа.

Таким образом, карбонаты и сульфаты в верхней и средней частях толщи майкопских глин были полностью заменены гипсом. При этом образование крупных кристаллов гипса не вызвало существенного упрочнения породы, а в ряде случаев дало обратный эффект – ее разуплотнение и нарушение сплошности в результате кристаллизационного давления разрастающегося гипса.

В дальнейшем под действием атмосферных вод и выщелачивания, гипс из верхней части разреза майкопских глин был вымыт и переотложен в средней, а в основном – нижней части отложений в виде кристаллов пластинчатой и игольчатой формы, армируя и тем самым упрочняя эту часть разреза.

В результате гипергенных процессов некогда однородные отложения майкопских глин трансформировались в неоднородную толщу, подразделяемую на три части – верхнюю, среднюю, нижнюю, различающиеся по показателям физических и физико-механических свойств (табл. 9.2).



**Рис. 9.4.** Аутигенный пирит в отложениях майкопских глин.

Таблица 9.2

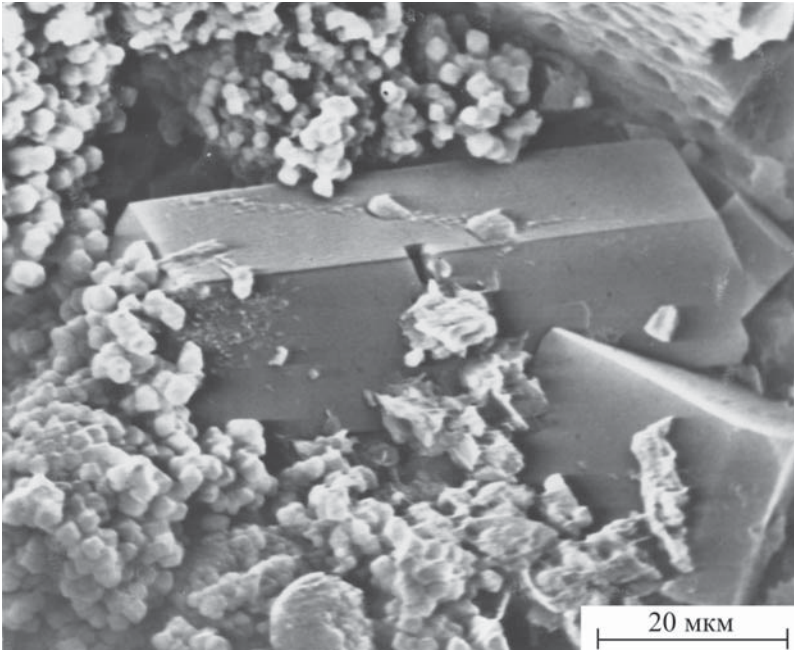
**Физические и физико-механические свойства майкопских и хвалынских глин  
(Стешенко, 1982)**

Глина	Разновидности глин по характеру эпигенеза	Количество исследованных образцов	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Плотность скелета, г/см <sup>3</sup>	Пористость, %	Степень влажности	Число пластичности	Прочность на одноосное сжатие, МПа	Модуль общей деформации, МПа
Майкопская (mPg, mkr)	Верхняя	60	1.76	1.23	55	0.87	36	0.7	7
	Средняя	143	1.85	1.26	54	0.88	35	1.5	16
	Нижняя	160	1.89	1.36	50	0.96	41	2.5	25
Хвалынская (m III hv)	Мелководного формирования	127	1.93	1.50	46	0.94	30	3.0	22
	Глубоких депрессий	130	1.90	1.41	49	1.00	28	0.3	4
	Котловины Каспия	30	1.88	1.43	45	1.00	23	0.6	11

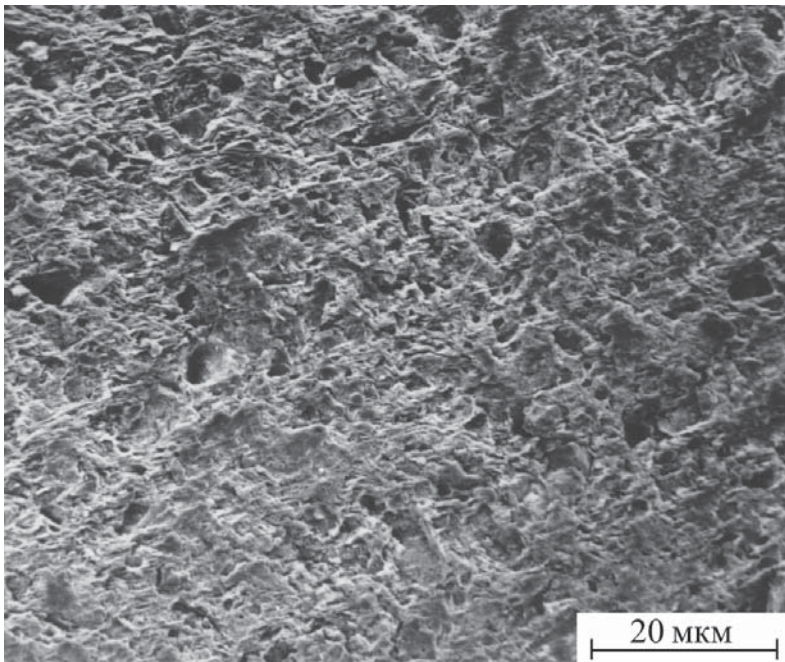
Для верхней части разреза майкопских глин характерно наибольшее разуплотнение, обусловленное разгрузкой и выщелачиванием гипса. В результате этого образовалась ноздреватая микроструктура (рис. 9.6) с полным отсутствием в глине солей. Это обусловило преобладание в этой части разреза структурных связей коагуляционного типа.

Подтверждением сказанному являются относительно низкие физико-механические свойства глин и характер их деформирования при одноосном сжатии. По данным В.И.Стешенко (1982), прочность на одноосное раздавливание майкопских глин из верхней части разреза составляет в среднем 0.7 МПа, а модуль общей деформации – 7 МПа (см. табл. 9.2). На деформационном графике практически отсутствует линейная (упругая) часть, а разрушение образца происходит при его относительной деформации, равной примерно 4 % (рис. 9.7, а, кривая 1).

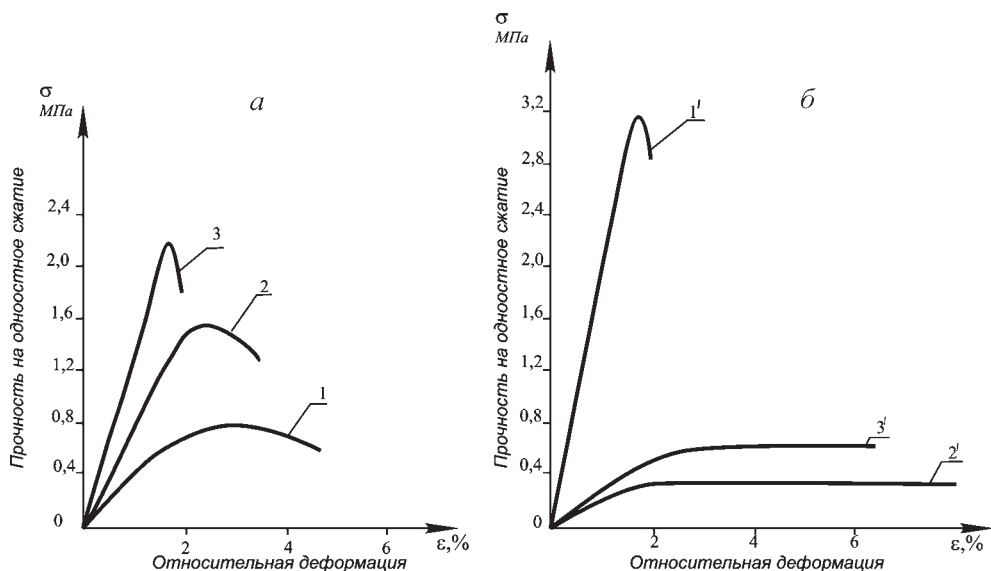
В средней части разреза майкопские глины отличаются от вышележащих несколько меньшей разуплотненностью, а главное – наличием гипса, не полностью вымытого из этой части разреза. Гипс встречается в двух формах – в виде отдельных кристаллов типа ласточкина хвоста и в виде пластинчатых и игловатых кристаллов, заполняющих микротрещины. Если первый вид гипса слабо влияет на структурные связи глины, то второй армирует глинистую породу и повышает ее прочность. Поэтому в средней части разреза майкопских глин структурные связи обусловлены не только сохраняющимися коагуляционными



**Рис. 9.5.** Кристаллы гипса и пирита в отложениях майкопских глин.



**Рис. 9.6.** Пnozрeватая микроструктура майкопских глин в верхней части разреза.



**Рис. 9.7.** Испытания на одноосное сжатие: *а* – майкопских глин: 1, 2, 3 – соответственно верхняя, средняя и нижняя часть разреза; *б* – хвалыньских глин: 1', 2', 3' – соответственно образовавшиеся в мелководных условиях, глубоких депрессиях хвалынского моря и основной котловины Каспия.

контактами между глинистыми частицами, но и наличием прочных включений гипса, повышающих структурную прочность. По этой причине прочность на одноосное раздавливание глины из средней части разреза возрастает и составляет 1.5 МПа, а модуль общей деформации 16 МПа (см. табл. 9.2). При этом на деформационном графике наблюдается небольшое увеличение линейной (упругой) части графика (рис. 9.7, *а*; кривая 2).

Майкопские глины из нижней части разреза менее остальных претерпели воздействие процессов выветривания. В то же время в них значительно увеличилось содержание гипса, вымытого сюда из вышележащих частей толщи и отложившегося в микротрещинах в виде пластин и игольчатых кристаллов. По существу, микротрещины оказались полностью зацементированными гипсом. Структура осталась по-прежнему коагуляционной, но наличие жестких гипсовых прожилок, армирующих глину, значительно повысило ее прочность и сделало характер деформирования аналогичным структурам с кристаллизационным типом структурных связей. Поэтому прочность на одноосное раздавливание глин этой разновидности составила 2.5 МПа, модуль деформации 25 МПа, а деформационный график имеет линейную форму вплоть до полного разрушения. Последнее происходит при относительной деформации образца менее 2 % (рис. 9.7, *а*; кривая 3).

История образования хвалыньских глин (mШhv) отличается от майкопских. Отложения этих глин встречаются на левом и правом берегах р. Волги, где они формировались как в мелководных условиях, слагая верхнюю часть хвалыньской террасы, так и в более глубоководной среде – заполняя депрессии дна



хвалынского моря. Кроме того, образование этих глин шло в глубоководных условиях в пределах основной Каспийской впадины.

Таким образом, хвалынские глины, встречающиеся в Нижнем Поволжье, по условиям образования можно подразделить на три вида: мелководные отложения хвалынской террасы, более глубоководные отложения депрессий дна хвалынского моря и отложения основной Каспийской впадины. Все три разновидности, несмотря на близость состава и сингенетичность образования, в послехвалынское время претерпели различные диагенетические и эпигенетические преобразования, что обусловило различие их свойств.

Глины, слагающие верхнюю часть разреза хвалынской террасы, отлагались в условиях мелкого морского бассейна с весьма хорошей аэрацией, на что указывает наличие большого количества гидроксида железа, который придает глине характерную шоколадную окраску. Сильная обводненность и низкая плотность сформировавшегося осадка, а также небольшая мощность не создали условий для его гравитационного уплотнения. Однако трансгрессия морского бассейна, начавшаяся в позднехвалынское время, и повышение концентрации солей в морской воде (до 89 г/л) вызвали их физико-химическое уплотнение за счет осмотического обезвоживания. Одновременно шло активное засоление глин с образованием карбонатов биогенного происхождения.

В конце позднехвалынского века море отступило. Исследуемые глины оказались на поверхности выше уровня грунтовых вод в условиях сухого степного климата, где подверглись дальнейшей дегидратации и интенсивному выветриванию. Образовавшиеся в результате выветривания микротрещины заполнялись гипсом или карбонатизированной алевритистой массой, осаждавшейся из засоленных растворов подземных вод, подтягиваемых к поверхности из более глубоких горизонтов. В результате этих процессов в глинах произошла трансформация значительной части коагуляционных контактов в переходные, а скопление солей способствовало появлению кристаллизационных связей. При испытании на одноосное сжатие диагенетически измененные хвалынские глины, первоначально сформировавшиеся в мелководных условиях, показывают достаточно высокие значения прочности – 3.0 МПа и модуля деформации – 22 МПа (см. табл. 9.2). Деформирование носит практически линейный характер вплоть до разрушения образца (рис. 9.7 б, кривая 1'). О наличии переходных и растворимых кристаллизационных контактов в хвалынских глинах этой разновидности свидетельствует также их высокая набухаемость (17–20 %), возрастающая до 47 % при повторном цикле высушивания–набухания (Стешенко, 1982).

В иных условиях шло образование глин, сформировавшихся в депрессиях дна хвалынского моря. Они имеют серую и голубовато-серую окраску, свидетельствующую о формировании глинистого осадка в условиях, близких к восстановительным, что также подтверждается наличием в них сульфатов. При отступлении хвалынского моря глины этой разновидности практически не поднимались выше уровня грунтовых вод и были перекрыты небольшой толщей делювиальных отложений, экранировавших их от воздействия процессов выветривания. Поэтому эпигенетические преобразования в них происходили в значительно меньшей степени, чем в выше рассмотренной разновидности майкопских глин. В наибольшей степени они подверглись процессам выщелачивания, обусловленного колебанием уровня подземных вод.



Выщелачивание солей, а также высокая влажность и пористость способствовали сохранению в них ближних коагуляционных контактов. Поэтому при физико-механических испытаниях они ведут себя как типичные коагуляционные структуры, показывая при одноосном сжатии невысокую прочность (0.3 МПа) и модуль общей деформации 4 МПа. Для них характерен нелинейный характер деформации без разрыва сплошности вплоть до относительной деформации более 8 % (рис. 9.7, б; кривая 2').

Третья разновидность хвалыньских глин приурочена к наиболее глубоким участкам хвалынского моря, которые вплоть до настоящего времени остаются акваторией Каспийского моря, т.е. эти отложения в течение всего рассматриваемого периода времени продолжали оставаться в условиях морского диагенеза и не испытывали каких-либо эпигенетических изменений. Поэтому подобно глинам второй разновидности, они ведут себя как типичные коагуляционные структуры, обладая невысокими физико-механическими свойствами. Прочность на одноосное раздавливание составляет 0.6 МПа, модуль общей деформации – 11 МПа. При одноосном сжатии глины деформируются без разрыва сплошности вплоть до относительной деформации превышающей 6 % (см. табл. 9.2; рис. 9.7, б; кривая 3').

#### 9.2.4. Образование «чувствительных» глин

С процессами эпигенеза связано образование специфических по своему строению и свойствам глин, получивших название «чувствительных» (sensitive clays), которым посвящено значительное количество публикаций (Rosenqvist, 1953, 1959, 1966, 1978; Bjerrum, Rosenqvist, 1956; Moum, Rosenqvist, 1957; Mitchell, Houston, 1969; Mitchell, 1976; Penner, 1965; Pusch, 1966; 1970; Soderblom, 1966; Smalley, 1971; Moum et al., 1971; Sungrey, 1972, Лысенко, 1986; Осипов, 1988).

Чувствительные глины встречаются среди молодых морских после- и позднеледниковых отложений, распространенных на побережьях скандинавских стран, Канады, Аляски и отдельных районов Севера европейской части России, где с ними связано развитие оползней (Rosenqvist, 1966).

В ненарушенном сложении чувствительные глины обладают достаточным структурным сцеплением и имеют прочность на сдвиг, измеряемую десятками долями МПа. Однако при нарушении природной структуры под влиянием динамических воздействий или простого механического перемятия их прочность падает в десятки и сотни раз; глины превращаются в вязкую жидкость, способную растекаться под углом 2–4°. Эта особенность послужила основанием называть их «чувствительными». По величине показателя  $S_t$ , характеризующего отношение прочности глин в ненарушенном и нарушенном сложениях, они относятся к очень чувствительным ( $S_t = 32–64$ ) и исключительно чувствительным глинам ( $S_t > 64$ ) (Rosenqvist, 1953).

При нарушении структуры чувствительные глины ведут себя подобно тиксотропным системам при их полном разжижении. Однако тиксотропные глины после прекращения внешнего воздействия постепенно восстанавливают свою структурную прочность и вновь переходят в твердообразное состояние, т.е. являются обратимыми системами. Поэтому по величине показателя чувствительности они относятся к низко- и среднечувствительным. В отличие от

тиксотропных, чувствительные глины могут сохранять свою пониженную прочность и оставаться в разжиженном состоянии на протяжении длительного времени, т.е. их можно считать необратимыми системами.

В составе чувствительных глин содержатся глинистые минералы в количестве обычно превышающем 50 % (табл. 9.3). Преобладают минералы группы гидрослюда и хлорита, характеризующиеся средней активностью по отношению к воде. Среди неглинистых минералов широко распространены тонкодисперсные зерна первичных минералов – полевых шпатов и кварца.

Характерные особенности чувствительных глин – их высокая пористость и влажность. Значения пористости часто превышает 55–60 %, а влажности – всегда выше предела текучести. В составе поровых вод широко распространены одновалентные катионы ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ), превалирующие над катионами более высокой валентности, прежде всего  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . Общая соленость поровых вод составляет 0.6–3.0 г/л.

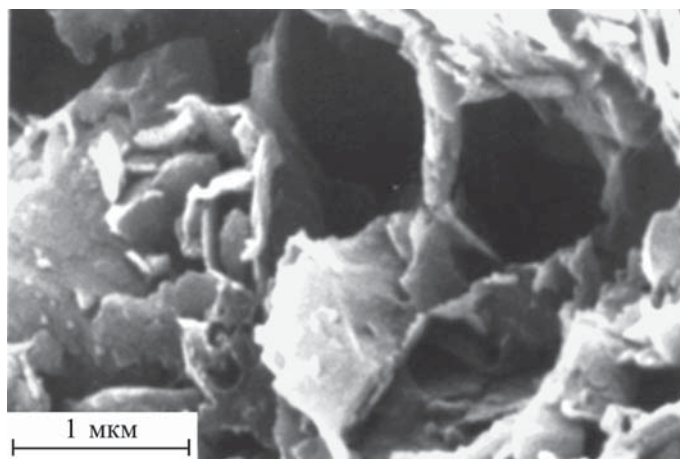
**Таблица 9.3**

**Состав и свойства чувствительных глин (Sungrey, 1972; Грабовска-Ольшевска, Осипов, Соколов, 1984)**

Показатели состава и свойств	Название глины			
	Леда	Маттагами	Лабрадор	Иольдиевая
Чувствительность, $S_t$	780	80	400	
Влажность, $W, \%$	45	80	34	91
Предел текучести, $W_L, \%$	42	78	27	68
Предел пластичности, $W_p, \%$	22	24	20	26
Число пластичности, $I_p$	20	54	55	42
Содержание глинистых частиц, %	55	80	55	69
pH	8.0	8.0	9.0	
Соленость, г/л	0.6	0.6	1-3	
Активность	0.36	0.67	0.13	0.34
Минеральный состав глинистой фракции, %				
Гидрослюда	50-60	50-60	60	85-90
Хлорит	10-15	следы	10-20	5
Вермикулит	6	5	-	5
Монтмориллонит	следы	следы	10-20	-
Кварц и полевой шпат	15-20	следы	10-20	-
Содержание катионов в поровом растворе, мг/л				
Кальций	98.7	64.0	4.5	
Натрий	270	20.0	146.0	
Железо	0.07	0.17	0.70	
Калий	54.2	6.5	8.5	
Магний	100.0	20.0	2.2	

Чувствительные глины сложены микроагрегатами и ультрамикроагрегатами с образованием коагуляционной открытой микроструктуры ячеистого типа (Vjerrum, 1954; Rosenqvist, 1959; Pusch, 1966; 1970; Tovey, 1971; Collins, McGown, 1974) (рис. 9.8).

Микроструктура состоит из микроагрегатов, представляющих агломерацию частиц различного размера, контактирующих преимущественно по типу скол–скол и базис–скол (рис. 9.9, *а*). Между микроагрегатами располагаются изолированные частицы и ультрамикроагрегаты, которые образуют своеобразные цепочки, связывающие микроагрегаты с образованием трехмерной микроструктуры (рис. 9.9, *б*). Характер образующейся микроструктуры хорошо прослеживается на электронно-микроскопических снимках ультратонких срезов (рис. 9.10) (Pusch, 1970).



**Рис. 9.8.** Открытая микроструктура чувствительной глины (Gillott, 1969).



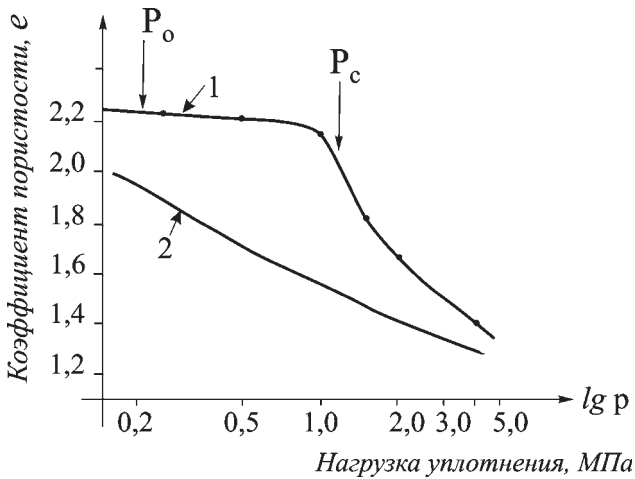
**Рис. 9.9.** Отдельный микроагрегат (*а*) и связи микроагрегатов внутри структуры чувствительных глин (*б*) (Pusch, 1970).

Еще одна специфическая особенность чувствительных глин – их недоуплотненность по отношению к максимальной природной нагрузке, которую они испытали на стадии диagenеза. При их сжатии в ненарушенном сложении на компрессионной кривой выделяется точка перегиба и отвечающая ей структурная прочность  $P_c$  (рис. 9.11).

До преодоления структурной прочности ( $P_c$ ) компрессионный график чувствительных глин в ненарушенном сложении практически линейный, свидетельствующий о наличии в структуре прочных цементационных контактов (рис. 9.11,



**Рис. 9.10.** Электронная микрофотография ультратонкого среза чувствительной глины (Pusch, 1970).



**Рис. 9.11.** График компрессионного сжатия чувствительной глины с ненарушенным (1) и нарушенным (2) сложением.  $P_c$  – структурная прочность,  $P_0$  – максимальная природная нагрузка.

линия 1). После разрушения цементационных контактов образец резко теряет свою прочность. На компрессионном графике сжатия чувствительных глин с нарушенной структурой выположенный участок и точка структурной прочности ( $P_c$ ) отсутствуют (рис. 9.11, линия 2). Удаление из глины выщелачиванием карбонатов, гипса и окиси железа, являющихся цементирующим веществом, с применением специального растворителя этилен-диамин тетраацетатной кислоты (ЭДТА) снижает величину структурной прочности чувствительных глин и делает их компрессионный график идентичным графику глины с нарушенным сложением (Bjerrum, 1973; Kenney, Moum, Berry, 1967).

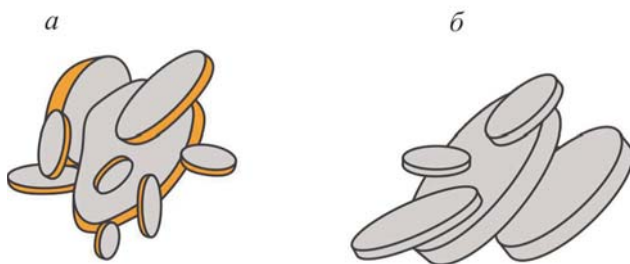
Формирование высокой чувствительности глин связано со специфическими условиями их образования и последующими физико-химическими преобразованиями на стадии эпигенеза, обуславливающими метастабильное состояние их микроструктуры. Большинство высокочувствительных глин сформировалось в нормально соленой, слабосоленой или опресненной морской среде. Физико-химические условия таких бассейнов обеспечивали умеренную стабилизацию глинистых минералов, т.е. некоторое сжатие диффузных слоев и уменьшение толщины гидратных  $\beta$ -пленок. Причины сжатия диффузного слоя – повышенная концентрация солей в растворе и присутствие катионов высокой валентности:  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ .

Сжатие диффузного слоя позволяет частицам сближаться на расстояние, достаточное для образования дальнего коагуляционного контакта (см. главу 6, рис. 6.11 *d, e*). Важно, что степень стабилизации частиц  $\beta$ -пленками зависит от характера поверхности частиц: выпуклые поверхности (боковые сколы частиц) имеют меньшие по толщине  $\beta$ -пленки, чем плоские (Дерягин, Чураев, 1984). Это означает, что сколы частиц в одних и тех же физико-химических условиях менее стабилизированы, чем плоские поверхности. Исходя из теории ДЛФО, взаимодействие частиц, имеющих участки различной степени стабилизации, идет по типу скол–скол или базис–скол (рис. 9.12, *a*), в то время как взаимодействия по типу базис–базис маловероятны.

Поэтому в морских осадках создаются условия для образования коагуляционной агрегированной микроструктуры, в которой как внутри агрегатов, так и в связующих их цепочках частицы взаимодействуют преимущественно по типу скол–скол и базис–скол. При этом формируется открытая высокопористая микроструктура ячеистого типа (см. рис. 9.8). Упрочнение осадков с коагуляционной структурой в морских условиях развивается обычным путем за счет уплотнения и дегидратации. Однако уже на стадии раннего диагенеза нормальный цикл литогенеза чувствительных глин был прерван их цементацией за счет выпадения на контактах частиц полуторных оксидов кальция, алюминия и железа, в избытке поступавших в морскую среду за счет дробления горных пород ледником (Moum, Rosenqvist, 1957; Sangrey, 1972). Образование цементационных контактов придало осадкам повышенную прочность. По этой причине их дальнейшее уплотнение за счет перекрывающих отложений практически прекратилось и глины оказались в недоуплотненном состоянии. Поэтому пористость, влажность и другие свойства чувствительных глин мало изменяются по глубине разреза (Moum, Löken, Torrance, 1971).

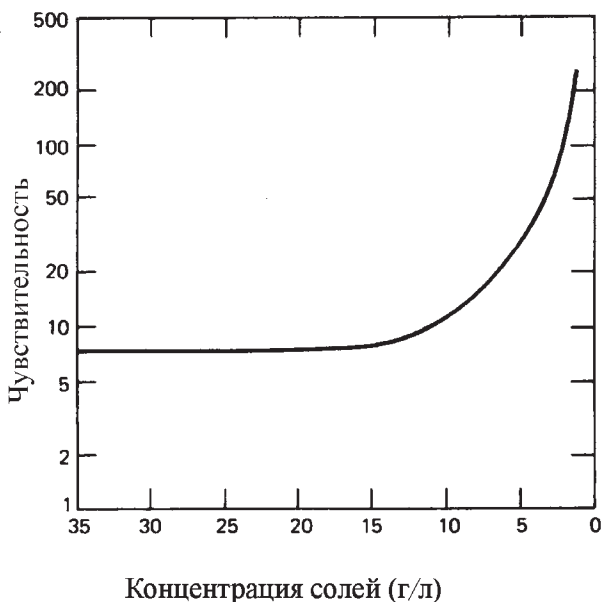
После окончания оледенения вследствие тектонических процессов и изостазии многие участки морского дна с молодыми осадками были подняты выше уровня океана и оказались в зоне эпигенеза. Решающим эпигенетическим про-





**Рис. 9.12.** Образование открытой коагуляционной агрегированной (а) и диспергированной (б) микроструктур глин. Желтые поверхности – слабо стабилизированные, а серые – хорошо стабилизированные участки поверхности частиц.

цессом, повлиявшим на чувствительность глин, явилось изменение концентрации и состава их поровых вод. Под действием инфильтрующихся пресных вод и осмоса произошло опреснение поровых вод, увеличение содержания в них одновалентных катионов ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) и тонкодисперсной органики (Penner, 1965; Rosenqvist, 1959; Mitchell, 1976; Soderblom, 1966). Все это способствовало увеличению толщины диффузного слоя, повышению расклинивающего действия  $\beta$ -пленки и стабилизации частиц, включая боковые сколы (см. рис. 6.12, б). Одновременно увеличилась чувствительность глин. Подтверждением сказанного является зависимость показателя чувствительности от концентрации солей в поровых водах, полученная Л. Бьеррумом (Bjerrum, 1973) (рис. 9.13).



**Рис. 9.13.** Зависимость чувствительности глин от концентрации солей в поровом растворе (Bjerrum, 1973).

В результате стабилизации частиц и ослабления их взаимодействия коагуляционная агрегированная микроструктура, сформированная в морских условиях, трансформируется в зоне эпигенеза в диспергированную (см. рис. 9.12, б) и оказывается в неустойчивом (метастабильном) состоянии. Несмотря на это, благодаря прочным цементационным контактам, чувствительные глины сохраняют устойчивость в зоне эпигенеза. Однако как только происходит разрушение их метастабильной микроструктуры под влиянием какого-либо внешнего воздействия, например оползневой процесса, глина быстро теряет прочность и течет, как вязкая жидкость.

Стабилизация частиц за счет увеличившихся диффузных слоев в диспергированной структуре и снижение количества контактов тип скол–скол и базис–скол делает эту структуру более подвижной и однородной, лишенной крупных пор и ячеек. Поэтому трансформация структуры приводит к появлению избыточного количества свободной воды, ранее заключенной в ячейках агрегированной структуры, потере структурной прочности и разжижению системы. Последнему способствует поровое давление, возникающее в результате разрушения структуры и появления избыточной влаги. Поскольку глины с диспергированными структурами обладают низкими тиксотропными свойствами, то чувствительные глины остаются в разжиженном состоянии до тех пор, пока не будет снижена их влажность. Помимо обезвоживания, упрочнение разжиженной массы чувствительных глин возможно путем искусственного добавления к ним солей, приводящих к обратному преобразованию диспергированной структуры в агрегированную (Rosenqvist, 1953).

### 9.2.5. Уплотнение глин при глубоком водопонижении и снятии напора

Наличие напорного водоносного горизонта под толщей глин может создавать взвешивающее гидростатическое давление, понижающее величину гравитационного напряжения в вышележащих породах. Величина гидростатического давления находится из выражения (Дашко, 1987):

$$D = \rho_w JV, \quad (9.3)$$

где  $\rho_w$  – плотность воды,  $J$  – гидростатический градиент,  $V$  – объем взвешиваемой породы.

При больших напорах, составляющих десятки и сотни метров, гидростатическое давление может достигать значений, равных целым МПа.

Понижение столба воды на величину  $S$  снижает эффект гидростатического взвешивания и вызывает увеличение давления вышележащих пород:

$$\Delta\sigma_z = (\rho - \rho')S, \quad (9.4)$$

где  $\rho$  – плотность породы,  $\rho'$  – плотность породы с учетом взвешивания.

Рост эффективных напряжений в нормально уплотненных глинах приводит к их дополнительному уплотнению на площади, сопоставимой с размером образующейся депрессионной воронки. В практике хозяйственной деятельности подобные явления встречаются при отборе питьевых вод, откачке нефти и извлечения газа, дренировании толщи пород при устройстве подземных выработок и т.д.

В качестве примера уплотнения глинистых пород при их глубоком водопонижении можно рассмотреть Белозерское железорудное месторождение

(Мироненко, 1972). Дренажное месторождение и снижение напоров в водоносных песках на 250 м привело здесь к сжатию песчано-глинистой и мергелисто-меловой толщ, залегающей на глубине 350 м (рис. 9.14). Общая величина сжатия и опускания поверхности составила 2.5 м. Сжатие пород вызвало деформацию крепи вертикальных стволов шахт и потребовало разработки специальных конструктивных решений. Расчеты позволили оценить величину дополнительного напряжения, возникающего в перекрывающей толще при снятии напора подземных вод, и на основе теории консолидации дать прогноз ожидаемого явления.

В нефтяной и газовой геологии используется обратный эффект – нагнетание в скважины воды под большим давлением вплоть до образования гидро-разрыва – нарушения сплошности породы, образования трещин и увеличения нефте- и газоотдачи. На принципе повышения порового давления основывается также законтурное обводнение месторождения, применяющееся для более полного извлечения из недр углеводородов.

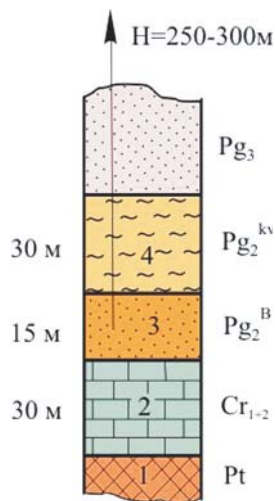
### 9.3. Оценка степени литификации глин

Под *степенью литификации* понимается состояние глин, которое они приобрели в результате постседиментационного и эпигенетического литогенеза в ходе геологической истории. Степень литификации является одним из важнейших качеств породы, определяющим во многом ее поведение под влиянием внешних и внутренних воздействий. Поэтому степень литификации может использоваться в качестве классификационного показателя, а также для предварительной оценки и прогнозирования поведения глинистых пород в различных напряженно-деформированных условиях.

Существует несколько классификаций глинистых пород по степени литификации, основанных на различных принципах. В зарубежной литературе для оценки степени изменения пород при литогенезе (прежде всего ее плотности) используется показатель, получивший название *коэффициента переуплотнения* (*OCR*), характеризующий отношение максимальной исторической нагрузки уплотнения ( $\sigma_p'$ ) к природной нагрузке, под которой находится порода в настоящее время ( $\sigma_{ov}$ ) (Lambe and Whitman, 1969):

$$OCR = \sigma_p' / \sigma_{ov}, \quad (9.5)$$

Для нахождения значения *OCR* необходимо знать величину максимальной исторической нагрузки уплотнения ( $\sigma_p'$ ), значение которой можно получить на основе изучения истории геологического развития района и условий формирования осадочной толщи, что требует специальных геологических знаний. Кроме того, определяемый коэффициент *OCR* отражает состояние породы по степени уплотнения при прогрессивном литогенезе и не учитывает изменения,



**Рис. 9.14.** Схематическая колонка нижней пачки осадочных пород Белозерского месторождения: 1 – кристаллический фундамент; 2 – мергелисто-меловая толща; 3 – пески; 4 – глины (Мироненко, 1972).

которые могут происходить в ней при эпигенезе. Процесс перехода породы из морских в континентальные условия и ее разгрузка в результате эрозии практически всегда сопровождаются эпигенетическими явлениями, которые могут существенно изменить состояние и свойства пород и сделать их не адекватными величине нагрузки  $\sigma_{ov}$ . По этой причине попытки установить корреляцию между величиной  $OCR$  и физико-механическими свойствами пород в большинстве случаев не дали положительных результатов.

Очевидно, степень литификации пород должна оцениваться, исходя из ее современного состояния с учетом всех качеств, приобретенных ею в процессе постседиментационного литогенеза и эпигенеза. И.М.Горькова (1966) предложила в основу оценки степени литификации глин взять их прочность на одноосное раздавливание ( $\sigma_c$ ), а для слабых грунтов – сопротивление задавливанию конуса ( $q_c$ ) с углом заострения  $30^\circ$ . В соответствии с этим она выделила несколько разновидностей глинистых образований:

- слабой степени литификации –  $q_c < 0.1$  МПа,
- средней степени литификации –  $\sigma_c$  и  $q_c$  равны 0.1–2 МПа,
- высокой степени литификации –  $\sigma_c = 2$ –5 МПа,
- очень высокой степени литификации –  $\sigma_c > 5$  МПа.

Основываясь на таком подходе, нами предложена новая классификация, отличающаяся от классификации И.М.Горьковой более широким диапазоном классифицируемых глинистых образований (от илов до аргиллитов и сланцев), с применением нескольких классификационных показателей (табл. 9.4).

**Таблица 9.4**

**Классификация глинистых образований по степени литификации  
(водонасыщенное состояние)**

Степень литификации	Консистенция	Структура (по преобладающему типу контактов)	Пористость, %	Прочность на одноосное раздавливание, МПа
Начальная (илы)	Текучая и текуче-пластичная	Дальняя коагуляционная	55–80	$R_k < 0.05$ (пенетрация конусом)
Слабая (пластичные глинистые породы)	Пластичная	Коагуляционная	35–60	0.03–0.5
Средняя (уплотненные глинистые породы)	Полутвердая	Смешанная	22–38	0.3–3.5
Высокая (плотные сцементированные глинистые породы)	Твердая	Кристаллизационно-цементационная	10–25	3–15
Очень высокая (аргиллиты, алевролиты, глинистые сланцы)	Твердая	Кристаллизационная	2–12	5–60

В качестве таковых предлагается использовать характеристику консистенции, тип структуры по преобладающему типу контактов, пористость и прочность на одноосное раздавливание или пенетрации конуса (для нелитифицированных отложений). Все показатели находятся на основании простейших определений, включающих одноосное раздавливание или пенетрацию конусом, изучение характера деформационной кривой при одноосном раздавливании, определение пористости. Данные о состоянии, структуре и свойствах пород относятся к природным водонасыщенным глинистым образованиям (показатель степени влажности –  $S_r$  не менее 0.9). Породы, залегающие в зоне аэрации, необходимо доводить до полного водонасыщения в условиях напряженного состояния, соответствующего природному.



## Глава 10

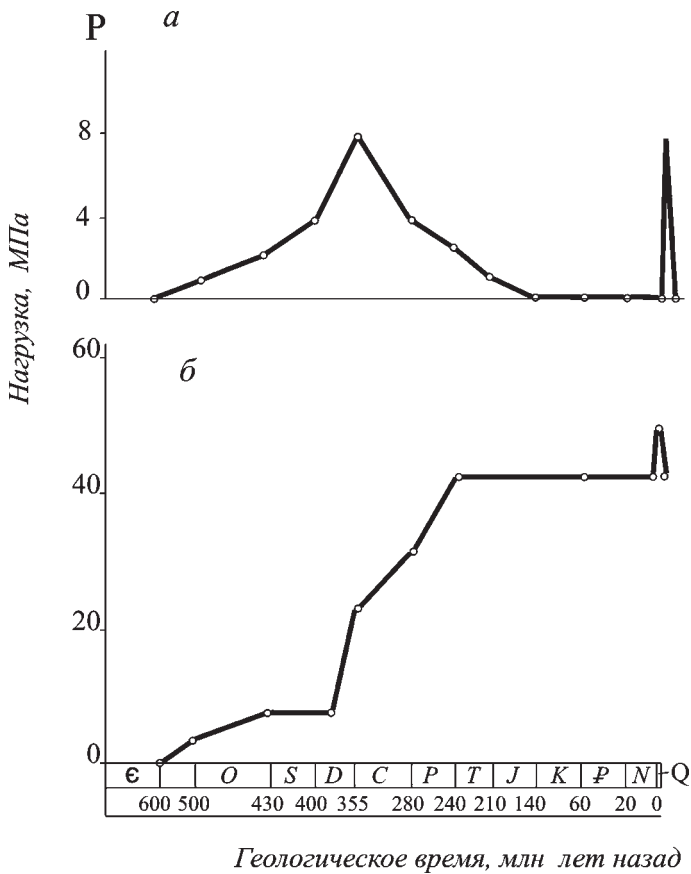
# ИСТОРИКО-ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. НЕДОУПЛОТНЕННЫЕ, НОРМАЛЬНО УПЛОТНЕННЫЕ И ПЕРЕУПЛОТНЕННЫЕ ГЛИНЫ

### 10.1. Историко-геологический анализ

Современное состояние любой глинистой породы определяется геологической историей ее литогенеза, т.е. всеми постседиментационными литогенными и эпигенными изменениями, которые она испытала в течение своего существования. С повышением плотности и уменьшением пористости происходят качественные изменения в породе, обуславливающие ее структурные особенности, характер структурных связей, типы контактов, соотношение между связанной и свободной водой и др. Поэтому анализ геологической истории глинистых образований – путь к познанию причин существования огромного разнообразия их состояний и свойств в земной коре. Кроме того, он дает возможность находить оптимальную методику изучения физико-механических свойств, объяснять получаемые данные, прогнозировать поведение исследуемых глин. Отсутствие такого подхода не позволяет проводить анализ закономерностей поведения глин, опирающийся на фундаментальные теоретические знания.

Важнейшие характеристики историко-геологического анализа – нагрузка, которую испытала порода на протяжении всей истории литогенеза, и соответствующие ей плотность и пористость. Величина нагрузки от вышележащих толщ на разных этапах геологической истории определяется по сводному геологическому разрезу и средней плотности перекрывающих пород. На этапах воздымания толщ и развития эрозионных процессов мощность перекрывающих пород устанавливается по палеогеографическим построениям. Таким образом, для территорий, хорошо изученных в геологическом отношении, удастся построить график изменения нагрузки от вышележащих пород на изучаемую толщу глин в функции временной геологической шкалы.

В качестве примера на рис. 10.1 приведен график изменения нагрузки на верхнепротерозойско-кембрийские глины для районов г.г. Санкт-Петербурга и Вологды, построенный В.Д. Ломтадзе (1984). В районе Санкт-Петербурга в течение палеозоя верхнепротерозойско-кембрийские породы были перекрыты 300–350 м толщей кембрийских, ордовикских и девонских отложений, создававших нагрузку до 6–8 МПа (рис. 10.1, а). Однако начиная с карбона этот покров подвергался размыву и к началу четвертичного периода был полностью уничтожен, что привело к полной разгрузке рассматриваемых глинистых толщ. В четвертичный период территория неоднократно покрывалась ледниками, максимальная толща которых достигала 1000 м, а расчетная нагрузка – око-

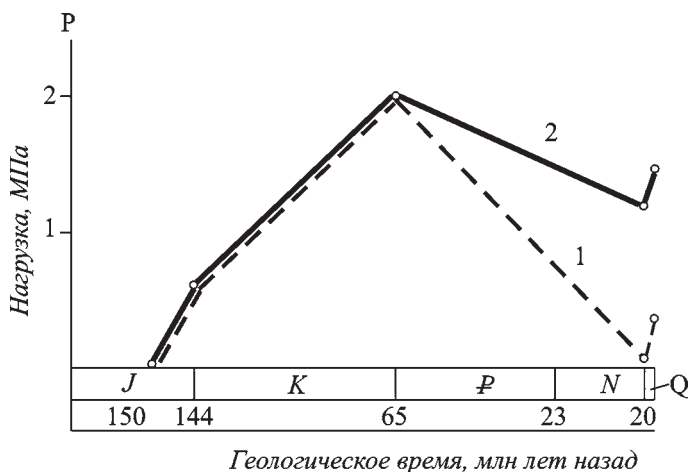


**Рис. 10.1.** Историко-геологическая кривая уплотнения верхнепротерозойско-кембрийских глин районов г. Санкт-Петербурга (а) и г. Вологды (б) (В.Д.Ломтадзе, 1984).

ло 8–9 МПа. Учитывая, что толща пород под ледником находилась в мерзлом состоянии, эффект от его уплотняющего действия может быть менее значимым. После таяния ледников ледниковый покров составил 5–100 м, который и определил современную нагрузку на глины. В результате в районе Санкт-Петербурга верхнепротерозойско-кембрийские глины имеют пористость 30% и остаются в тугопластичном или полутвердом состоянии.

В районе Вологды уплотнение глин шло совершенно иначе (рис. 10.1, б). Оно развивалось здесь по непрерывно возрастающей траектории по мере погружения пород на глубину около 2 км. В результате литогенеза глины превратились в аргиллиты с пористостью 15%.

Другим примером может быть историко-геологический анализ уплотнения юрских глин на территории г. Москвы (рис. 10.2). Образовавшиеся здесь в средне- и верхнеюрское время отложения глин мощностью до 40–50 м в течение мелового периода (80 млн лет) подвергались постепенному нагружению с увеличением перекрывающей их толщи меловых глинисто-песчаных отложений. Максимальная



**Рис. 10.2.** Историко-геологическая кривая уплотнения верхнеюрских глин на территории г. Москвы: 1 – Хорошевский район, 2 – район Теплого стана.

мощность меловых отложений к концу мелового периода достигла 80–100 м, что соответствовало нагрузке в 1.6–2.0 МПа. В течение последующих 65 млн лет юрские глины подвергались длительной разгрузке в результате эрозии и денудации. При этом интенсивность размыва в различных частях территории города была неодинаковой (Москва. Геология и город, 1997). Наибольшей она была в центральной, северной, северо-западной, северо-восточной и восточной частях территории, где к концу кайнозоя перекрывающая толща меловых пород была практически полностью эродирована, а в ряде мест, особенно в пределах доледниковых эрозионных врезов, полностью или частично размыта и сама юрская толща. Поэтому к началу четвертичного периода нагрузка на оставшиеся юрские глины в этих частях территории города была близка к нулевой (рис. 10.2, линия 1).

Значительно медленнее процесс эрозии развивался в юго-западной и южной частях города в районе Теплого стана, где сохранилась перекрывающая толща меловых отложений мощностью до 60 м, что обусловило там наличие уплотняющей нагрузки на юрские глины в течение всего кайнозоя не менее чем 1.0–1.2 МПа (рис. 10.2, линия 2).

В относительно короткий четвертичный период на всей территории города образовались ледниковые отложения мощностью до 30 м, которые «пригрузили» юрские глины нагрузкой не более 0.6 МПа. На участках развития современной долины р. Москвы мощность ледниковых и аллювиальных отложений, перекрывающих юрские глины, составила от 10 до 60 м, что создало современную природную нагрузку на глины, не превышающую 0.2–1.2 МПа.

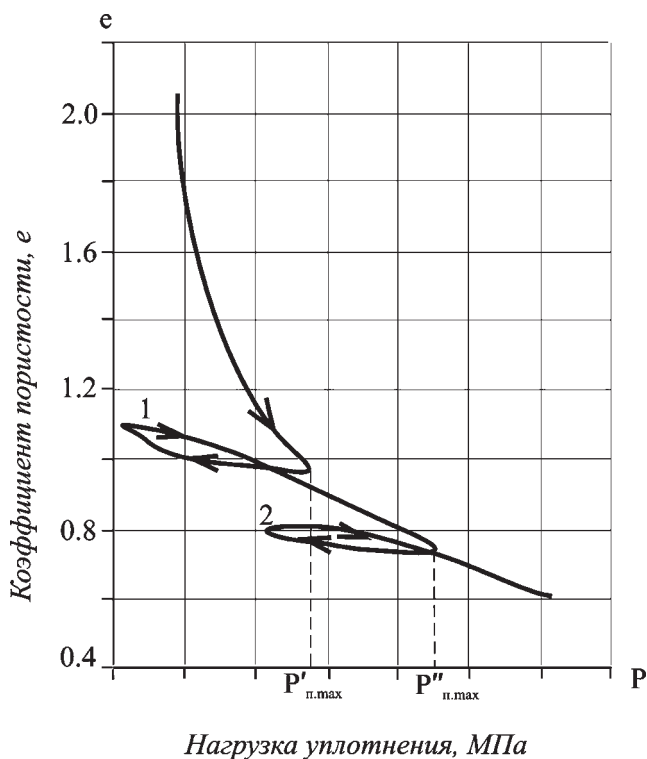
В результате рассмотренной выше истории уплотнения верхнеюрские глины в условиях их современного залегания имеют неодинаковые свойства в различных частях города. Так в районе Теплого стана общий модуль деформации юрских глин оксфордского яруса составляет 30–35 МПа, а в центральной части города 11–15 МПа.

При проведении историко-геологического анализа важно знать не только нагрузки, действовавшие на породу, но и степень уплотнения породы, т.е. из-

менение ее плотности и пористости. В главе 8 при рассмотрении литогенеза глин были обобщены данные ряда исследователей по изучению зависимости пористости глин от глубины их погружения (см. рис. 8.11–8.13). Все полученные зависимости имеют вид кривых, постепенно выполаживающихся по мере увеличения мощности перекрывающих осадков. Из этих данных следует, что каждая глина характеризуется собственной (индивидуальной) историко-геологической кривой сжатия, что связано с особенностями ее минерального состава, дисперсности и другими факторами.

Для седиментационных бассейнов, где глинистая толща испытывает постепенное нагружение, получение графиков зависимости пористости от глубины погружения осадка не представляет большой трудности. Во всех других условиях глинистые отложения могут иметь изменчивую траекторию природного нагружения, обусловленную чередованием этапов погружения, поднятия и эрозии отложившихся осадков. В этих случаях график уплотнения глинистых пород будет более сложный (рис. 10.3).

Важно отметить, что после разгрузки и разуплотнения на стадии нового этапа нагружения порода выходит на прежнюю траекторию графика уплотнения при некотором превышении прежней максимальной исторической нагрузки ( $P'_{п.маx}$  и  $P''_{п.маx}$ ). Это дает возможность построения историко-геологической



**Рис. 10.3.** График историко-геологического уплотнения глины, осложненного двумя циклами разгрузки (1 и 2).  $P'_{п.маx}$  и  $P''_{п.маx}$  — максимальные нагрузки уплотнения, предшествующие циклам разуплотнения.

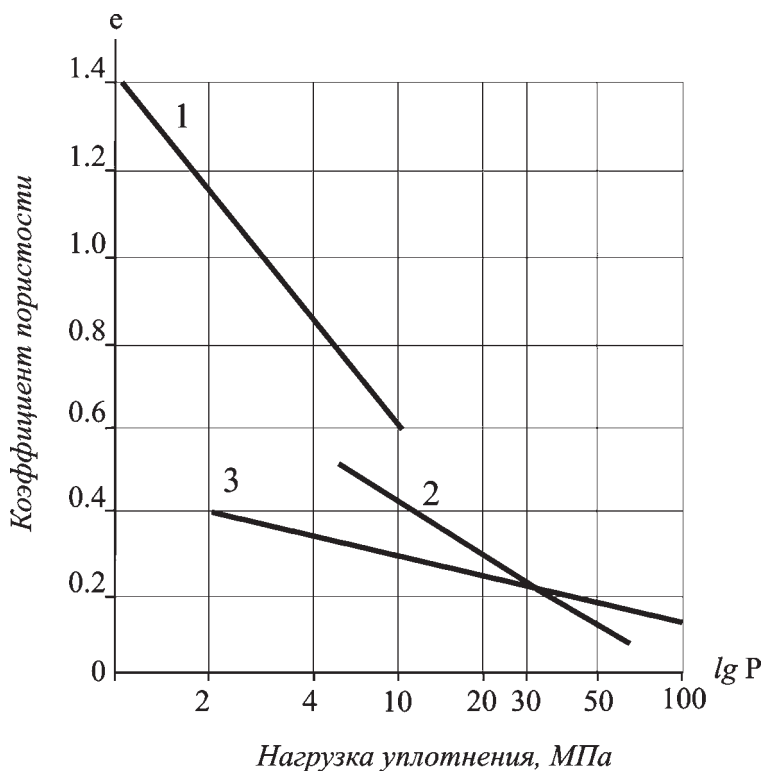
кривой уплотнения исследуемой глины, если известны максимальные исторические нагрузки уплотнения для нескольких глубин погружения осадка.

Несмотря на индивидуальный характер уплотнения различных глинистых толщ, характер графиков их историко-геологического уплотнения остается очень близким. Это позволило Ю.В.Мухину (1963) установить важную зависимость – графики историко-геологического уплотнения глин в природных условиях в полулогарифмическом масштабе представляют прямые линии, различающиеся только углом наклона к оси абсцисс. Уравнение этой зависимости имеет следующий вид:

$$\frac{e_1 - e_2}{\lg p_1 - \lg p_2} = \operatorname{tg} \alpha, \quad (10.1)$$

где  $e_1$  и  $e_2$  – коэффициент пористости глины при двух различных нагрузках уплотнения  $p_1$  и  $p_2$ ,  $\alpha$  – угол наклона графика уплотнения к оси абсцисс.

Полученная закономерность была подтверждена данными по изучению уплотнения широко распространенных толщ верхнеюрских глин центральных районов европейской части России, майкопских глин Предкавказья, верхнепротерозойско-кембрийских глин северо-запада европейской части России (рис. 10.4).



**Рис. 10.4.** Полулогарифмические графики историко-геологического уплотнения различных глин: 1 – верхнеюрские глины центральных районов Европейской части России, 2 – майкопские глины Предкавказья, 3 – верхнепротерозойско-кембрийские глины северо-запада европейской части России.



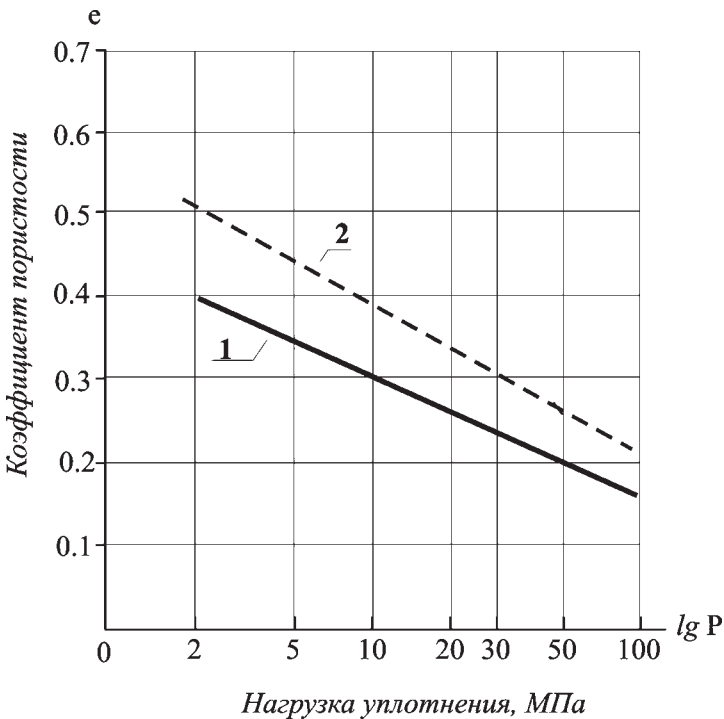
Интересно, что графики уплотнения глин в лабораторных условиях в большом диапазоне нагрузок также представляют в полулогарифмическом масштабе прямую линию. Однако они залегают выше графика природного уплотнения тех же глин и имеют наклон отличный от наклона последнего (рис. 10.5). Это объясняется несоответствием напряженного состояния в природных условиях и компрессионном приборе. Кроме того, в природных условиях со временем могут изменяться физико-химические условия, оказывающие влияние на уплотнение глины. По этой причине лабораторные эксперименты не позволяют в точности воспроизводить природные условия и получать достоверные данные о закономерностях литификационного уплотнения глин.

## 10.2. Уплотненность глин

В.А. Приклонский ввел понятие о *степени уплотненности* глинистых пород, которую он предложил находить из выражения:

$$K_d = \frac{e_L - e}{e_L - e_p}, \quad (10.2)$$

где  $e_L$ ,  $e_p$  и  $e$  – коэффициенты пористости, отвечающие соответственно пределу текучести, пределу пластичности, а также естественной влажности глины.



**Рис. 10.5.** Полулогарифмический график уплотнения верхнепротерозойско-кембрийской глины в природных (1) и лабораторных (2) условиях (по данным Мухина, 1963).

Предложенный показатель не может использоваться для сравнительной оценки историко-геологической уплотненности глины, поскольку показывает степень современной уплотненности по отношению к уплотненности глины при пределах пластичности.

По этой же причине нельзя использовать показатель уплотнения, предложенный Н.Я.Денисовым (1951),  $k = e_L / e$ , где  $e$  – коэффициент приведенной пористости исследуемой глины, а  $e_L$  – ее коэффициент пористости при пределе текучести. Этот показатель показывает, во сколько раз уплотнился осадок после преодоления верхнего предела пластичности без указания нагрузки и траектории уплотнения.

В практических целях значительно большее значение имеют сведения о современной и исторической уплотненности глины. Иными словами следует знать, как соотносятся максимальная нагрузка, действовавшая на породу в ходе геологической истории, с природной нагрузкой, действующей в настоящее время. По этим значениям возможно судить о современном состоянии исследуемой глины относительно историко-геологической кривой уплотнения и, таким образом, определять, на какой ветви уплотнения (прямой или обратной) она находится.

При сравнительной оценке степени природного уплотнения глины используют несколько параметров: а) значение максимальной нагрузки уплотнения, которую порода испытала в ходе литогенеза ( $P_{п, \max}$ ) и соответствующее ей значение минимального коэффициента пористости  $e_{\min}$ ; б) значение природной нагрузки ( $P_{п}$ ), под которой находится порода в настоящее время, и соответствующая ей величина коэффициента пористости ( $e_{п}$ ); в) значение коэффициента историко-геологической пористости ( $e_{п}$ ), который имела порода на этапе прогрессивного уплотнения при нагрузке соответствующей современной ( $P_{п}$ ) (находится по историко-геологической кривой уплотнения). Сравнение этих параметров позволяет установить состояние относительной уплотненности породы, имеющее важное значение при изучении физико-механических свойств глин:

1.  $P_{п} = P_{п, \max}, e_{п} > e_{\min}$ ;
2.  $P_{п} = P_{п, \max}, e_{п} = e_{\min}$ ;
3.  $P_{п} < P_{п, \max}, e_{п} > e_{п} > e_{\min}$ .

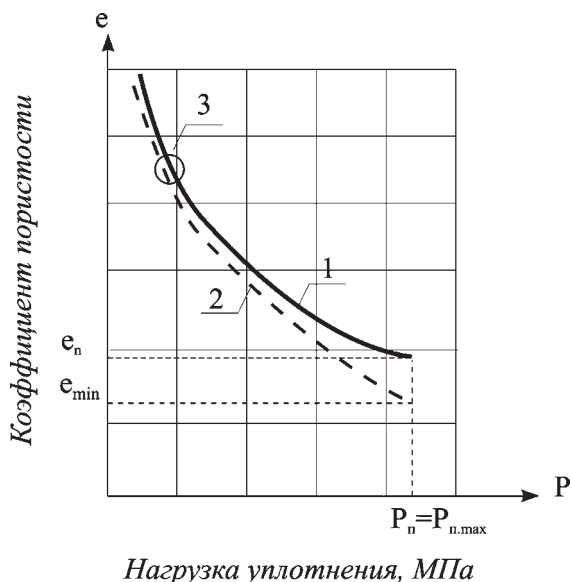
В соответствии с этими вариантами соотношений параметров в механике грунтов принято выделять три состояния глин по уплотненности: недоуплотненные, нормально уплотненные и переуплотненные глины.

### 10.2.1. Недоуплотненные глины

К *недоуплотненным* относятся глины, современная нагрузка которых от вышележащей толщи равна их максимальной исторической нагрузке ( $P_{п} = P_{п, \max}$ ). Основной особенностью этих глин является то, что их пористость превышает пористость, соответствующую историко-геологической кривой уплотнения. Недоуплотненные глины как бы отстают по величине уплотненности от историко-геологического уплотнения. В результате реальный коэффициент пористости таких глин оказывается выше ожидаемого ( $e_{п} > e_{\min}$ ) (рис. 10.6).

Формирование недоуплотненных глин в природных условиях может происходить на любой стадии литогенеза в результате образования геохимического барьера или других эпигенетических процессов, приводящих к аномальному

**Рис. 10.6.** График уплотнения недоуплотненных глин: 1 – природное уплотнение, 2 – гипотетический график историко-геологического уплотнения, 3 – начало эпигенетического уплотнения структурных связей.

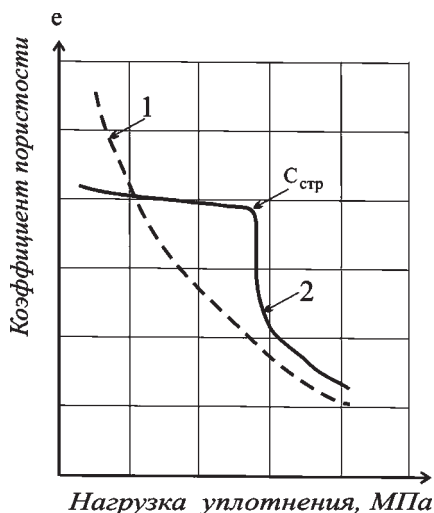


упрочнению структурных связей и формированию структуры, выдерживающей нагрузку большую, чем природное давление. В результате, график природного уплотнения глины (рис. 10.6, кривая 1) оказывается менее крутым по сравнению с историко-геологической кривой уплотнения (рис. 10.6, кривая 2).

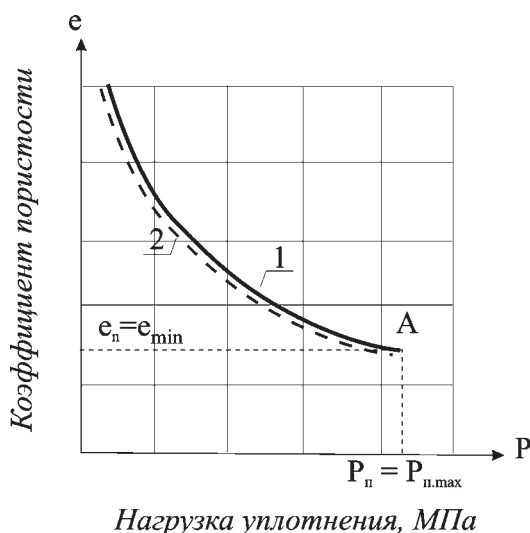
При испытании недоуплотненных глин в компрессионных приборах в дренированных условиях наблюдается точка излома кривой, соответствующая структурной прочности образца на сжатие ( $c_{стр}$ ) (рис. 10.7, а). Начальный участок на кривой сжатия (при  $P < c_{стр}$ ) имеет относительно небольшой уклон наклона по сравнению с гипотетической кривой историко-геологического уплотнения. При переходе через точку структурной прочности ( $c_{стр}$ ) происходит быстрое сжатие образца (просадка), после чего образец уплотняется при наращивании нагрузки по траектории близкой к кривой историко-геологического уплотнения.

Преодоление  $c_{стр}$  и разрушение естественной структуры у недоуплотненных песчаных и пылеватых глинистых грунтов сопровождается, как правило, разжижением и потерей прочности. В более тяжелых по составу глинистых образованиях разжижению может способствовать метастабильное состояние разрушенной структуры.

Типичным примером недоуплотненной глины являются «чувствительные» глины, описанные в разделе 9.2.4. Другим примером могут служить лёссы, большинство которых имеет недоуплотненную структуру по отношению к давлению вышележащей толщи. Существует несколько теорий формирования такой структуры. Согласно одной из них образование недоуплотненной структуры лессов происходит на стадии седиментогенеза и начальной стадии диагенеза в условиях засушливого климата. Такие условия способствуют образованию ионно-электростатических и цементационных связей на ограниченных по площади переходных контактах и формированию достаточно прочной структуры, способной выдерживать вес вышележащих пород без уплотнения. По



**Рис. 10.7.** График компрессионного уплотнения недоуплотненных глин: 1 – кривая историко-геологического уплотнения, 2 – кривая компрессионного уплотнения,  $C_{стр}$  – структурная прочность глины при сжатии.



**Рис. 10.8.** Графики уплотнения нормально уплотненных глин: 1 – природное уплотнение; 2 – гипотетический график историко-геологического уплотнения. А – точка на кривой уплотнения, соответствующая нагрузке  $P_n = P_{n,max}$ .

этой причине образуется недоуплотненная структура, при замачивании которой происходит переход контактов цементационной и ионно-электростатической природы в менее прочные коагуляционные контакты. В результате лессовая толща уплотняется (дает просадку) даже под собственным весом.

### 10.2.2. Нормально уплотненные глины

Глины, историко-геологическая нагрузка уплотнения которых не превышает современную нагрузку ( $P_n = P_{n,max}$ ), а коэффициент пористости соответствует минимальному (историческому) коэффициенту пористости ( $e_n = e_{min}$ ), получили название *нормально уплотненных*.

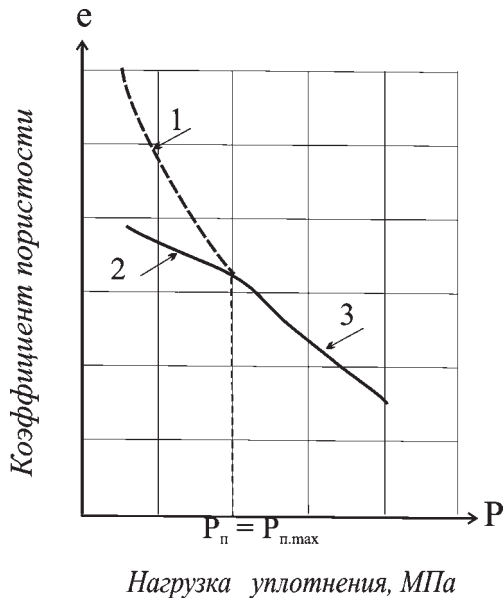
График уплотнения таких глин совпадает с историко-геологической кривой (рис. 10.8). Образование нормально уплотненных глин идет при прогрессивном наращивании уплотняющей нагрузки и пропорциональном снижении пористости. Поэтому в точке А современная нагрузка ( $P_n$ ) на такие глины равна  $P_{n,max}$ , а коэффициент пористости ( $e_n$ ) – величине ( $e_{min}$ ).

При лабораторном испытании на компрессионное сжатие нормально уплотненных глин в дренированных условиях под нагрузками меньшими  $P_{n,max}$  их сжатие идет по кривой разгрузки. Потому кривая компрессионного сжатия находится ниже начального участка историко-геологической кривой (рис. 10.9). При  $P > P_{n,max}$ , уплотнение глины интенсифицируется и идет по траектории близкой к прогнозируемому графику историко-геологического уплотнения.

При работе с нормально уплотненными глинами важно знать суммарную нагрузку от веса вышележащих толщ на глубине заложения фундамента и

нагрузки от сооружения. Если эта нагрузка больше  $P_{п., \max}$ , то изучение деформационных свойств глины необходимо вести по первичной ветви ее уплотнения при нагрузке  $P > P_{п.} = P_{п., \max}$ .

Нормально уплотненные глины встречаются на любых глубинах среди пород различного возраста и генезиса. Важно, чтобы они постоянно находились в условиях прогрессивного литогенеза и не подвергались разгрузке или другим процессам эпигенеза. Типичными нормально уплотненными могут считаться осадки современных морских бассейнов, среди которых можно найти отложения, находящиеся на любой стадии литогенеза. Однако наиболее часто нормально уплотненными оказываются глины, встречающиеся среди молодых отложений, находящихся на этапе диагенеза. Для них характерна относительно невысокая прочность и преобладание коагуляционных структур.



**Рис. 10.9.** График компрессионного уплотнения нормально уплотненных глин: 1 — кривая историко-геологического уплотнения, 2 — кривая компрессионного уплотнения по ветви разгрузки, 3 — кривая первичного уплотнения при нагрузке  $P > P_{п.} = P_{п., \max}$ .

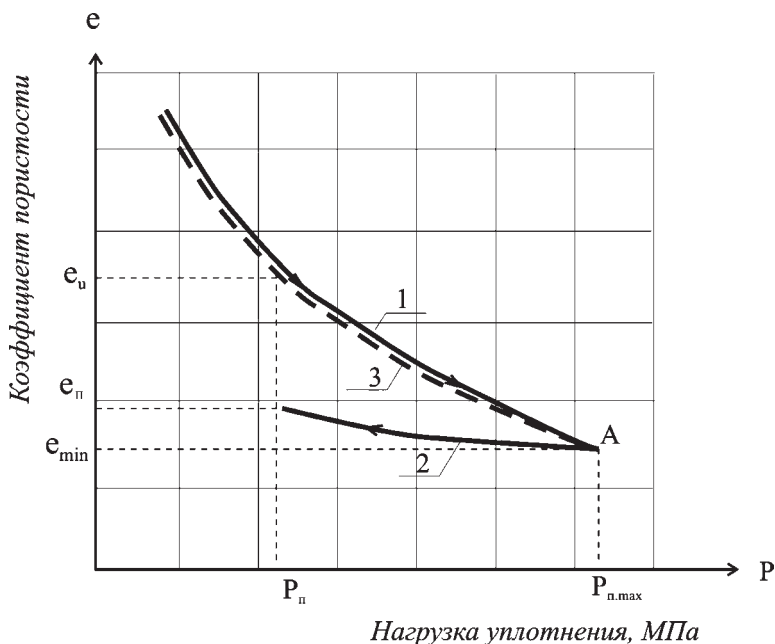
### 10.2.3. Переуплотненные глины

Большинство глин, залегающих ранее на большой глубине и оказавшихся впоследствии приближенными к дневной поверхности, находятся в *переуплотненном состоянии*. Переуплотненным следует считать такое состояние породы, когда коэффициент пористости  $e_e$ , отвечающий современной природной нагрузке ( $P_{п.}$ ), больше коэффициента пористости ( $e_{\min}$ ), соответствующего максимальной природной нагрузке, которую порода претерпела в ходе историко-геологического уплотнения ( $P_{п., \max}$ ), и меньше коэффициента пористости ( $e_{п.}$ ), отвечающего нагрузке  $P_{п.}$  на ее историко-геологической кривой сжатия (рис. 10.10).

Образование переуплотненных глин идет в результате тектонических движений, приводящих к эрозии перекрывающих толщ и разгрузке глин. Снятие нагрузки приводит к упругому разуплотнению глинистых пород и повышению их пористости. Этот процесс наиболее выражен у сильно литифицированных глин, обладающих жесткими структурными связями кристаллизационной и цементационной природы.

При снятии нагрузки до величины меньшей давления набухания к упругому разуплотнению может добавиться набухание глины, а у сильно литифицированных глин — образование микротрещин, что увеличивает ее пористость. Однако во



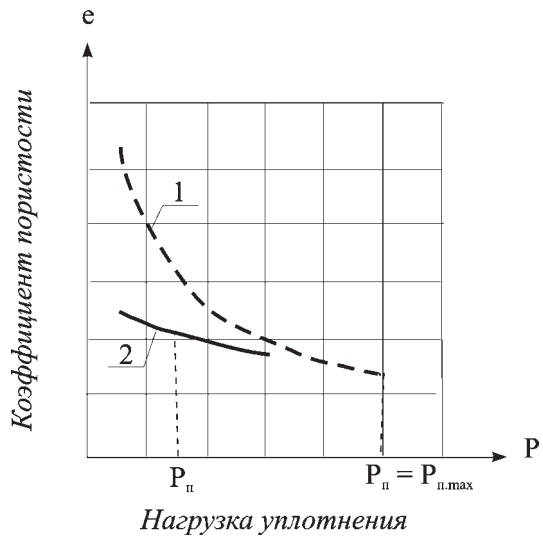


**Рис. 10.10.** График уплотнения переуплотненной глины: 1 – ветвь нагрузки; 2 – ветвь разгрузки; 3 – гипотетический график историко-геологического уплотнения.

всех случаях коэффициент пористости породы, находящейся на ветви разгрузки, остается выше минимального коэффициента пористости ( $e_{\min}$ ), соответствующего максимальной исторической нагрузке ( $P_{n,\max}$ ), и ниже коэффициента пористости, который она имела при первичном уплотнении под нагрузкой равной современной ( $P_n$ ). Так, например, верхнеюрские глины центральной части Русской платформы, претерпевшие уплотнение от толщи перекрывающих пород мощностью около 80 м, приобрели коэффициент пористости около 0.70. В течение кайнозоя произошла их разгрузка. Однако даже на участках, где перекрывающие породы были полностью размыты, коэффициент пористости верхнеюрских глин сохранился равным 0.9, что значительно ниже коэффициента пористости этих глин ( $e \approx 1.5$ ) при их первичном уплотнении ( $e_n$ ) на начальной стадии литогенеза, когда уплотняющая нагрузка была также ничтожно малой.

При работе с переуплотненными глинами суммарная нагрузка уплотнения (природная нагрузка + нагрузка от сооружения), как правило, остается существенно ниже исторической максимальной нагрузки ( $P_{n,\max}$ ). Поэтому исследование свойств переуплотненных глин ведется на ветви их разгрузки (рис. 10.11). По своим показателям такие глины существенно превышают нормально уплотненные и тем более недоуплотненные глины. Сжимаемость большинства переуплотненных глин (не претерпевших выветривания и набухания) достаточно низкая и носит в основном упругий характер. Глины часто содержат кристаллизационные и цементационные контакты, не характерные для нормально уплотненных пород, залегающих на аналогичных глубинах. С этим связаны все особенности их прочностного и деформационного поведения.

Переуплотненные глинистые породы широко распространены, особенно в горно-складчатых районах. К ним относятся все глинистые толщи, сформировавшиеся в морских условиях и претерпевшие глубокие изменения вплоть до трансформации в цементированные глины и аргиллиты, а затем в результате тектонических движений и процессов эрозии, оказавшиеся на поверхности Земли или вблизи ее. В платформенных условиях переуплотненные глины образуются на этапе континентального развития территорий, когда в результате длительного процесса эрозии они оказываются разуплотненными. То же можно сказать о моренах, формирование которых происходило при уплотняющем действии мощной тощи льда, а после таяния ледника оказавшихся на поверхности под значительно меньшими природными нагрузками.



**Рис. 10.11.** График компрессионного уплотнения переуплотненных глин: 1 — кривая историко-геологического уплотнения, 2 — кривая компрессионного уплотнения.

### 10.3. Оценка уплотненности глин по степени их литификации

При практической деятельности очень важна предварительная оценка глинистых пород по их уплотненности, которую можно сделать, не прибегая к сложным построениям историко-геологической кривой и анализу палеогеографической обстановки формирования глин. Знание об уплотненности глины позволяет получить представление об условиях ее формирования и литогенеза, давать предварительную оценку состояния породы и свойств, выбрать правильную методику исследований, дать ориентировочный прогноз ее поведения при консолидации, увлажнении, сдвиговых и других испытаниях. Наиболее простой способ решения этой задачи — сопоставление состояния и свойств изучаемой породы со степенью литификации, которую она должна была бы иметь на глубине ее современного залегания.

Известно, что в строительной практике большое значение имеет определение степени уплотнения пород, залегающих в большинстве случаев на глубинах не более 100–150 м. Исключение составляет тоннельное, шахтное и некоторые другие специальные виды строительства. Современная природная нагрузка на таких глубинах не превышает 2–3 МПа, что соответствует зоне позднего диагенеза (см. табл. 8.1 и 8.2). В соответствии с классификацией глин по степени их литификации (см. табл. 9.4), залегающие на такой глубине породы должны обладать слабой степенью литификации. Это означает, что в нормально уплотненном состоянии их пористость не может быть меньше 35%, а прочность на

одноосное раздавливание – более 0.03–0.5 МПа. В водонасыщенном состоянии они должны иметь пластичную консистенцию. Линейный участок на деформационном графике одноосного раздавливания таких глин практически отсутствует, а форма графика и величина прочности зависит от скорости деформирования (см. рис. 6.12). Если параметры изучаемых глин превышают указанные значения, это значит, что породы переуплотнены. С этих позиций, например, с очевидностью можно утверждать, что моренные глинистые грунты, залегающие обычно на глубинах не более нескольких десятков метров, являются переуплотненными.

Аналогичным образом может быть сделано суждение относительно недоуплотненных глин, для которых характерна высокая пористость, превышающая пористость глин слабой степени литификации, а главное – повышенная прочность, часто превышающая пределы общепринятой величины для пород этой степени литификации (см. табл. 9.4). Кроме того, при одноосном или компрессионном сжатии на деформационном графике таких глин наблюдается резкий перегиб кривой, соответствующий структурной прочности (см. рис. 10.7). Под нагрузками, менее природной, эти породы проявляют слабую сжимаемость, а после преодоления структурной прочности (что обычно бывает при нагрузках, превосходящих природные) – происходит их быстрое уплотнение типа просадки.

## ЛИТЕРАТУРА

- Авчан Г.М., Матвеев А.А., Стефанкевич З.Б.* Петрофизика осадочных пород в глубинных условиях. М.: Недра, 1979. 224 с.
- Амелина Е.А., Щукин Е.Д.* Изучение некоторых закономерностей формирования контактов в пористых дисперсных структурах // Коллоидн. жур., 1970. Т. 32. №6. С. 795–800.
- Ананян А.А.* Оценка средней толщины пленок воды в талых и мерзлых тонкодисперсных горных породах // Связанная вода в дисперсных системах. Вып. 2. М.: Изд-во МГУ, 1972. С. 106–113.
- Ананян А.А., Полтев Н.Ф.* О нерастворяющемся объеме воды, содержащейся в тонкодисперсных горных породах // Мерзлотные исследования. Вып. XVIII. М.: Изд-во МГУ, 1979. С. 193–195.
- Аралсорская сверхглубокая скважина (геологические результаты) // Тр. Московского ин-та нефтестехнической и газовой промышленности. Вып. 10 / Под ред. Ю.М. Васильева. М.: Недра, 1972. 264 с.
- Бабак В.Г.* Прочность пористых твердых тел // Автореф. дисс. канд. физ.-мат. н. М.: МГУ, 1974. 20 с.
- Бабак В.Г., Козуб С.П., Соколов В.Н., Осипов В.И.* Методика прецезионного измерения энергии взаимодействия конденсированных тел в различных физико-химических условиях // Изв. АН СССР. Сер. физ. Т. 41. 1977. С. 2401–2407.
- Бабак В.Г., Соколов В.Н., Свешиникова Е.В., Осипов В.И.* Прямое измерение сцепления между частицами слюды в водных растворах поливинилового спирта // Инженерная геология. 1984. № 4. С. 57–63.
- Бевзюк В.М.* Классификационные признаки ила // Вопросы надежности и прочности оснований транспортных сооружений. Л.: Институт инженеров ж/д транспорта. 1973. С. 65–80.
- Бейлин А.Ю.* Структурная молекулярно-кинетическая теория простых текучих тел. (Природа чистой жидкой воды и ее паров) // Башкирский химический журнал. 2001. Т. 8. № 3. С. 4–46.
- Белов Н.В.* Очерки по структурной минералогии // Минералогический сборник Львовского геологического общества. 1949. № 3. С. 30–40.
- Белов Н.В., Литвинская Г.П.* Новые представления об изоморфизме // Вестн. МГУ. Сер. Геология. 1966. № 6. С. 17–27.
- Белянкина Е. Д., Гурьева Э. Я., Игнатова М. Д. и др.* Генезис и типизация промышленного мусковита // Тр. Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии. М.: Наука, 1968. Вып. 12. 154 с.
- Бернал Дж., Фаулер Р.* Структура воды и ионных растворов // Успехи физических наук. 1934. Т. 14. № 5. С. 586–594.
- Блох А.М.* Структура воды и геологические процессы. М.: Недра, 1969. 216 с.
- Бокий Г.Б.* Кристаллохимия. М.: Изд-во МГУ, 1960. 357 с.
- Бокий Г.Б.* Кристаллохимические соображения о поведении воды в мерзлых глинистых грунтах // Вестн. МГУ. Сер. Геология. 1961. № 1. С. 15–21.
- Бондарик Г.К.* Общая теория инженерной (физической) геологии. М.: Недра, 1981. 254 с.
- Бочарова Н.С.* Рассеяние органического вещества и его влияние на характерные свойства глинистых отложений // Глины, их минералогия, свойства и практическое значение / Под ред. Ф.В. Чухрова. М.: Наука, 1970. 271 с.
- Бьеррум Л., Розенквист И.* Некоторые опыты с искусственно осажденными глинами //

- Проблемы инженерной геологии. М.: Изд-во иностранной литературы, 1960. Вып. 2. С. 91–110.
- Ваганов В.П.* Экспериментальное изучение физико-химических закономерностей формирования кристаллизационных контактов при срастании отдельных кристаллов // Автореф. дисс. канд. хим. н. М.: МГУ, 1975. 16 с.
- Варламов С.* Тепловые свойства воды // Квант. 2002. № 3. С. 10–12.
- Вассоевич Н.Б.* Образование нефти в терригенных отложениях // Тр. ВНИИГРИ. Вып. 128. 1958. 220 с.
- Вассоевич Н.Б.* Опыт построения типовой кривой гравитационного уплотнения глинистых осадков // Новости нефтяной техники. Геология. 1966. № 4. С. 11–13.
- Вассоевич Н.Б.* Теория осадочно-миграционного происхождения нефти (исторический обзор и современное состояние) // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1967. № 11. С. 135–156.
- Волярович М.П.* Исследование физико-механических свойств горных пород при высоких давлениях и температурах // Экспериментальные исследования в области глубинных процессов. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 51–56.
- Воронкевич С.Д.* Основы технической мелиорации грунтов. М.: Научный мир, 2005. 428 с.
- Воюцкий В.В.* Курс коллоидной химии. Изд. 2-е, перераб. и доп. М.: Химия, 1975. 512 с.
- Вялов С.С.* Реологические основы механики грунтов. М.: Высш. шк., 1978. 447 с.
- Гегузин Я.Е.* Физика спекания. М.: Наука, 1967. 360 с.
- Геологические тела (терминологический справочник) / Под ред. Ю.А.Косыгина, В.А.Кулындашева, В.А.Соловьева. М.: Недра, 1986. 334 с.
- Голодковская Г.А.* О влиянии тектонических процессов на формирование инженерно-геологических свойств горных пород // Вопросы инженерной геологии и грунтоведения. Вып. 2. М.: Изд-во МГУ, 1968. С. 17–34.
- Голодковская Г.А.* Влияние тектонических процессов на формирование инженерно-геологических особенностей горных пород // Теоретические основы инженерной геологии. Геологические основы / Под ред. Е.М.Сергеева. М.: Недра, 1985. 332 с.
- Горькова И.М.* Деформационные особенности осадочных пород различной степени литификации как основа прогноза инженерно-геологических процессов // Природные физико-геологические и инженерно-геологические процессы и явления. М.: Изд-во АН СССР, 1963.
- Горькова И.М.* Структурные и деформационные особенности осадочных пород различной степени уплотнения и литификации. М.: Наука, 1965. 128 с.
- Горькова И.М.* Теоретические основы оценки осадочных пород в инженерно-геологических целях. М.: Наука, 1966. 135 с.
- Горькова И.М., Душкина Н.А., Окнина Н.А., Рябичева К.Н., Четиков В.Ф.* Природа пылуности последнедевонских глин Прибалтийской низменности КАССР // Формирование инженерно-геологических свойств глинистых пород в процессе литогенеза. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 53 с.
- Горькова И.М., Рябичева К.Н.* Опыт изучения структурно-механических свойств некоторых глинистых пород // Тр. лабор. гидрогеол. проблем им. Ф.П.Саваренского. М.: АН СССР, 1959. Т. XII.
- Грабовска-Ольшевска Б., Оситов В.И., Соколов В.Н.* Атлас микроструктур глинистых пород. Варшава: Państwowe Wydawnictwo Naukowe, 1984. 414 с.
- Градусов Б.П.* Минералы со смешанослойной структурой в почвах. М.: Наука, 1976. 128 с.
- Грамберг И.С.* Основные направления диагенетического преобразования поровых вод и поглощенного комплекса морских глинистых отложений // Физические и химические процессы и фации. М.: Наука, 1968. С. 109–115.
- Грибина И.А., Тарасевич Ю.И.* Изучение состояния воды в каолините методом ИК спектроскопии // Геохимия. 1971. №7. С. 878–882.
- Грим Р.Е.* Минералогия глин. М.: Изд-во иностр. литературы, 1956. 454 с.
- Грим Р.Е.* Минералогия и практическое использование глин. Пер.с англ. М.: Мир, 1967. 510 с.
- Грунтоведение / Под ред. Е.М.Сергеева. М.: Изд-во МГУ, 1983. 398 с.



- Гуриков Ю.В. Структура и термодинамические свойства воды. Применение модели Самойлова к расчету свободной энергии воды // Структурная химия. 1965. № 6. С. 817–824.
- Дашко Р.Э. Механика горных пород. М.: Недра, 1987. 263 с.
- Денисов Н.Я. О природе деформаций глинистых пород. М.: Изд-во министерства речного флота СССР, 1951. 200 с.
- Дерягин Б.В. Исследование по внешнему трению и прилипанию // Журн. физ. химии. 1935. Т. 6. № 10. С. 1306–1319.
- Дерягин Б.В. К вопросу об определении понятия расклинивающего давления // Коллоидн. журн. 1955. Т. 17. № 3. С. 207–214.
- Дерягин Б.В. Об отталкивательных силах между заряженными коллоидными частицами и теории медленной коагуляции и устойчивости лиофобных золей // Коллоидн. журн. 1940. Т. 6. № 4. С. 291–310.
- Дерягин Б.В. Сольватные слои как особые граничные фазы // Тр. Всесоюзн. конф. по коллоидн. химии. Киев: Изд-во АН УССР, 1952. С. 26–51.
- Дерягин Б.В. Теория гетерокоагуляции, взаимодействия и слипания разнородных частиц в растворах электролитов // Коллоидн. журн., 1954. Т. 16. № 6. С. 425–438.
- Дерягин Б.В. Теория взаимодействия частиц двойных электрических слоев и агрегативной устойчивости лиофобных коллоидов и дисперсных систем // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1937. № 5. С. 1153–1164.
- Дерягин Б.В. Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. М.: Наука, 1986. 206 с.
- Дерягин Б.В. Устойчивость коллоидных систем // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 4. С. 675–721.
- Дерягин Б.В., Абрикосова И.И. Прямое измерение молекулярного притяжения в функции расстояния между поверхностями // Журн. эксп. и теор. физики. 1951. Т. 21. Вып. 8. С. 1755–1770.
- Дерягин Б.В., Ершова И.Г., Чураев Н.В. Устойчивость смачивающих пленок и ее влияние на испарение жидкостей из капилляров // Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах. М.: Наука, 1972. С. 155–160.
- Дерягин Б.В., Железный Б.В., Зорин З.М. и др. Свойства жидкостей в тонких кварцевых капиллярах // Поверхностные силы в тонких пленках и устойчивость коллоидов. М.: Наука, 1974. С. 90–94.
- Дерягин Б.В., Зорин З.М. Исследование поверхностной конденсации и адсорбции паров // Журн. физ. химии. 1955. Т. 29. Вып. 10. С. 1755–1770.
- Дерягин Б.В., Кротова Н.А., Смилга В.П. Адгезия твердых тел. М.: Наука, 1973. 279 с.
- Дерягин Б.В., Крылов Н.А., Новик В.Ф. Диелектрическая проницаемость внутрикристаллических пленок воды в монтмориллоните // Докл. АН СССР. 1970. Т. 193. № 1. С. 126–130.
- Дерягин Б.В., Кусаков М.М. Свойства тонких слоев жидкостей // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1936. № 5. С. 741–753.
- Дерягин Б.В., Кусаков М.М. Экспериментальное исследование сольватации поверхностей // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1937. №5. С. 1119–1152.
- Дерягин Б.В., Ландау Л.Д. Теория устойчивости сильно заряженных лиофильных золей // Журн. эксп. и теор. физики, 1941. Т. 11. № 12. С. 800–821.
- Дерягин Б.В., Нертин С.В. Равновесие, устойчивость и кинетика свободных пленок жидкости // Докл. АН СССР. 1954. Т. 99. № 6. С. 1029–1032.
- Дерягин Б.В., Обухов Е. Аномальные свойства тонких слоев жидкостей // Коллоидн. журн. 1935. Т. 1. Вып. 5. С. 385–398.
- Дерягин Б.В., Рабинович Я.И., Чураев Н.В. Прямые измерения структурной составляющей расклинивающего давления // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. № 8. С. 1743–1748.
- Дерягин Б.В., Самыгин В.Д., Лившиц А.К. Изучение флокуляции частиц минералов при турбулентном режиме // Коллоидн. журн. 1964. Т. 26. № 1. С. 179–185.
- Дерягин Б.В., Федякин Н.Н., Талаев М.В. О полиморфных модификациях жидкостей при конденсации их паров на гидрофильных поверхностях // Исследования в области поверхностных сил. М.: Наука, 1967. С. 3–10.
- Дерягин Б.В., Чураев Н.В. Изотерма расклинивающего давления пленок воды на поверхности кварца // Докл. АН СССР. 1972. Т. 207. № 3. С. 572–575.

- Дерягин Б.В., Чураев Н.В.* Смачивающие пленки. М.: Наука, 1984. 137 с.
- Дерягин Б.В., Чураев Н.В.* Расклинивающее давление в тонких слоях бинарных растворов неполярных жидкостей // Докл. АН СССР. 1975. Т. 222. № 3. С. 554–557.
- Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М.* Поверхностные силы. М.: Наука, 1985. 398 с.
- Дзялошинский И.Е., Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П.* Ван-дер-ваальсовы силы в жидких пленках // Журн. эксп. и теор. физики. 1959. Т. 37. № 2. С. 229–243.
- Дистлер Г.И.* Электрическая структура реальных поверхностей твердых тел и формирование граничных слоев с особыми свойствами, обеспечивающими передачу дальнего действия влияния твердых тел // Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах. М.: Наука, 1972. С. 245–261.
- Дистлер Г.И., Кобзарева С.А.* Дальнее действие поверхностных сил твердых тел // Исследования в области поверхностных сил. М.: Наука, 1967. С. 97–104.
- Добрынин В.М.* Деформации и изменения физических свойств коллекторов нефти и газа. М.: Недра, 1970. 239 с.
- Достовалов Б.Н., Кудрявцев В.А.* Общее мерзлотоведение. М.: Изд-во МГУ, 1967. 403 с.
- Дриц В.А.* Закономерности кристаллохимического строения триоктаэдрических слюд // Эпигенез и его минеральные индикаторы // Тр. ГИН АН СССР. № 221. М.: Наука, 1971. 170 с.
- Дриц В.А.* Природа нарушений упорядоченности в структурах некоторых силикатов // Рентгенография минерального сырья. 1966. Вып. 5. С. 94–105.
- Дриц В.А.* Структурные и кристаллохимические особенности слоистых силикатов // Кристаллохимия минералов и геологические проблемы. М.: Наука, 1975. С. 35–52.
- Дриц В.А., Зягин Б.Б., Соболева С.В.* Некоторые вопросы кристаллохимии слоистых силикатов // Кристаллохимия (Итоги науки и техники). М.: ВИНТИ, 1974. Т. 10. С. 149–198.
- Дриц В.А., Каменев М.Ю., Сахаров Б.А. и др.* Проблемы определения реальной структуры глауконитов и родственных тонкодисперсных филлосиликатов. Новосибирск: Наука, 1993. 200 с.
- Дриц В.А., Коссовская А.Г.* Глинистые минералы: смектиты, смешаннослойные образования. М.: Наука, 1990. 214 с.
- Дриц В.А., Коссовская А.Г.* Глинистые минералы: слюды, хлориты // Тр. ГИН АН СССР. Вып. 465. М.: Наука, 1991. 176 с.
- Дриц В.А., Сахаров Б.А.* Рентгеноструктурный анализ смешаннослойных минералов. М.: Наука, 1976. 257 с.
- Егоров М.М., Киселев В.Ф., Красильников К.Г.* Влияние природы поверхности силикагеля и кварца на их адсорбционные свойства // Журн. физ. химии. 1961. Т. 35. № 9. С. 2031–2038.
- Егоров С.Н.* Особенности хвалыньских и майкопских глин Волгоградского района // Внедрение новой техники и достижений науки в строительстве. Волгоград. 1963. С. 124–129.
- Ершова Г.Ф., Зорин З.М., Новикова А.В., Чураев Н.В.* Исследование полимолекулярных пленок воды на поверхности кварца // Поверхностные силы в тонких пленках. М.: Наука, 1979. С. 168–173.
- Ефремов И.Ф.* Периодические коллоидные структуры. Л.: Химия, 1971. 191 с.
- Ефремов И.Ф., Нертин С.В.* Равновесие, устойчивость и кинетика свободных пленок жидкости // Докл. АН СССР. 1957. Т. 113. №4. С. 846–849.
- Ефремов И.Ф., Усъяров О.Г.* Взаимодействие дисперсных частиц на далеком расстоянии. Взаимная фиксация дисперсных частиц различных размеров и формы // Коллоидн. жур. 1972. Т. 34. Вып. 2. С. 213–218.
- Ефремов И.Ф., Усъяров О.Г.* Взаимодействие коллоидных частиц и других микрообъектов на дальних расстояниях и образование периодических коллоидных структур // Успехи химии. 1976. Т. 45. С. 877–907.
- Жданов С.П., Киселев А.В.* О химическом строении поверхности кварца и силикагеля и ее гидратации // Журн. физ. химии. 1957. Т. 31. Вып. 10. С. 2213–2223.
- Заварицкий А.Г.* Изверженные горные породы. М.: Изд-во АН СССР, 1955. 479 с.
- Запольский А.К., Баран А.А.* Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. Л.: Химия, 1987. 204 с.

*Затенацкая Н.П.* Гидрогеохимические условия, процессы диффузии солей и осмоса в глинистых породах // Инженерно-геологические свойства пород и вопросы литогенеза. М.: Наука, 1965. С. 34–52.

*Затенацкая Н.П.* Прогноз изменения физико-механических свойств засоленных глинистых пород при их выщелачивании // Изменение геологической среды под влиянием деятельности человека. М.: Наука, 1982. С. 13–22.

*Затенацкая Н.П.* Закономерности формирования свойств засоленных грунтов. М.: Наука, 1985. 142 с.

*Затенацкая Н.П., Сафохина И.А.* Диффузное выщелачивание глин и его влияние на инженерно-геологические свойства глинистых пород. М.: Наука, 1968. 87 с.

*Зацетина Г.Н.* Свойства и структура воды. М.: Изд-во МГУ, 1974. 166 с.

*Зверев В.П.* Подземные воды земной коры и геологические процессы. М.: Научный мир, 2007. 255 с.

*Звягин Б.Б.* К теории полиморфизма минералов из двухэтажных (каолинитоподобных) слоев // Кристаллография. 1962. Т. 7. № 1. С. 51–53.

*Звягин Б.Б.* Электронография и структурная кристаллография глинистых минералов. М.: Наука, 1964. 282 с.

*Звягин Б.Б.* О полиморфных модификациях структур глинистых минералов // Физические методы исследования минералов осадочных пород. М.: Наука, 1966. С. 102–108.

*Зиангиров Р.С.* Объемная деформируемость глинистых грунтов. М.: Наука, 1979, 163 с.

*Зиангиров Р.С., Баранова В.И.* Разуплотнение майкопских глин в связи с формированием долины р. Волги и строительством Саратовской гидростанции // Проблемы инженерной геологии и грунтоведения. Вып. 2. М.: Изд-во МГУ. 1968. С. 48–56.

*Злочевская Р.И.* Связанная вода в глинистых грунтах. М.: Изд-во МГУ, 1969. 176 с.

*Злочевская Р.И., Королев В.А., Калачев В.Я.* Гидратация и ее влияние на свойства грунтов // Теоретические основы инженерной геологии. Физико-химические основы. М.: Недра, 1985. С. 39–65.

*Злочевская Р.И., Сергеев Е.М.* Общие представления о процессе гидратации глинистых грунтов // Вопросы инженерной геологии и грунтоведения. Вып. 2. М.: Изд-во МГУ, 1968. С. 85–94.

*Золотарев Г.С.* Инженерная геодинамика. М.: Изд-во МГУ, 1983. 328 с.

*Золотарев Г.С.* Современные задачи инженерно-геологического изучения процессов и кор выветривания. // Вопросы инженерно-геологического изучения процессов и кор выветривания. М.: Изд-во МГУ, 1971. С. 4–25.

*Зонтаг Г., Штрэнге К.* Коагуляция и устойчивость дисперсных систем. Л.: Химия, 1973. 151 с.

*Зорин З.М., Соболев В.Д., Чураев Н.В.* Изменение капиллярного давления поверхностного натяжения и вязкости жидкости в кварцевых микрокапиллярах // Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах. М.: Наука, 1972. С. 214–221.

*Зхус И.Д., Бахтин В.В.* Литогенетические преобразования глин в зонах аномально высоких пластовых давлений. М.: Наука, 1979. 140 с.

*Карпышев Е.С., Молоков Л.А., Тулинов Р.Г., Калмыкова Н.И.* Инженерно-геологический анализ деформаций глинистых пород и процессы в них // Инженерно-геологические свойства глинистых пород и процессы в них. Тр. Международ. симп. (14–24 сентября 1971). 1972. Вып. 2. С. 82–96.

*Квливидзе В.И.* Структура поверхностных пленок и слоев воды // Поверхностные пленки воды в дисперсных структурах. М.: Изд-во МГУ, 1988. С. 32–48.

*Квливидзе В.И., Иевская Н.М., Егорова Т.С. и др.* Исследование сорбции паров воды на поверхности силикагеля методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) // Кинетика и катализ. 1962. Т. 36. № 2. С. 318–325.

*Квливидзе В.И., Краснушкин А.В.* Подвижность воды на поверхности глинистых минералов по данным ЯМР // Докл. АН СССР, 1975. Т. 222. №2. С. 388–391.

*Квливидзе В.И., Кураев А.Б.* Свойства тонких слоев воды по данным метода ЯМР // Поверхностные силы в тонких пленках. М.: Наука, 1979. С. 211–215.

*Квливидзе В.И., Краснушкин А.В., Злочевская Р.И.* Свойства поверхностных пленок и слоев воды // Поверхностные пленки воды в дисперсных структурах. М.: Изд-во МГУ, 1988. С. 48–67.

*Киселев В.Ф.* Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках. М.: Наука, 1970. 399 с.

*Киселев А.Б., Лиопо В.А., Мецик М.С.* Структурные эффекты в воде между пластинками слюды // Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах. М.: Наука, 1972. С. 194–196.

*Ковба Л.Т., Трунов В.К.* Рентгенофазовый анализ. М.: Изд-во МГУ, 1976. 232 с.

*Коломенский Н.В.* Методические указания по изучению процессов выветривания горных пород для инженерно-геологических целей. М.: Госгеолиздат, 1952. 68 с.

*Коломенский Е.Н., Королев В.А.* Об информационно-энтропийном анализе структурообразования глинистых грунтов // Инженерная геология. 1982. № 5. С. 34–45.

*Коробанова И.Г.* Закономерности формирования свойств терригенных отложений. М.: Наука, 1983. 110 с.

*Коробанова И.Г., Ковалева А.П., Копылова А.К.* Состав и физико-механические свойства глинистых отложений и их изменения в процессе литогенеза // Инженерно-геологические свойства пород и вопросы литогенеза. М.: Наука, 1965. С. 12–33.

*Королев В.Н.* Термодинамика грунтов. Уч. пос. М.: Изд-во МГУ, 1997. 168 с.

*Коссовская А.Г., Шутов В.Д.* Глинистые минералы как индикаторы зон регионального эпигенеза и литогенеза // Минералогия, геохимия и петрография осадочных образований. М.: АН СССР, 1963.

*Коссовская А.Г., Шутов В.Д.* Основные черты аутигенного силикатного минералообразования в осадочном слое и измененных базальтах океанов / Геология дна океанов по данным глубоководного бурения. М.: Наука, 1984. С. 112–130.

*Котлов Ф.В.* Роль антропогенных факторов в формировании инженерно-геологических свойств глинистых пород // Инженерно-геологические свойства глинистых пород и процессы в них (Тр. междунар. симп. 14–24 сентября 1971). М.: Изд-во МГУ, 1972. Вып. 1. С. 183–196.

*Котлов Ф.В.* Изменение геологической среды под влиянием деятельности человека. М.: Недра, 1978. 263 с.

*Красильников К.Г., Скоблинская Н.Н.* Сорбция воды и набухание монтмориллонита // Связанная вода в дисперсных системах. Вып. 2. М.: Изд-во МГУ, 1972. С. 66–85.

*Краснушкин А.В., Квливидзе В.И., Ядынина И.В.* К вопросу о растворяющей способности связанной воды // Связанная вода в дисперсных системах. Вып. 5. М.: Изд-во МГУ, 1980. С. 99–104.

*Крюков П.А., Соломина Г.А.* Окислительно-восстановительный потенциал осадочных пород и его значение в исследовании горных растворов // Поровые растворы и методы их изучения. Минск: Наука и техника, 1968. С. 142–147.

*Куковский Е.Г.* Особенности строения и физико-механические свойства глинистых минералов. Киев: Наукова думка, 1966. 143 с.

*Куковский Е.Г.* О взаимодействии смежных слоев в структуре диккита и каолинита // Рентгенография минерального сырья. М.: Недра, 1970. Вып. №7. С. 166–179.

*Куковский Е.Г.* Превращения слоистых силикатов. Киев: Наукова думка, 1973. 103 с.

*Куковский Е.Г., Драч Г.А.* О природе воды в слоистых силикатах // Конституция и свойства минералов, 1967. Вып. 2. С. 36–45.

*Куковский Е.Г., Пластинина М.А., Федоренко Ю.Г.* О природе воды в слоистых силикатах // Конституция и свойства минералов, 1969. Вып. 3.

*Кульчицкий Л.И.* Роль воды в формировании свойств глинистых пород. М.: Недра, 1975. 211 с.

*Куприна Г.А.* Особенности термической дегидратации монтмориллонитовой и каолинитовой глин и состояние в них связанной воды // Вопросы инженерной геологии и грунтоведения. Вып. 3. М.: Изд-во МГУ, 1973. С. 56–67.

Лабораторные работы по грунтоведению. Уч. пос. / Под ред. В.Т.Трофимова и В.А.Королева. М.: Высш. шк., 2008. 519 с.

Лазарева В.М. Особенности глинистых пород-покрышек Ферганской впадины и оценка изолирующих свойств // Матер. XI Всес. сов. по изучению и использованию глин и глинистых минералов. М.: ИГЭМ АН СССР, 1976. С. 171–173.

Лазоренко Е.К., Вынар О.Н. Минералогический словарь. Киев: Наукова Думка, 1975. 772 с.

Ландау Л.Д., Дерягин Б.В. Теория устойчивости сильно заряженных частиц в растворах электролитов // Журн. эксп. и теор. физики. 1945. Т.15. Вып.11. С. 663–682.

Ларионов А.К. Методы исследования структуры грунтов. Л.: Недра, 1971. 200 с.

Лебедев А.Ф. Почвенные и грунтовые воды. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1936. 314 с.

Левинсон-Лессинг Ф.Ю. Петрография. Изд. 5-е. Л.- М.: Госгеолтехиздат, 1940. 524 с.

Лехов А.В., Соколов В.Н. Проблемы миграции продуктов разложения осадка сточных вод // Геоэкология. 2002. №1. С. 39–48.

Лисицина Н.А., Бутузова Г.Ю. К вопросу о генезисе океанических глауконитов // Литология и полезные ископаемые. 1981. №5. С. 91–97.

Литолого-петрографические критерии нефтегазоносности / Под ред. Ю.А.Косыгина и В.Г.Варнавского. М.: Наука, 1990. 270 с.

Лифшиц Е.М. Теория молекулярных сил притяжения между твердыми телами // Журн. эксп. и теор. физики. 1955. Т. 29. № 1. С. 94–112.

Логвиненко Н.В., Орлова Л. Образование и изменение осадочных пород на континенте и в океане. Л.: Недра, 1987. 235 с.

Ломтадзе В.Д. Изменение состава, структуры, плотности и связности глин при уплотнении их большими нагрузками // Тр. лабор. гидрогеол. проблем им. Ф.П.Саваренского АН СССР. М.: Изд-во АН СССР, 1955. Т. 12. С. 236–245.

Ломтадзе В.Д. О формировании свойств глинистых пород // Записки Ленингр. горн. ин-та. 1956. Т. 32. Вып. 2. С. 41–87.

Ломтадзе В.Д. Методы лабораторных исследований физико-механических свойств горных пород. Л.: Недра, 1972. 311 с.

Ломтадзе В.Д. Инженерная геология. Инженерная петрология. Л.: Недра, 1984. 380 с.

Ломтадзе В.Д. Словарь по инженерной геологии. СПб.: Изд-во СПбГИ, 1999. 360 с.

Лукашенко Г.М., Серебровская М.В., Усъяров О.Г, Ефремов И.Ф. Влияние концентрации и валентности ионов на взаимодействие частиц дисперсной фазы на далеком расстоянии // Коллоидн. жур. 1971. Т. 33. № 1. С. 106–109.

Лысенко М.П. Глинистые породы русской платформы. М.: Недра, 1986. 254 с.

Любимова Т.Ю. Особенности кристаллизационного твердения минеральных вяжущих в зоне контакта с различными твердыми веществами (заполнителями) // Физико-химическая механика дисперсных структур. М.: Наука, 1966. С. 268–280.

Макеев З.А. Инженерно-геологическая характеристика майкопских глин. М.: АН СССР, 1963. 267 с.

Мак-Эван Д.М. Монтмориллонитовые минералы // Рентгеновские методы определения минералов глин. 1955. С. 103–159.

Малкина А.Д., Дерягин Б.В. Прилипание кварцевых нитей в водных средах // Коллоидн. жур. 1950. Т. 12. № 12. С. 431–447.

Марморштейн Л.М. Коллекторские и экранирующие свойства осадочных пород при различных термодинамических условиях. Л.: Недра, 1975. 159 с.

Мартыросова О.А., Бахтин В.В. Закономерности уплотнения глин майкопской свиты Азербайджана с глубиной и влияние АВПД на процесс уплотнения // Матер. XI Всес. сов. по изучению и использованию глин и глинистых минералов. М.: ИГЕМ АН СССР, 1976. С. 178–179.

Матвеев Д.Ю., Сергеев Е.М. О динамике инженерно-геологических процессов // Вестн. МГУ. Сер. геол. 1970. № 2. С. 73–84.

Мдивнишвили О.М. Активные центры глинистых минералов монтмориллонита и каолинита // Автореф. дисс. док. наук. Тбилиси. 1972. 32 с.

Мдивнишвили О.М. Кристаллохимия поверхности глинистых минералов. Тбилиси: Изд-во Мецниереба. 1978. 2007 с.

Методическое пособие по инженерно-геологическому изучению горных пород / Под ред. Е.М.Сергеева, С.Н.Максимова, Г.М.Березкиной. М.: Изд-во МГУ, 1968. Т. 1. 347 с.



- Мецик М.С.* Роль поверхностных сил в кристаллах слюды // Исследования в области поверхностных сил. М.: АН СССР, 1961. С. 66–75.
- Мецик М.С.* Физика расщепления слюды. Иркутск: Вост.-Сиб. изд-во, 1967. 278 с.
- Мецик М.С.* Свойства водных пленок между пластинками слюды // Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах. М.: Наука, 1972. С. 189–194.
- Мецик М.С., Шишелова Т.И., Тимошенко Г.Т.* Изучение инфракрасных спектров положения тонких пленок воды между кристаллами слюды // Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах. М.: Наука, 1972. С. 196–200.
- Милановский Е.Ю.* Гумусовые вещества как система гидрофобно-гидроксильных соединений // Автореф. дисс. док. биол.-почв. н. М.: МГУ, 2006. 48 с.
- Милановский Е.Ю., Шеин Е.В., Степанов А.А.* Лиофильно-лиофобные свойства органического вещества и структура почвы // Почвоведение. 1993. № 6. С. 122–126.
- Милло Ж.* Геология глин. Пер. с франц. М.Е.Каплана / Под ред. А.Г.Коссовской. Л.: Недра, 1968. 359 с.
- Мироненко В.А.* Изменение физико-механических свойств и деформации глинистых пород в результате глубокого водопонижения // Инженерно-геологические свойства глинистых пород и процессы в них (Тр. Междунар. симп. 14–24 сентября 1971). Вып. 2. М.: Изд-во МГУ, 1972. С. 97–104.
- Михайлов П.В.* Основные принципы новой технологии бетона, железобетона. М.: Стройиздат, 1961. 53 с.
- Монюшко А.М.* О влиянии тектонического фактора на формирование инженерно-геологических свойств глинистых пород // Инженерная геология. 1979. № 3. С. 55–64.
- Москва. Геология и город / Под ред. В.И.Осипова и О.П.Медведева. М.: Московские учебники и картография, 1997. 400 с.
- Муллер В.М.* К теории устойчивости гидрофобных коллоидов // Исследования в области поверхностных сил. М.: Наука, 1967. С. 270–294.
- Муллер В.М., Дерягин Б.В.* Термодинамический метод расчета расклинивающего давления в плоском слое электролита // Коллоидн. жур. 1975. Т.37. № 6. С. 1116–1122.
- Мухин Ю.В.* Процессы уплотнения глинистых осадков. М.: Недра, 1963. 200 с.
- Мюллер Г.* Диагенез и катагенез глинистых осадков // Диагенез и катагенез осадочных образований. М.: Мир, 1971. С. 122–164.
- Николаева И.В.* Минералы группы глауконита в осадочных формациях. Новосибирск: Наука, 1977. 319 с.
- Ничипорович С.П., Хилько В.В.* Влияние особенностей кристаллического строения глинистых минералов на процессы структурообразования в их дисперсиях // Физико-химическая механика дисперсных структур. М.: Наука, 1966. С. 141–145.
- Общее мерзлотоведение (геокриология) / Под ред. В.А.Кудрявцева. М.: Изд-во МГУ, 1978. 464 с.
- Овчаренко Ф.Д.* Гидрофильность глин и глинистых минералов. Киев: Изд-во АН УССР, 1961. 291 с.
- Овчаренко Ф.Д., Куковский Е.Г., Ничипоренко С.П. и др.* Коллоидная химия палыгорскита. Киев: Изд-во АН УССР, 1963. 175 с.
- Окнина Н.А.* Процессы диффузии и диффузионного выщелачивания солей в глинистых и мелоподобных породах // Формирование инженерно-геологических свойств глинистых пород в процессе литогенеза. М.: Изд-во АН СССР, 1963. С. 205–214.
- Окнина Н.А., Приклонский В.А.* Процессы диффузии и диффузионного выщелачивания в глинах и их влияние на инженерно-геологические свойства // Исследования и использование глин (Матер. сов. во Львове в мае-июне 1957 г.). Львов: Изд-во Львовского ун-та, 1958.
- Омельяненко Б.И., Воловикова И.М., Дриц В.А. и др.* О содержании понятия «серицит» // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1982. № 5. С. 69–87.
- Орлов Д.С.* Гуминовые вещества в биосфере / Соросовский образовательный журнал. 1997. №2. С. 56–63.
- Орлов Д.С.* Гуминовые кислоты почв. М.: Изд-во МГУ, 1974. 332 с.
- Осипов В.И.* Внутркристаллическое разбухание глинистых минералов // Геоэкология. 2011. № 5. С. 387–398.

- Осинов В.И.* Динамическое разжижение водонасыщенных грунтов: природа и факторы его определяющие (научный обзор) // Инженерная геология. 1988. № 2. С. 3–31.
- Осинов В.И.* Инженерно-геологическая классификация глинистых пород // Вест. МГУ. Сер. 4. Геология. 1976. № 4. С. 17–30.
- Осинов В.И.* Кристаллохимические закономерности гидрофильности глинистых минералов // Вестн. МГУ. Сер. 4. Геология. 1976. № 5. С. 107–110.
- Осинов В.И.* Литогенез и формирование свойств грунтов // Тр. 27-ой сессии Междунар. геол. конгресса. М.: Наука, 1984. Т. 17. С. 45–51.
- Осинов В.И.* Механизм физико-химической диспергации и стабилизации глинистых суспензий // Вопросы инженерной геологии и грунтоведения. Вып. 3. М.: Изд-во МГУ, 1973. С. 157–162.
- Осинов В.И.* Нанопленки адсорбированной воды в глинах, механизм их образования и свойства // Геоэкология. 2011. № 4. С. 291–305.
- Осинов В.И.* Плотность глинистых минералов // Геоэкология. 2011. № 6. С. 483–493.
- Осинов В.И.* Понятие «структуры грунта» в инженерной геологии // Инженерная геология. 1985. № 3. С. 4–18.
- Осинов В.И.* Природа структурных связей в глинистых породах // Вопросы инженерной геологии и грунтоведения. Вып. 4. М.: Изд-во МГУ, 1978. С. 22–36.
- Осинов В.И.* Природа прочностных и деформационных свойств глинистых пород. М.: Изд-во МГУ, 1979. 232 с.
- Осинов В.И., Сергеев Е.М.* Кристаллохимия глинистых минералов и их свойства // Инженерно-геологические свойства глинистых пород и процессы в них. Вып. 1. М.: Изд-во МГУ, 1972. С. 13–26.
- Осинов В.И., Соколов В.Н.* Изучение структурных связей пород и контактных взаимодействий // Методическое пособие по инженерно-геологическому изучению горных пород / Под ред. Е.М.Сергеева. 2-е изд. М.: Изд-во МГУ, 1984. Т. 2. С. 218–230.
- Осинов В.И., Соколов В.Н.* Классификация структур грунтов по типу структурных связей // Теоретические основы инженерной геологии. Физико-химические основы / Под ред. Е.М.Сергеева. М.: Недра, 1985. С. 143–145.
- Осинов В.И., Соколов В.Н.* Природа и механизм просадки лессов // Геоэкология. 2000. № 5. С. 422–431.
- Осинов В.И., Соколов В.Н.* Роль ионно-электростатических сил в формировании структурных связей глин // Вест. МГУ. Сер. геол. 1974. № 1. С. 16–32.
- Осинов В.И., Соколов В.Н.* Структурные связи и процессы структурообразования в грунтах // Теоретические основы инженерной геологии. Физико-химические основы / Под ред. Е.М.Сергеева. М.: Недра, 1985. С. 105–114 (а).
- Осинов В.И., Соколов В.Н.* Теория контактных взаимодействий в грунтах // Теоретические основы инженерной геологии. Физико-химические основы / Под ред. Е.М.Сергеева. М.: Недра, 1985. С. 115–126 (б).
- Осинов В.И., Соколов В.Н., Ангелов К.А., Шлыков В.Г.* Изучение органического вещества в глинах и его влияние на анизотропию прочностных свойств // Вопросы инженерной геологии и грунтоведения. Вып. 5. М.: Изд-во МГУ, 1982. С. 69–88.
- Осинов В.И., Соколов В.Н., Еремеев В.В.* Глинистые покрывки нефтяных и газовых месторождений. М.: Наука, 2001. 238 с.
- Осинов В.И., Соколов В.Н., Румянцева Н.А.* Микроструктура глинистых пород. М.: Недра, 1989. 211 с.
- Осинов Ю.Б.* Исследование глинистых суспензий, паст и осадков в магнитном поле. М.: Изд-во МГУ, 1968. 159 с.
- Охотин В.В.* Грунтоведение. Л.: Изд. Военно-трансп. академии, 1940. 204 с.
- Пархоменко Э.И.* Явления электризации в горных породах. М.: Наука, 1968. 255 с.
- Пахомов С.И., Моношко А.М.* Инженерно-геологические аспекты техногенного изменения свойств глин. М.: Наука, 1977. 120 с.
- Пашалы Н.В., Хейров М.Б.* Глинистые минералы продуктивной и красноцветной толщ мелководной зоны Южного Каспия // Литология и полезные ископаемые. 1979. № 5. С. 19–29.

- Перевертаев В.Д., Мецик М.С.* Исследование адсорбции паров воды на поверхности кристаллов слюды // Коллоидн. жур. 1966. Т. 28. № 2. С. 254–259.
- Перминова И.В.* Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот // Автореф. дисс. док. хим. н. М.: МГУ, 2000. 50 с.
- Перцов Н.В., Сумм Б.Д.* Эффект Ребиндера. М.: Наука, 1966. 128 с.
- Пластицина М.А., Куковский Е.Г.* Степень совершенства каолинитов по данным рентгенографии и ИК спектроскопии // Минер. журнал. 1979. Т. 1. № 2. С. 67–72.
- Плюснина И.И.* Физико-химические особенности эволюции дисперсных систем в корях выветривания, в седименто- и литогенезе. Архангельск: Поморский ун-т, 2004. 367 с.
- Плюснина И.И., Грибина И.А.* Инфракрасные спектры каолинита и монтмориллонита в области валентных и деформационных колебаний ОН групп и воды // Связанная вода в дисперсных системах. Вып. 1. М.: Изд-во МГУ, 1970. С. 25–39.
- Поверхностные пленки воды в дисперсных структурах / Под ред. Е.Д.Щукина. М.: Изд-во МГУ, 1988. 279 с.
- Полак А.Ф.* О механизме структурообразования при твердении мономинеральных вяжущих веществ // Коллоидн. жур. 1962. Т. 24. № 2. С. 206–214.
- Полак А.Ф., Бабков В.В., Андреева Е.П.* Твердение минеральных вяжущих веществ (вопросы теории). Уфа: Башк. кн. изд-во, 1990. 216 с.
- Половинкина Ю.Н.* Структуры и текстуры изверженных и метаморфических горных пород. М.: Недра, 1966. 238 с.
- Поляков А.С., Осипов В.И., Котлов В.Ф., Куприн П.Н.* Изменение микроструктуры и физико-механических свойств глинистых отложений Бакинского архипелага при переходе из стадии диагенеза в стадию катагенеза // Инженерная геология. 1979. № 5. С. 29–40.
- Попов И.В.* Основы инженерно-геологического грунтоведения. Метод. пособие. М.-Л.: Госиздат геол. литературы комитета по делам геологии при СНК СССР, 1941. Вып. I. 224 с.
- Практикум по грунтоведению / Под ред. В.Т.Трофимова и В.А. Королева. М.: Изд-во МГУ, 1993. 390 с.; 2004. 250 с.
- Приклонский В.А.* Грунтоведение. Ч. I. М.: Госгеолиздат, 1955. 429 с.
- Приклонский В.А., Горькова И.М., Окнина Н.А. и др.* Инженерно-геологические особенности хвалыньских глинистых пород в связи с условиями их формирования // Тр. лабор. гидротехн. проблем им. Ф.П. Саваренского АН СССР. 1956. Т. 13. 150 с.
- Прозорович Г.Э.* Покрышки залежей нефти и газа // Тр. Зап.-Сиб. НИГРИ. Вып. 49. М.: Недра, 1972. 120 с.
- Прозорович Г.Э., Султанов А.Д.* Плотность глинистых пород некоторых районов Азербайджана // Докл. АН Аз.ССР. 1961. Т. 17. № 4. С. 25–40.
- Рабаев Г.С.* Компрессионная сжимаемость дисперсных грунтов и факторы, ее определяющие // Автореф. дис. канд. геол.-мин. н. М.: МГУ, 1969. 18 с.
- Рабинович Я.И.* Прямые измерения расклинивающего давления в растворах электролитов в функции расстояния между скрещенными нитями // Коллоидн. жур. 1977. Т. 39. № 6. С. 1094–1100.
- Рабинович Я.И., Чураев Н.В.* Влияние электромагнитного запаздывания на силы молекулярного притяжения тел // Коллоидн. жур. 1979. Т. 41. № 3. С. 468–474.
- Райтбурд Ц.М., Слонимская М.В.* Современные представления о системе глинистые минералы-катионы-связанная вода // Связанная вода в дисперсных системах. Вып. I. М.: Изд-во МГУ, 1970. С. 78–99.
- Ребиндер П.А.* Физико-химические представления о механизме процессов схватывания и твердения минеральных вяжущих веществ // Тр. сов. по химии цементов. М.: Промстройиздат, 1956. С. 125–128.
- Ребиндер П.А.* Физико-химическая механика. М.: Знание, 1958. 64 с.
- Ребиндер П.А.* Физико-химическая механика дисперсных структур // Физико-химическая механика дисперсных структур. М.: Наука, 1966. С. 3–16.
- Ребиндер П.А.* Проблемы образования дисперсных систем и структур в этих системах: физико-химическая механика дисперсных структур и твердых тел // Современные проблемы физической химии. М.: Изд-во МГУ, 1968. Т. 3.

- Рибиндер П.А., Сегалова Е.Е.* Новые проблемы коллоидной химии минеральных вяжущих материалов // *Природа*. 1952. № 12. С. 260–264.
- Рибиндер П.А., Шукин Е.Д., Марголис Л.Я.* О механической прочности пористых дисперсных тел // *ДАН*. 1964. Т. 154. № 3. С. 695–698.
- Рекишинская Л.Г.* Атлас электронных микрофотографий глинистых минералов. М.: Недра, 1966. 230 с.
- Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов / Под ред. Г. Брауна. М.: Мир, 1965. 599 с.
- Рентгенография основных типов породообразующих минералов / Под ред. В.А. Франк-Каменецкого. Л.: Недра, 1983. 359 с.
- Руководство по рентгеновскому исследованию минералов / Под ред. В.А. Франк-Каменецкого. Л.: Недра, 1975. С. 99–133.
- Русько Ю.А.* Структурные и морфологические различия каолинита в породах коры выветривания Украинского щита // *Каолиниты* / Под ред. В.П.Петрова. М.: Наука, 1974. 190 с.
- Рухин Л.Б.* Основы литологии. Л.: Недра, 1969. 703 с.
- Рычагов С.Н., Соколов В.Н., Чернов М.С.* Гидротермальные глины как высоко динамичная коллоидно-дисперсная минералого-геохимическая система // *Докл. РАН*. 2010. Т. 435. № 6. С. 806–809.
- Савельев Б.А.* Физика, химия и строение природных льдов и мерзлых горных пород. М.: Изд-во МГУ, 1971. 459 с.
- Самойлов О.Я.* Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 142 с.
- Сафохина И.А.* Влияние подтопления на инженерно-геологические свойства глинистых пород // *Изменение геологической среды под влиянием деятельности человека*. М.: Наука, 1982. С. 65–70.
- Связанная вода в дисперсных системах. М.: Изд-во МГУ. Вып. 1. 1970. 383 с.; Вып. 2. 1972. 214 с.; Вып. 3. 1974. 128 с.; Вып. 4. 1977. 216 с.; Вып. 5. 1980. 200 с.
- Сергеев Е.М.* Избранные главы общего грунтоведения. М.: Изд-во МГУ, 1946. 107 с. (гл.7. С. 90–101).
- Сергеев Е.М.* К вопросу уплотнения пылеватого грунта большими нагрузками // *Вестн. МГУ*. 1946. № 1. С. 91–93.
- Сергеев Е.М.* К вопросу о природе механической прочности дисперсных грунтов / *Уч. записки МГУ*. 1949. Вып. 133. Грунтоведение. Кн. 1. С. 89–117.
- Сергеев Е.М.* Грунтоведение. М.: Изд-во МГУ, 1959. 334 с.
- Сергеев Е.М. и др.* Связанная вода и прочность глин // *Вестн. МГУ. Сер. геол.* 1968. № 3. С. 65–78.
- Сергеев Е.М., Голодковская Г.А., Зиангиров Р.С. и др.* Грунтоведение (Изд. 4). М.: Изд-во МГУ, 1983. 386 с.
- Сергеев Е.М., Грабовская-Ольшевская Б., Осипов В.И., Соколов В.Н.* Типы микроструктур глинистых пород // *Инженерная геология*. 1979. № 2. С. 48–58.
- Сергеев Е.М., Ильинская Г.Г.* Понятие о мезоструктуре глинистых пород // *Вестн. МГУ. Биология. Почвоведение. Геология*. 1958. № 4. С. 121–125.
- Склянкин А.А., Киреев К.В.* О механизме взаимодействия воды с поверхностью каолинита // *Связанная вода в дисперсных системах*. Вып. 2. М.: Изд-во МГУ, 1972. С. 86–96.
- Слонимская М.В.* Исследование прочносвязанной воды мономинеральных глин // *Автореф. дисс. канд. геол.-мин. н. М.: МГУ*, 1967. 22 с.
- Слонимская М.В., Дриц В.А., Финько В.И. и др.* Природа межслоевой воды тонкодисперсных мусковитов // *Изв. АН СССР. Сер. геол.* 1978. № 10. С. 55–104.
- Соколов В.Н.* Влияние влажности на прочность структурных связей глинистых частиц // *Вестн. МГУ. Сер. геол.* 1973. № 6. С. 100–104.
- Соколов В.Н.* Исследование формирования структурных связей в глинах при их дегидратации // *Автореф. дис. канд. геол.-мин. н. М.: МГУ*, 1973. 21 с.
- Соколов В.Н.* Физико-химические аспекты механического поведения глинистых грунтов // *Инженерная геология*. 1985. № 4. С. 28–41.

- Соколов В.Н.* Микроструктура глинистых грунтов и ее влияние на свойства: Автореф. дисс. док. геол.-мин. н. М.: Изд-во МГУ, 1988. 32 с. (а).
- Соколов В.Н.* Инженерно-геологическая классификация микроструктур глинистых пород // Инженерная геология. 1988. № 4. С. 25–41. (б).
- Соколов В.Н.* Модели микроструктур глинистых грунтов // Инженерная геология. 1991. №6. С. 32–40.
- Соколов В.Н.* Формирование микроструктуры глинистых грунтов в ходе прогрессивного литогенеза // Инженерная геология сегодня: теория, практика, проблемы / Под ред. В.Т.Трофимова. М.: Изд-во МГУ, 1993. С. 26–41.
- Соколов В.Н., Кирич Б.М.* Влияние железистых пленок на структурные связи глинистых частиц // Вестн. МГУ. Сер. геол. 1972. № 5. С. 105–107.
- Соколов В.Н., Королев В.А., Шлыков В.Г.* Принципы моделирования и прогноза свойств глинистых пород на основе состава и микростроения // Вестн. МГУ. Сер. 4. Геология. 1997. № 4. С. 59–67.
- Соколов В.Н., Осипов В.И.* Влияние различных категорий связанной воды на прочность глин // Связанная вода в дисперсных системах. Вып. 4. М.: МГУ, 1977. С. 4–15.
- Соколов В.Н., Осипов В.И.* Образование коагуляционных структур / Физико-химическая механика природных дисперсных систем / Под ред. Е.Д.Щукина, Н.В.Перцова, В.И.Осипова, З.И.Злочевской. М.: Изд-во МГУ. 1985. С. 29–44.
- Соколов В.Н., Румянцева Н.А., Ковбаса С.И.* Особенности проведения количественного анализа структуры твердых тел по их РЭМ изображениям // Известия АН СССР. Сер. физ. 1988. Т. 52. № 7. С. 1350–1353.
- Соколов В.Н., Чернов М.С.* Исследование влияния минеральных наночастиц на прочность моренных глинистых грунтов // Тез. докл. XVII Российского симп. по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел. РЭМ-2011. Черноголовка. М.: Изд. Богородский печатник, 2011. С. 208.
- Соколов В.Н., Чернов М.С., Разгулина О.В., Юрковец Д.И.* Особенности формирования минеральных наноструктур в глинистых породах // Тез. докл. XVII Российского симп. по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел. РЭМ-2011. Черноголовка. М.: Изд. Богородский печатник, 2011. С. 210.
- Соколов В.Н., Чернов М.С., Шлыков В.Г. и др.* Минеральные наночастицы в дисперсных грунтах // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2008. № 9. С. 88–92.
- Соколов В.Н., Юрковец Д.И., Мельник В.Н.* Анализ РЭМ стереоизображений // Известия РАН. Сер. физ. 1996. Т. 60. № 2. С. 55–64.
- Соколов В.Н., Юрковец Д.И., Разгулина О.В.* Исследование микроструктуры грунтов с помощью компьютерного анализа РЭМ-изображений // Геоэкология. 2008. № 4. С. 377–382.
- Соколов В.Н., Юрковец Д.И., Разгулина О.В.* Определение коэффициента извилистости поровых каналов с помощью компьютерного анализа РЭМ-изображений // Известия РАН. Сер. физ. 1997. Т. 61. № 10. С. 1898–1902.
- Соколов В.Н., Юрковец Д.И., Разгулина О.В., Мельник В.Н.* Автоматизированная система сшивки РЭМ изображений // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2001. № 8. С. 6–9.
- Соколов В.Н., Юрковец Д.И., Разгулина О.В., Мельник В.Н.* Автоматизированная система морфологического анализа скелетного компонента микроструктуры по РЭМ-изображениям // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2002. № 10. С. 66–69.
- Соколов В.Н., Юрковец Д.И., Разгулина О.В., Мельник В.Н.* Изучение характеристик микроструктуры твердых тел с помощью компьютерного анализа РЭМ-изображений // Известия РАН. Сер. физ. 2004. Т. 68. № 9. С. 1332–1337.
- Соколов В.Н., Юрковец Д.И., Разгулина О.В., Мельник В.Н.* Использование Фурье-анализа РЭМ-изображений для получения морфологических характеристик микроструктуры // Известия РАН. Сер. физ. 1998. Т. 62. № 3. С. 450–454.
- Соколов В.Н., Юрковец Д.И., Разгулина О.В., Мельник В.Н.* Компьютерный анализ неод-



- народных полидисперсных пористых структур по РЭМ изображениям // Известия РАН. Сер. физ. 1999. Т. 63. № 7. С. 1328–1331.
- Соколов В.Н., Юрковец Д.И., Разгулина О.В., Мельник В.Н.* Метод оценки округлости микрообъектов по РЭМ-изображениям // Известия РАН. Сер. физ. 2005. Т. 69. № 4. С. 533–536.
- Соколов В.Н., Юрковец Д.И., Разгулина О.В., Мельник В.Н.* Программно-аппаратный комплекс для исследования микроморфологии поверхности твердых тел по РЭМ-изображениям // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 1998. № 1. С. 33–41.
- Соколов В.Н., Юрковец Д.И., Разгулина О.В., Мельник В.Н.* Экспресс-метод измерения высот микрообъектов в РЭМ // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2003. № 3. С. 27–31.
- Соколова Т.А., Дронова Т.Я., Толпецкая И.И.* Глинистые минералы в почвах: Уч. пособие. Тула: Гриф и К., 2005. 336 с.
- Старов В.М., Чураев Н.В.* Толщина и устойчивость пленок жидкости на неплоских поверхностях // Коллоидн. жур. 1978. Т. 40. № 5. С. 909–914.
- Стешенко В.И.* Исследование влияния особенностей состава и микростроения майкопских и хвалынских глин Волгоградского Поволжья на их прочностные и деформационные свойства // Автореф. дисс. канд. геол.-мин. н. М.: МГУ, 1982. 32 с.
- Столяров В.Г.* Завышение плотности минеральных частиц и влажности: методические ошибки при их определении, концепция геотехнической плотности и влажности // Сергеевские чтения. Научное обоснование актуализации нормативных документов инженерно-геологических и инженерно-экологических изысканий. Вып. 12. М.: РУДН, 2010. С. 410–415.
- Страхов Н.М.* К познанию диагенеза // Вопросы минералогии осадочных образований. Львов: Изд-во Львовского ун-та, 1956. С. 3–16.
- Страхов Н.М.* Основы теории литогенеза. Т. 1–2. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 580 с.
- Страхов Н.М.* Типы литогенеза и их эволюция в истории Земли. М.: Госгеолтехиздат, 1963. 535 с.
- Тарасевич Ю.И.* Состояние связанной воды в минеральных дисперсиях // Химич. технол. воды, 1980. Т. 2. № 2. С. 99–107.
- Тарасевич Ю.И., Грибина И.А.* Влияние обменных катионов на физико-химические свойства каолинита // Коллоидн. жур. 1970. Т. 32. № 4. С. 521–526.
- Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д.* Адсорбция на глинистых минералах. Киев: Наукова думка, 1975. 352 с.
- Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д.* Природа взаимодействия воды с поверхностью монтмориллонита // Укр. хим. журн. 1967. Т. 33. № 30. С. 505–512.
- Тарасевич Ю.И., Овчаренко И.В., Матяш И.В. и др.* Ядерный магнитный резонанс протонов воды, адсорбированных на монтмориллоните // Докл. АН СССР. 1964. Т. 156. № 4. С. 926–928.
- Теоретические основы инженерной геологии. Физико-химические основы / Под ред. Е.М.Сергеева. М.: Недра, 1985. 288 с.
- Тодорович Г.И., Конюхов А.И.* Смешанослойные минералы в осадочных породах как показатели глубины их катагенного преобразования // Докл. АН СССР. 1970. Т. 191. № 5. С. 11–23.
- Уивер У.* Глины и керамическое сырье. М.: Мир, 1978. 240 с.
- Урусов В.С., Таусон В.Л., Акимов В.В.* Геохимия твердого тела. М.: ГЕОС, 1997. 500 с.
- Урьев Н.Б., Михайлов Н.В.* Особенности процессов структурообразования в тонких прослойках цементно-водных суспензий (коллоидного цементного клея) // Физико-химическая механика дисперсных структур. М.: Наука. 1966. С. 290–296.
- Уэллер Дж.М.* Уплотнение осадков // Проблемы нефтяной геологии в освещении зарубежных ученых. Л.: ГОНТИ, 1961. 220 с.
- Фадеев П.И.* Пески СССР. Ч. 1. М.: Изд-во МГУ, 1951. 290 с.
- Физико-химическая механика природных дисперсных структур / Под ред. Е.Д.Щукина, Н.В.Перцева, В.И.Осипова, Р.И.Злочевской. М.: Изд-во МГУ, 1983. 264 с.
- Филатов М.М.* Основы дорожного грунтоведения. М.-Л.: Гострансиздат, 1936. 538 с.

Финевич В.П., Аллерт Н.А., Карпова Т.Р., Дуплякин В.К. Композиционные материалы на основе кислотно-активированных монтмориллонитов // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева). 2007. Т. LI. № 4. С. 69–74.

Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкости. Л.: Изд-во АН СССР, 1945. 592 с.

Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. Л.: Химия, 1974. 352 с.

Фролов В.Т. Литология. Кн. 1. М.: Изд-во МГУ, 1992. 336 с.

Фукс Г.И. О силах контактных взаимодействий твердых частиц в жидкой среде // Успехи коллоидной химии. М.: Наука, 1973. С. 117–129.

Фукс Г.И., Николаева Н.И. Расчет сил аутогезии по предельному напряжению сдвига суспензий // Докл. АН СССР. 1963. Т. 153. № 2. С. 398–402.

Ханин А.А., Абдурахманов К.А., Лазарева В.Н. Свойства глинистых пород – покрывок мезо-кайнозойского нефтегазоносного комплекса отложений некоторых районов Предкавказья // Геология нефти и газа. 1969. № 10. С. 47–50.

Хейкер Д.М., Зевин Л.С. Рентгеновская дифрактометрия. М.: Физматгиз, 1963. 380 с.

Цытович Н.А. Механика грунтов (Краткий курс). М.: Высш. шк., 1983. 288 с.

Чернов М.С. Влияние минерального состава и микростроения моренных глинистых грунтов на их свойства (на примере плейстоценовых моренных отложений г. Москвы) // Автореф. дисс. канд. геол.-мин. н. М.: МГУ, 2007. 24 с.

Чистяков А.А., Макарова Н.В., Макаров В.И. Четвертичная геология. М.: ГЕОС, 2000. 303 с.

Чихрадзе Г.А. Литология ниже- и среднеюрских отложений южного склона Большого Кавказа // Тр. ГИН АН ГССР. Вып.62. Тбилиси: Мецниереба, 1979, С. 177–189.

Чураев Н.В., Яценко Н.Е. Скорость испарения воды из капилляров разных диаметров // Почвоведение. 1973. № 9. С. 105–112.

Шелудко А. Самопроизвольное уточнение тонких двухсторонних жидких пленок // Докл. АН СССР. 1958. Т. 123. № 6. С. 1074–1078.

Шлыков В.Г. Рентгеновские исследования грунтов. М.: Изд-во МГУ, 1991. 184 с.

Шлыков В.Г. Использование структурных характеристик глинистых минералов для оценки физико-химических свойств дисперсных грунтов // Геоэкология. 2000. № 1. С. 43–52.

Шлыков В.Г. Рентгеновский анализ минерального состава дисперсных грунтов. М.: ГЕОС, 2006. 175 с.

Шлыков В.Г., Самарин Е.Н. Зависимость некоторых свойств каолинита от реальной структуры минерала // Инженерная геология: теория, практика, проблемы. М.: Изд-во МГУ, 1993. С. 182–198.

Шлыков В.Г., Талипова Л.М., Самарин Е.Н. Значение тонкой диагностики смектитов при оценке влияния минерального состава грунтов на их свойства // Геоэкология. 1993. № 1. С. 76–88.

Шлыков В.Г., Трапезников П.В. Утерянный классификационный признак глинистых грунтов // Геоэкология. 2002. № 2. С. 156–162.

Шлыков В.Г., Харитонов В.Д. К методике количественного рентгеновского анализа минерального состава грунтов // Геоэкология. 2001. № 2. С. 129–140.

Шурыгина Е.А. Термическое исследование адсорбированной воды в глинистых минералах и почвах // Исследование и использование глин. Львов: Изд-во Львовского гос. ун-та, 1958. С. 86–93.

Шутов В.Д., Дриц В.А., Сахаров В.А. Динамика преобразования монтмориллонита в гидрослуду при региональном эпигенезе // Эпигенез и его минеральные индикаторы // Тр. ГИН АН СССР. М.: Наука, 1971. № 221. С. 54–61.

Шукин Е.Д. О некоторых задачах физико-химической теории прочности тонкодисперсных пористых тел – катализаторов и сорбентов // Кинетика и катализ. 1965. Т. 6. № 4. С. 641–650.

Шукин Е.Д., Перцев А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Изд-во МГУ, 1982. 352 с.

Шукин Е.Д., Перцев А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. 5-е изд., испр. М.: Высш. шк., 2007. 444 с.

Шукин Е.Д., Ребиндер П.А. О механизме упругого последствия в структурированных суспензиях бентонита малой концентрации // Коллоидн. жур. 1971. Т. 33. № 3. С. 450–458.

Щукин Е.Д., Юсупов Р.К., Амелина Е.А., Ребиндер П.А. Экспериментальное исследование сил сцепления в индивидуальных микроскопических контактах между кристалликами при поджиге и спекании // Коллоидн. жур. 1969. Т. 31. № 6. С. 913–918.

Энгельгардт В. Поровое пространство осадочных пород. М.: Недра, 1964. 232 с.

Юсупов Р.К. Физико-химические исследования условий формирования и прочности микроскопических фазовых контактов между отдельными твердыми частицами // Автореф. дис. канд. хим. н. М.: МГУ, 1973. 18 с.

Яминский В.В., Пчелин В.А., Амелина Е.А., Щукин Е.Д. Коагуляционные контакты в дисперсных системах. М.: Химия, 1982. 185 с.

Япаскурт О.В. Основы учения о литогенезе. М.: Изд-во МГУ, 2005. 379 с.

Япаскурт О.В. Литология. М.: Академия, 2008. 330 с.

Ярг Л.А. Изменение физико-механических свойств пород при выветривании. М.: Недра, 1974. 142 с.

Ahn J.H., Peacor D.R. Transmission and analytical electron microscopy of the smectite to illite transition // Clays and Clay Minerals. 1986. № 34. P. 165–179.

Anderson S.J., Spósito G. Cesium-adsorption method to measuring accessible structural surface charge // Soil Sci. Soc. 1991. № 55. P. 1956–1976.

Aronson M.P., Princen H.M. Aqueous films on silica in the presence of cationic surfactants // Colloid and Polym. Sci. 1978. V. 256. № 2. P. 140–149.

Askenasy P.E., Dixon J.B., Mckel T.R. Spheroidal halloysite in Guatemalan soil // Soil Sci. Soc. 1973. № 37. P. 799–803.

Aylmore, L.A.G., Quirk J.P. Domain or turbostratic structure in clays // Nature. 1960. № 187. P. 1046.

Bailey S. W. The status of clay mineral structures // Proc. 14. Nat. conf. on Clays and clay minerals. London: Pergamon Press. 1966. P. 1–3.

Bailey S.W. Chlorite: structures and cristal chemistry // Rev. Miner. 1988. V.19. P. 265–350.

Barshad J. The effect of the interlayer cations on the expansion of the mica type of crystal lattice // Am. Mineralogists. 1950. V. 35.

Bates T.E., Hildebrand F.A., Swineford A. Morphology and structure of endellite and hallaysite// Am. Mineralogists.1954. № 35. P. 463–484.

Benett R.H., Bryant W.R., Keller G.H. Clay fabric and geotechnical properties of selected submarine sediment cores from the Mississippi delta // NOAA Professional Paper 9. 1977. 86 p.

Benett R.H., Bryant W.R., Keller G.H. Clay fabric of selected submarine sediments: fundamental properties and models // J. of Sedimentary Petrology. 1981. V. 51. № 1. P. 0217–0232.

Benett R.H., O'Brien N.R., Hulbert M.H. Determinations of clay and Shale microfabric signatures: processes and mechanisms // In: Microstructure of fine grained sediments from mud to shale / Eds.: R.H. Benett, W. Bryant, M.H.Hulbert. Springer-Verlag. New York, Berlin, Heidelberg, 1991. 582 p.

Beutelspacher H., Van Der Marel H. W. Atlas of electron microscopy of clay minerals and their admixture. Elsevier publ. Amsterdam-London-New-York, 1968. 267 p.

Bish D.L., Giese R.F. Interlayer bonding in 11 b chlorite // Am. Mineralogist. 1981. V. 66. P. 1216–1220.

Bjerrum L. Geotechnical properties of Norwegian marine clays // Geotechnique. 1954. V. 4. P. 49–69.

Bjerrum L. Problems of soil mechanics and construction on soft clay and structurally unstable soils // Proc. of the Eighth Int. Conf. on Soil Mechanics and Foundation Engineering. Moscow.1973. V. 3. P. 111–159.

Bjerrum L., Rosenqist I. Th. Some Experiment with Artificially Sedimented Clays // Geotechnique, 1956. V. 6. P. 124–136.

Blake T.D., Kitchener J.A. Stability of aqueous films on methy lated quartz // J. Chem. Soc. Faraday Trans. Part I. 1972. V. 68. № 10. P. 1435–1448.

Bleam W.F. Electrostatic potential at the basal (001) surface of talc and pyrophyllite as related to tetrahedral sheet distortions // Clays and clay minerals. 1990. № 38. P. 522–526.

Bradley W.F. The structural scheme of attapulgite // Am. Mineralogist. 1940. № 25. P. 405–410.

- Brindley G.W.* Chlorite: structures and crystal chemistry // *Rev. Miner.* 1988. V. 19. P. 265–350.
- Brindley G.W.* The kaolin minerals, X-ray identification and structure of the clay minerals. Chap. II. *Min. Soc. of Great Britain*, 1951. P. 32–75.
- Brindley G.W., Robinson K.* Randomness in the structure of kaolinitic clay minerals // *Transaction of the Faraday Soc.* 1946. 42 B. P. 109–205.
- Bradley G.W., Sarratosa J.H.* A discussion of the water content in vermiculite // *Proc. 7-th Nat. Conf. on clays and clay minerals.* 1960. P. 260–270.
- Brown B.E., Bailey S.W.* Chlorite polytypism: crystal structure of one layer chlorite // *Am. Mineralogist.* 1963. N 48. P. 42–61.
- Burgess, J.* Ions in solution – Basic principles of chemical interactions. Ellis Harwood Publisher, England, 1988. 192 p.
- Burns A.F., White I.L.* The effect of potassium removal on the b-dimension of muscovite and dioctahedral soil micas // *Proc. Int. clay conf., Stockholm*, 1963.
- Butt H.J.* A technique for measuring the forces between a colloidal particle in water and bubble // *J. Colloid Interface Sci.* 1994. V. 166. P. 109–117.
- Carambassis A., Jonker L.C., Attard P., Rutland M.W.* Forces measured between hydrophobic surfaces due to a sub-microscopic bridging bubble // *Phys. Rev. Lett.* 1998. V. 80. P. 5357–5360.
- Casagrande A.* The structure of clay and its importance in foundation engineering // *J. of Boston Society of Civil Engineers.* 1932. V. 19. P. 168–221.
- Cases J.M., Cunin P., Grillet Y., Poinsignon C., Yvon J.* Methods of analysing morphology of kaolinites; relations between crystallographic and morphological properties // *Clay minerals.* March 1986. V. 21. P. 55–68.
- Cashen G.H.* Electric changes of clays // *Chemistry and Industry.* 1961. V. 43. P. 1732–1737.
- Chapman D.L.* A contribution to theory of electrocapillarity // *Phil. Mag.* 1913. 25. P. 475–481.
- Chillingarian, G.V., Knight, L.* Relationship between pressure and moisture content of kaolinite, illite and montmorillonite clay // *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.* 1960. V. 44. P. 101–106.
- Chillingarian G.V., Rieke H.H.* Compaction of argillaceous sediments. Amsterdam, Elsevier Publ. Comp., 1973. 403 p.
- Chopra K.L.* Metastable thin-film epitaxial structures // *Phys. status solidi.* 1969. V. 32.
- Chowdhury F.H., Hosur M.V., Jeelani S.* Studies on the flexural and thermomechanical properties of woven carbon/nanoclay-epoxy laminates // *Materials Science and Engineering.* 2006. A 421. P. 298–306.
- Chukhrov F.V., Zvyagin B.B.* Halloysite, a crystallochemically and mineralogically distinct species // *Proc. Int. Clay Conf. Jerusalem.* 1966. P. 11–25.
- Churaev N.V., Sobolev V.D., Zorin Z.M.* Measurement of viscosity of liquids in quartz capillaries // *In. Thin liquid films and boundary layers.* L.; N.-Y: Acad. press, 1971. P. 213–220.
- Collins K., McGown A.* The form and function of microfabric features in a variety of natural soils // *Geotechnique.* 1974. V. 24. № 2. P. 223–254.
- Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification / Eds.: G.W. Brindley and G. Brown.* London, 1980. 499 p.
- Davis J.A., Kent D.B.* Surface complexation modeling in aqueous geochemistry // *Mineral-water Interface Geochemistry / Eds.: M.F. Hochella, Jr. and A.F. White, Reviews in Mineralogy,* 1990. V. 23. P. 177–260.
- Derjaguin B.V., Landau L.D.* Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols // *Acta Phys.-Chem. USSR,* 1941. V.14. № 6. P. 633–662.
- Drost-Hansen W.* On the structure of water near solid interfaces and the possible existence of long-range order at biological interfaces // *Ind. and Eng. Chem.* 1969. V. 61. № 11. P. 10–47.
- Ducker W.A., Xu Z., Israelachvili J.N.* Measurement of hydrophobic and DLVO forces in bubble-surface interactions in aqueous solutions // *Langmuir.* 1994. V. 10. P. 3279–3289.
- Dunoyer de Segonzac G.* The transformation of clay minerals during diagenesis and low-grade metamorphism: review // *Sedimentology.* V. 15. № 3/4. 1970. P. 281–346.
- Eirish M.V., Tzetzakova L.T.* The Role of sorption layers in the formation and charge of the crystal structure of montmorillonite // *Clay Minerals.* 1970. V. 8.

- Eisenberg D., Kauzmann W.* The structure and properties of water. London, 1969. 296 c.
- Emery, K.O., Rittenberg, S.C.* Early diagenesis of California basin sediments in relation to origin of oil // *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.* 1952. V. 36. № 5. P. 735–806.
- Farmer V.* I.r. adsorption of hydroxyl groups in kaolinite // *Science.* 1964. № 145. P. 1189–1190.
- Fianzini M., Schiaffino L.* On the crystal structure of biotites // *Zs. fur Krist.* 1963. V. 119.
- Field W.G.* Towards the statistical definition of a granular mass // *Proc. 4th Australia-New Zealand conf. on solid mechanics.* 1963. P. 143–148.
- Foster M.D.* Interpretation of the composition and classification of the chlorites // *US. Geol. Survey Prof. Paper.* 1962. V. 414-A. P. 1–33.
- Foster M.D.* The relation between composition and swelling in clays // *Clays and clay minerals.* 1955. V. 3.
- Foster M.D.* The relation between illite, beidellite and montmorillonite // *Clays and clay minerals.* 1954. V. 2.
- Frank H.S., Quist A.S.* Paulings model and thermodynamic properties of water // *J. Chem. Phys.* 1961. V. 34. № 2. P. 607–616.
- Giese R.F.* Interlayer bonding in kaolinite, dickite, and nacrite // *Clays and clay minerals,* 1973. V. 21. Pp. 145–149.
- Giese R.F.* Interlayer bonding in talc and pyrophyllite // *Clays and clay minerals.* 1975. V. 23. P. 165–166.
- Giese R.F.* The electrostatic interlayer forces of layer structure minerals // *Clays and clay minerals.* 1978. V. 26. P. 51–57.
- Gillot J.E.* Study of the fabric of fine-grained sediments with the scanning electron microscope // *J. of Sedim. Petrology.* 1969. V. 39. № 1.
- Goldschmidt V.M.* Undersokelser over lersedimenter // *Nordisk-jordbrugsforskuing.* 1926. № 4–7. P. 343–445.
- Gray W.A.* The packing of solid particles. Chapman and Yall Ltd., 1968. 236 p.
- Güven N.* Molecular aspects of clay-water interactions // In CMS workshop lectures. V. 4. Clay-water interface and its rheological implications. N. Güven and R.M. Pollastro, eds., The Clay Minerals Society, Boulder, Colorado, 1992. P. 2–79.
- Güven N.* Smectites: in *Hydrous Phyllosilicates.* S.W. Bailey (ed.). Reviews in Mineralogy 19, Mineralogical Society of America, 1988. P. 497–559.
- Hager J., Handin J.* Experimental deformation of sedimentary rocks under confining pressure tests at room temperature on dray samples // *Bull. AAPG.* 1957. V. 41. P. 41–53.
- Hall A.C.* Optical investigation of thin films on the quartz surface // *J. Phys. Chem.* 1970, V. 74. № 14. P. 2742–2746.
- Hall L.* Origin of ultrasonic absorption in water // *Rev.,* 1948. V. 73. № 7. P. 775–781.
- Hamaker H.C.* The London-van der Waals attraction between spherical particles // *Physica.* 1937. V. 4. P. 1058–1072.
- Hartman P.* Calculation of electrostatic interlayer bonding energy and lattice energy of polar phyllosilicates: kaolinite and chlorites // *Clays and clay minerals.* 1983. V. 31. № 3. P. 218–222.
- Heavens O.S.* Thin film research today // *Nature.* 1970. V. 228. P. 1036–1039.
- Hendricks S.B.* Crystal structure of nacrite and the polymorphism of the kaolin minerals / *Z. Krist.,* 1938. 100. P. 509–518.
- Hendricks S.B., Jefferson M.E.* Structure of kaolin and talc-pyrophyllite hydrates and their bearing on water sorption of clays // *Am. Mineralogist.* 1938. V. 23.
- Hendricks S.B., Nielson R.A., Alexander L.T.* Hydration mechanism of the clay mineral montmorillonite saturated with various cations // *J. Amer. Chem. Soc.* 1940. V. 62. P. 1457–1464.
- Hincley D.H.* Variability in crystallinity values among the kaolinite deposits of the Coastal Plain of Georgia and South Carolina // *Clays and Clay Miner. Proc. 11th Nat. Conf. on clay and clay minerals.* 1963. P. 229–235.
- Hurst C.A., Jordine E.St.A.* Role of electrostatic energy barriers in the expansion of lamellar crystals // *J. Chem. Phys.* 1964. V. 41. № 9. P. 23–27.
- Impey R.W., Madden P.A., McDonald I.R.* Hydration and mobility of ions in solution // *J. Phys. Chem.* 1983. V. 87. P. 5071–5083.



- International table for X-ray crystallography. Birmingham. 1974. V. 4. P. 61–62.
- Israelashvili J.N.* Interference method for determining of refractions index // *Nature Phys.Sci.* 1971. V. 74. № 3. P. 2742–2746.
- Israelachvili J.N., Adams L.E.J.* Measurement of forces between two mica surfaces in aqueous electrolyte solution in the range 0–100 nm // *Chem. Soc. Faraday Trans. Part I.* 1978. V. 78. № 4. P. 975–1001.
- Israelachvili J.N., Pashley R.M.* Molecular layering of water at surfaces and origin of repulsive hydration forces // *Nature.* 1983. V. 306. № 5940. P. 249–250.
- Jordine E.St.A., Bodman G.B., Gold A.H.* Effect of surface ions on the mutual interactions of montmorillonite particles // *Soil sci.* 1962. V. 94. № 6. P. 371–378.
- Kenney T.C., Mourn J., Berre T.* An Experimental Study of Bonds in a Natural Clay // *Proc. of Geotech. Conf., Oslo, 1967.* V. 1. P. 65–69.
- Kerns R.L., Mankin Ch.J.* Structural charge site influence of the inter-layer hydration of expandable three-sheet clay minerals // *Clays and clay minerals.* 1968. № 16.
- Kezdi A.* Handbook of Soil Mechanics // *Soil Physics.* 1974. V. 1. 294 p.
- Kohyama N., Fukushima K., Fukami A.* Observation of the hydrated form of tubular halloysite by a electron microscope equipped with an environmental cell // *Clays and clay minerals.* 1978. V. 26. P. 25–40.
- Koisumi M., Roy R.* Synthetic montmorillonoids with variable exchange capacity // *Am. Mineralogist.* 1959. V. 44.
- Kruz M., Jacobs H., Fripiat J.* The nature of the interlayer bonding in kaolin minerals // *Proc. Int. Clay Conf., Madrid.* 1972. P. 35–44.
- Lagaly G.* Layer Charge Determination by Alkylammonium Ions // *CMS Workshop lectures. V.6. Layer change characteristics of 2:1 silicate clay minerals.* The Clay Minerals Society, USA, Aurora, 1993. P. 1–46.
- Laird D.A.* Chlorite: Metamorphic petrology // *Rev. Miner.* 1988. V. 19. P. 351–425.
- Laird D.A.* Evaluation of the structural formula and Alkylammonium methods of determining layer charge // *CMS Workshop lectures, V. 6. Layer charges characteristics of 2:1 silicate clay minerals.* The Clay Mineral Society, USA Aurora, 1994. P. 80–103.
- Lambe N.W.* The structure of compacted clay // *Proc. Amer. Soc. Civ. Engrs.* 84. SM-2. 1958. P. 1–34.
- Lambe T.W., Whitman R.V.* Soil mechanics. New York: John Wiley. 1969. 553 p.
- Leonard R. A., Weed S. B.* Influence of exchange ions on the b-dimensions of dioctahedral vermiculite // *Clays and clay minerals.* 1967. V. 15.
- London F.* The general theory of molecular forces // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1937. V. 33. № 8. P. 8–26.
- Low P.F.* Physico-chemical properties of soils: ion exchange phenomena // *J. of Soil Mech. and Found. Engineering Division. Proc. ASCE,* 1959. V. 85. SM2. Paper № 1998. P. 79–89.
- Low P.F., Ravina I., White J.L.* Changes in b-dimension of Na-montmorillonite with interlayer swelling // *Nature.* 1970. V. 226.
- MacEwan D.M.C., Wilson M.* Interlayer and intercalation complexes of clay minerals // *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification.* Eds.: G. W. Brindley and G. Brown. Mineral Soc. Monogr. 5, London, 1980. P. 197–248.
- Magini M.* X-ray diffraction of ions in aqueous solutions: hydration and complex formation. CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida, 1988. 267 p.
- Mahnke J., Stearnes J., Hayes R.A., Fornasiero D., Ralston J.* The influence of dissolved gas on the interactions between surfaces of different hydrophobicity in aqueous media. Part I. Measurement of interaction forces // *Physical Chemistry Chemical Physics / 1999.* V. 1. P. 2793–2798.
- Marčelja S., Radič N.* Repulsion of interfaces due to boundary water // *Chem. Phys. Lett.* 1976. V. 42. № 1. P. 129–134.
- Marchi R.P., Eyring H.* Application of significant structure theory of water // *J. Phys. Chem.,* 1964. V. 68. № 2. P. 221–232.
- Marcus Y.* Ion Solvation. New York: John Wiley, 1985. 306 p.
- Martin R.T.* Adsorbed water of clay: a review // *Proc. 9th Nat. Conf. on clays and clay minerals,* 1962. P. 28–70.

- Matthews J.W., Jesser W.A.* Experimental evidence for pseudomorphic growth of platinum on gold // *Acta Metallurgica*. 1967. V. 15. P. 595–600.
- Meade R.H.* Factors influencing the early stages of the compaction of clays and sands – review // *J. Sediment. Petrol.* 1966. V. 36. № 4. P. 107–110.
- Mering J.* Smectites // *Soil components. Inorganic components*. 1975. V. 2. P. 97–119.
- Mering J., Brindley G.W.* X-ray diffraction band profiles of montmorillonite – influence of hydration and of the exchangeable cations // *Proc. 15th Nat. conf. on clays and clay minerals*. 1967.
- Mitchell J.K.* *Foundamentals of Soil Behaviour*. New York, London, Sydney, Toronto: John Wiley and Sons, 1976. 407 p.
- Mitchell J.K.* *Foundamentals of Soil Behaviour (Second edition)*. New York: John Wiley and Sons, 1993. 437 p.
- Mitchell J.K., Houston W. N.* Causes of Clay Sensitivity // *J. Soil Mech. and Found. Div.* 1969. V. 95. P. 845–871.
- Mitchell J.K., Soga K.* *Foundamentals of Soil Behavior. (Third Edition)*. New York: John Wiley and Sons, 2005. 577 p.
- Moore D.M., Reynolds R.C.* X-ray diffraction and identification and analyses of clay minerals. Oxford (N.Y.). Oxford Univ. Press., 1977. 288 p.
- Mortland M.M., Kempler W.D.* Specific surface // *Methods of soil analysis*. P. 1. Ed.: C.A. Black. Amer. Soc. Agron., Madison, Wisconsin. 1965. P. 532–544.
- Mooney R.W., Kennan A.G., Wood L.A.* Adsorption of water vapor by montmorillonite. II. Effect of exchangeable ions and lattice swelling as measured by X-ray diffraction // *J. Amer. Chem. Soc.* 1952. V. 74. P. 1371–1374.
- Moum J., Løken T., Torrance J. K.* A geotechnical Investigation of the Sensitivity of Normally Consolidated Clay from Drammen, Norway // *Geotechnique*. 1971. V. 21. № 4. P. 329–340.
- Moum J., Rosenquist I.Th.* On the Weathering of Young Marine Clay // *Proc. of the Fourth Int. Conf. on Soil Mechanics and Foundation Engineering*, London, 1957. V. 1. P. 77–79.
- Muirhead-Gould J.S., Laidler K.J.* Discontinuous model for hydration of monatomic ions // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1966. V. 62. P. 944–952.
- Mulla D.J., Low P.F., Roth C.B.* Measurement of the specific surface area of clays by internal reflectance spectroscopy // *Clays and clay minerals*. 1985. V. 33. № 5. P. 391–395.
- Murray H.H.* Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview // *Applied Clay Science*. November 2000. V. 17. Iss. 5–6. P. 207–221.
- Nielson G.W., Enderby J.E.* Co-ordination of metal aquaions // *Adv. Inorg. Chem.*, 1989. V. 34. P. 195–218.
- Newnham R. E.* A refinement of the dickit structure and some remarks on polymorphysm in kaolin minerals // *Min. Mag.*, 1961. V. 32. № 252.
- Norrish K.* The swelling of montmorillonite // *Discussion Faraday Soc.* 1954. V.18. P. 120–134.
- Norrish K., Rousell-Colom J.F.* Low-angle X-ray difraction studies of the swelling of montmorillonite and vermiculite // *Proc. 10th Nat. Conf. on clays and clay minerals*. Austin, Texas. New York: Pergammon Press, 1963. P. 123–124.
- O'Brien N.R.* Fabric of kaolinite and illite floccules // *Clays and clay minerals*. 1971. V. 19. P. 353–359.
- Odom I.E.* Glauconite and celadonite minerals // *Rev. Miner.* 1984. V. 13. P. 545–575.
- Osipov V.I.* The structural bonds and properties of clays // *Bull. Int. Ass. Eng. Geol.* 1975. № 12. P. 13–20.
- Osipov V.I., Sergeev E.M.* Crystallochemistry of clay minerals and their properties // *Bull. Int. Ass. Eng. Geol.* 1972. № 5. P. 9–15.
- Osipov V.I., Sokolov V.N.* Structure formation in clay sediments // *Bull. Int. Ass. Eng. Geol.*, 1978. № 18. P. 83–90 (a).
- Osipov V.I., Sokolov V.N.* Microstructure of recent clay sediments examined by scanning electron microscopy / Ed. by W.B.Walley. Geo Abstracts. Norwich. England, 1978. P. 29–40 (6).
- Ottewill R.H., Holloway L.R.* Electrocentic properties of particles // *Phys. Chem. Sci.* 1975. № 1. P. 599–621.

- Parker J.C.* Hydrostatics of water in porous media // Soil Phys. Chemistry. Ed.: D.L. Sparks. CRS Press, Florida, 1986. P. 209–296.
- Parker J.L., Claesson P.M., Attrad P.* Bubbles, cavities, and the long-ranged attraction between hydrophobic surfaces // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 8468–8480.
- Pashley R.M., Israelachvili J.N.* A composition of surface force and interfacial properties of mica in purified surfactant solution // Colloid and Surfaces. 1981. V. 2. P. 169–187.
- Pashley R.M., Israelachvili J.N.* DLVO and hydration forces between mica surfaces in Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, and Ba<sup>2+</sup> chloride solutions // J. Colloid Interface Sci. 1984. V. 97. P. 446–455 (a).
- Pashley R.M., Israelachvili J.N.* Molecular layering of water in their films between mica surfaces and its relation to hydration forces // J. Colloid and Interface Sci., 1984. V. 101. P. 501–523 (6).
- Pashley R.M., Kitchener J.A.* Surface forces in adsorbed multilayers of water on quartz // J. Colloid and Interface Sci. 1979. V. 71. № 3. P. 491–503.
- Pashley R.M., Quirk J.P.* Ion exchange and interparticle forces between clay surfaces // J. Soil Sci. Soc. Amer. 1989. V. 53. P. 1660–1667.
- Parsons R.* The structure of water at interfaces // Croat. Chem. Acta. 1976. Sv. 48. № 4. P. 597–606.
- Pauder diffraction file. Serach manual. (Fink method). ICPDS. USA. 1973. 1402 p.
- Pauling L.* The Nature of Chemical Bond. NY.: Cornell Univ. Press, Ithaca, 1960.
- Penner E.* Studies of Sensitivity and Electrokinetic Potential in Leda Clay // Canad. J. Earth Science. 1965. V. 2. № 5. P. 425–441.
- Pettijohn F.J.* Sedimentary Rocks (Third edition). Happer and Row Publishers, Evanson, New York, San Francisco and London, 1975. 628 p.
- Pinnavia T.J.* Application of ESR spectroscopy to inorganic-clay systems // Advanced Chemical Methods of Soil and Clay Minerals Research, Eds.: J.W. Stucki and W.L. Banwart, Reidel Publishing Co., London. 1980. P. 391–422.
- Plancon A., Tchoubar C.* Determination of structural defects in phyllosilicates by x-ray powder diffraction. II. Nature and proportion of defects in natural kaolinites // Clays and clay minerals. 1977. V. 25. № 6. P. 436–450.
- Plooster M.N., Gilin S.N.* Phase transition of water adsorbed on quartz surface // J. Phys. Chem. 1971. V. 75. № 21. P. 3322–3326.
- Pople J. A.* Molecular Association in Liquids. II. A Theory of the Structure of Water // Proc. R. Soc. Lond. A 7 February. 1951. V. 205. № 1081. P. 163–178.
- Power M.C.* Fluid-release mechanism in compacting marine mudrocks and their importance in exploration // Bull. AAPG 51. 1967. № 7. P. 1240–1254.
- Preuss M.* Direct measurement of forces between particles and bubbles // Int. J. Miner. Process. 1999. V. 56. P. 99–115.
- Preuss M., Butt H.J.* Direct measurement of particle-bubble interaction in aqueous electrolyte: dependence on surfactant // Langmuir. 1998. V. 14. P. 3164–3174.
- Pusch R.* Quick-Clay Microstructure // Engineering Geology. 1966. V. 1. № 6. P. 433–438.
- Pusch R.* Clay microstructure. National Swedish Building Research. Document D8. 1970. P. 93–101.
- Pusch R.* Structural variations in bulder clay // Proc. Int. Symp. Soil Structure. Gothenburg. 1973. P. 113–121.
- Pusch R.* Waste disposal in rock. Elsevier. Amsterdam-London-New-York-Tokyo, 1994. 490 p.
- Quirk I. P., Theng B K.G.* Effect of surface density of charge on the physical swelling of lithium montmorillonite // Nature. 1960. V. 187.
- Radoslovich E.W., Norrish K.* The cell dimensions and symmetry of layer-lattice silicates. I. Some structural considerations // Am. Mineralogist. 1962. V. 47. P. 1284–1291.
- Radoslovich E.W.* The cell dimensions and symmetry of layer-lattice silicates. II. Regression relations // Am. Mineralogist. 1962. V. 47. P. 617–636.
- Ravina J., Low P.F.* Relation between swelling, water properties and b-dimension in montmorillonite – water systems // Clays and clay minerals. 1972. V. 20. P. 109–123.
- Read A.D., Kitchener J.A.* Wetting films of silica // J. Colloid and Interface Sci. 1969. V. 30. № 3. P. 391–398.

- Reynolds R.C.* Interstratified minerals // Crystal structures of clay minerals and their X-Ray identification / Ed. G.V. Brindley J. Brown: Miner. Soc., 1980. P. 249–303.
- Robert M.* The experimental transformation of mica toward smectite; relative importance of total charge and tetrahedral substitution // *Clays and clay minerals*. 1973. V. 21. P. 167–174.
- Robertson R.H.S., Brindley G.W., Mackenzie R.C.* Mineralogy of kaolin clays from Pugu, Tanganyika // *Am. Mineralogist*. 1954. V. 39. P. 118–138.
- Rosenqvist I.Th.* Considerations on the Sensitivity of Norwegian Quick Clays // *Geotechnique*. 1953. V. 3. № 5. P. 195–200.
- Rosenqvist I.Th.* Physico-Chemical Properties of Soils: Soil – Water Systems // *J. Soil Mech. and Found. Div. ASCE.*, 1959. V. 85. № SM2. Part. 1. P. 31–53.
- Rosenqvist I.Th.* Norwegian Research into the Properties of Quick Clay // *A Review: Engineering Geology*. 1966. V. 1. P. 445–450.
- Rosenqvist I.Th.* Clay mineralogy applied to mechanics of landslides // *Geol. Applicata e Idrogeol.*, Bari, 1975. V. X (II). P. 21–32.
- Rosenqvist I.Th.* A General Theory for the Sensitivity of Clays // *Proc. Interdisciplinary Conf. of Mechanism of Deformation and Fracturing*. Lulea: Sweden, 1978. P. 258–262.
- Ross C.S., Hendriks S.B.* Minerals of the Montmorillonite group // *U.S. Geol. Surv. Prof. Pap.*, 1945. 205 B.P. P. 23–77.
- Sangrey D.A.* On the causes of natural cementation in Sensitive Soils // *Canad. Geotech. J.*, 1972. V. 9. P. 117–119.
- Sarratosa J.M., Hidalgo A., Vina J.M.* I.r. studies of the OH groups in kaolin minerals // *Int. Clay Conf.*, Oxford: Pergamon Press, 1963. P. 17–26.
- Sawhney B.L., Jackson M.L.* Soil montmorillonite formulas // *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 1958. V. 22. P. 115–118.
- Shofield R.K., Samson H.R.* The deflocculation of kaolinite suspensions and the accompanying change – over from positive to negative charge // *Clay minerals Bull.* 1953. V. 2. P. 45–51.
- Shofield R.K., Samson H.R.* Flocculation of kaolinite due to the attraction of oppositely charged faces // *Discussions of Faraday Soc.* 1954. № 18. P. 135–145.
- Sermon P.A.* Interaction of water with some silicas // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. Part I*. 1980. V. 76. № 8. P. 885–888.
- Sullivan D E., Steel G.* Structure of simple fluid near the wall // *J. Phys. Chem.* 1978. V. 69. № 12. P. 5420–5459.
- Sloane R.C., Kell R.R.* The fabric of mechanically compacted kaolin // *Clays and Clay Minerals. Proc. of the Fourteenth National Clay Conference*. 1966. P. 289–296.
- Smalley I.J.* Nature of quick clays // *Nature*. 1971. V. 231. № 4. P. 310.
- Smart P.* Contribution to stress-strain behaviour of soil // *Proc. Roscoe Memorial Symp.* Cambridge University, 1971. P. 253–255.
- Smart P.* Particle arrangement in kaolin // *Clays and Clay Minerals/* 1967. V. 15. P. 241–254.
- Smart P., Tovey N.K.* Electron microscopy of soils and sediments: techniques. Oxford: Clarendon Press, 1982. 264 p.
- Soderblom R.* Chemical aspects of quick clay formation // *Engineering Geology*. 1966. V. 1. P. 415–431.
- Sposito G.* The Surface Chemistry of Soils. New York: Oxford University Press, 1984. 234 p.
- Sposito G., Babcock K.L.* Equilibrium theory of the kaolinite-water system at low moisture contents with some remarks concerning adsorption hysteresis // *Proc. 14th Nat. Conf. on clays and clay minerals*. 1966. P. 135–143.
- Sposito G., Prost R.* Structure of water adsorbed in smectites // *Chem. Rev.* 1982. № 82. P. 553–573.
- Sudo T., Ossaka J.* Hydrated halloysite from Japan // *Jpn. J. Geol. Geogr.* 1952. № 22. P. 215–229.
- Suquet H., de la Calle C., Pezerat H.* Swelling and structural organization of saponite // *Clays and Clay Minerals/* 1975. V. 23. P. 1–9.
- Taylor A.W.* Physico-chemical properties of soils: ion exchange phenomena // *Soil Mechanics and Foundations Division*. 1959. V. 85. Sm. 2. P. 19–30.

- Terzaghi K.* Erdbaumechanik auf Bodenphysikalischer Grundlage. Franz Deuticke, Leipzig, Viena. 1925. 399 p.
- Torrance J.K.* A Laboratory investigation of the effect of leaching on the compressibility and shear strength of Norwegian marine clays // *Geotechnique*. 1974. V. 24. № 2. P. 155–173.
- Tovey N.K.* Soil structure analysis using optical techniques on scanning electron micrographs // Proc. 4 SEM Symp. IIT Research Institute, Chicago, 1971. P. 49–56.
- Tovey N.K., Hounslow M.W., Wang J.* Orientation analysis and its applications in Image Analysis // *Advances in Imaging and Electron Physics* / Ed. P.W.Hawkes. London: Academic Press, 1995. P. 219–329.
- Toxvard S., Praestgaard E.* Molecular dynamic calculation of liquid structure up to the solid surface // *J. Chem. Phys.* 1977. V. 67. № 11. P. 5291–5295.
- Tyrrell J.W.G., Attard P.* Images of nano bubbles on hydrophobic surfaces and their interactions // *Phys. Rev. Lett.*, 2001. V. 87:176104.
- Van der Merwe.* Interfacial misfit and bonding between oriented films and their substrates // *Single crystal films*. 1964. P. 139–163.
- Van Olphen H.* An introduction to clay colloid chemistry. N. Y.: A. Willey-Interscience Publ., 1963. 301 p.
- Van Olphen H.* An introduction to clay colloid chemistry (Second Edition). New York-London: A. Willey-Interscience Publ., 1977. 318 p.
- Van Olphen H.* Interlayer forces in bentonite // Proc. 2nd National Clay Conf. Clays and Clay Minerals. Pub. 327. Washington D.C., 1954. P. 418–438.
- Van Olphen H.* Rheological phenomena of clay soils in connection with the charge distribution on the micelles // Discussion of Faraday Soc. 1951. №. 11. P. 82–84.
- Van Olphen H.* Thermodynamics of interlayer adsorption of water in clays. Sodium vermiculite // *J. Colloid Sci.* 1965. V. 20. P. 822–837.
- Van Olphen H.* Thermodynamics of interlayer adsorption of water in clays. II. Magnesium vermiculite // Proc. Int. Conf. Tokyo, Israel University Press, Jerusalem, 1969. V. 1. P. 649–657.
- Verwey E., Overbeek T.* Theory of the stability of lyophobic colloids. New York-Amsterdam. Elsevier Publ. Co., 1948. 321 p.
- Viani B.E., Low P.F., Roth C.B.* Direct measurement of the relation between interlayer force and interlayer distance in the swelling of montmorillonite // *J. Colloid and Interface Sci.*, 1983. V. 96. P. 229–244.
- Wada Sh. J., Wada K.* Density and structure of allophone // *Clay Miner.*, 1977. V. 12. № 4. P. 289–297.
- Weaver Ch.E.* Possible uses of clay minerals in sea search for oil // *Bull. Amer. Assoc. Petrol.*, 1960. V. 44. № 9. P. 1505–1519.
- Weaver Ch.E.* The significance of clay minerals in sediments // *Fundamental aspects of petroleum geochemistry* / Ed.: B. Nady and U.Colombo. Amsterdam: Elsevier, 1967. P. 37–75.
- Weaver Ch.E.* Relations of composition to structure of dioctahedral 2:1 clay minerals // *Clays and clay minerals*. 1968. V. 16. P. 51–61.
- White G.N., Zelazny L.W.* Analysis and implications of the edge structure of dioctahedral phyllosilicates // *Clays and clay minerals*. 1988. V. 36. № 1. P. 141–146.
- White J.L.* Reactions of molten salts with layer-lattice silicates // Proc. 4th National conf. on clays and clay minerals. 1956. P. 133–146.
- Wieckowski T., Wiewiora A.* New approach to the problem of the interlayer bonding in kaolinite // *Clays and clay minerals*. 1976. V. 24. P. 219–223.
- Xue S., Reinholdt M., Pinnavaia T.J.* Palygorskite as an epoxy polymer reinforcement agent // *Polymer*. 2006. 47. P. 3344–3350.
- Ye Y., Chen H., Wu J., Ye L.* High impact strength epoxy nanocomposites with natural nanotubes // *Polymer*. 2007. 48. P. 6426–6433.



## АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

### А

Абразия 24  
Агградация 457  
Агрегаты 363  
Агрегация 391  
Адсорбция 190  
Алевролиты 18  
Аллювий 24  
Аргиллиты 18

### Б

Бейделит 100  
Битумы 47  
Бруситовый слой 70

### В

Вермикулит 72, 90, 104  
Влажность

- весовая 273
- гигроскопическая 274
- капиллярной влагоемкости 277
- максимальная гигроскопическая 274
- максимальной молекулярной влагоемкости 277
- монослойной адсорбции воды 274
- объемная 273
- полислойной адсорбции 274
- полной влагоемкости 278
- предела пластичности 60, 278
- предела текучести 60, 278
- свободного набухания 280

Внутрикристаллическое разбухание 199

Вода

- адсорбционная 245, 256
- грунтового потока 244
- иммобилизованная 244
- капиллярно подвешенная 273
- капиллярно поднятая 272
- конституционная 246, 269
- кристаллизационная 246, 269
- осмотическая 245, 263

- свободная 244
  - физически связанная 245, 255
  - химически связанная 246, 269
- Водородная связь 128, 247, 301  
 Выветривание 21, 505  
 Вязкость воды 253

## Г

- Галлуазит 97, 141
- гидратированный 72, 86, 97
  - дегидратированный 72, 98
- Гальмиролиз 44  
 Гекторит 72, 100  
 Генезис 20  
 Генетические типы осадков 25  
 Генетический подход 38  
 Гетерокоагуляция 395  
 Гиббситовый слой 70  
 Гидратное число 260  
 Гидрослоуда 72, 89, 101, 102, 141  
 Глауконит 104, 141  
 Глинистые грунты 19  
 Глинистые минералы 42
- диоктаэдрические 70
  - слоисто-ленточные 72, 109
  - слюдистые 87
  - смешанослойные 72, 90, 105
  - триоктаэдрические 70
- Глинистые образования 17  
 Глинистые породы 17
- осадочные 28
  - элювиальные 28
  - аллювиальные 31
  - делювиальные 32
  - ледниковые 33
  - озерно-ледниковые 35
  - озерные 36
  - морские 37
- Глинистые сланцы 18  
 Глины
- ленточные 35
  - недоуплотненные 540
  - плотные 17
  - нормально уплотненные 542
  - сцементированные 17
  - переуплотненные 543
- Гранулометрический состав 52  
 Гуминовое вещество 47  
 Гумификация 47

## Д

Двойной электрический слой 225  
Дебаевская длина 230  
Делювий 24  
Денудация 23  
Диagenез 25, 27, 453  
Диспергация 390  
Диэлектрическая проницаемость воды 253

## Е

Емкость обмена 123

## З

Закон

- Лапласа 272
- Томпсона (Кельвина) 272

Запаздывающий эффект молекулярных сил 285

Заряд глинистых минералов

- изменяющийся 111
- общий 112
- постоянный 111

## И

Изоморфизм

- гетеровалентный 73
- изовалентный 73

Изотерма

- адсорбции 190
- расклинивающего давления 312

Изоэлектрическая точка 116

Иллит 72, 87, 102

Индекс

- кристалличности Хинкли 167
- Кюбера 173

Ионная адсорбция 125

Ионы-компенсаторы 122

## К

Каолинит 72, 84, 96, 141

Капиллярное давление 272

Катагенез 25, 27, 435

Коагуляция 389

Компрессионная сжимаемость 496

Конденсированные структуры 302

Консистенция грунта 279

Константа Гамакера 285

Контакты

- ближние коагуляционные 311
- дальние коагуляционные 311
- коагуляционный 303, 304
- кристаллизационный 329
- переходный (точечный) 303, 323

- фазовый 303, 328
- цементационный 330

Координатное число 260

Коры выветривания

- линейные 22
- площадные 22

Коэффициент агрегированности 56

- переуплотнения 531
- поверхностного натяжения 270
- пористости 477

Кремнекислородный тетраэдр 69

Кристаллизационное срастание 301

Кристаллохимическая формула минерала 81

## Л

Лиофильная поверхность 270

Лиофобная поверхность 270

Литогенез 451, 453

- антропогенный 512

Литогенетический подход 39

## М

Макроскопическая теория молекулярных взаимодействий 285

Метагаллуазит 86, 98

Метагенез 28, 453

Микроагрегаты 361

Минералы

- аллотигенные 40, 465
- аутигенные 40, 465
- неглинистые 40

Модели дисперсные пористых тел

- глобулярная 333
- бидисперсная глобулярная 335
- переслаивающегося карточного домика 336

Модель воды

- двухструктурная 249
- структурно однородная 249
- континуальная 250

Монтмориллонит 72, 86, 99, 141

Морена 24

## Н

Низкомолекулярные соединения 47

Нонтронит 72, 100

## О

Обменионный 123

- интрамицелярный 123
- экстрамицелярный обмен 123

Октаэдр 69

Органическое вещество 47

Органо-минеральные комплексы 50  
Осмоз 264

## П

Палыгорскит 91, 109, 148

Пептизация (дезагрегация, дефлокуляция) 390

Плотность

- глинистых минералов 216
- минеральных частиц 475
- породы 475
- скелета 475

Поверхностная плотность заряда 121

Поверхностный псевдоморфизм 206

Показатель текучести 61

Пористость

- активная 368
- закрытая 368, 477
- общая 368, 478
- открытая 368, 478
- эффективная 368, 477

Поры

изометричные 369

макропоры 369

- межагрегатные 371
- межзернистые 371
- межмикроагрегатные 371
- межультрамикроагрегатные 369
- межчастичные 369
- микропоры 369
- ультрамикропоры 369
- щелевидные 369

Потенциал

- адсорбционный 226
- термодинамический 226
- Штерна 226
- электрокинетический 241
- оседания 222, 240, 243
- течения 240, 243

Пролувий 24

Процессы литогенеза

- биохимические 454
- тектонические 461
- термобарические 457
- физико-химические 456

Процессы эпигенеза

- разгрузка и разуплотнение 504
- выветривание 505
- засоление 506
- растворение и выщелачивание 508



## Прочность

- на одноосное сжатие 498
- на сдвиг 500
- максимальная ненарушенной структуры 502
- остаточная 502

## С

Сапонит 72, 100

Свободная поверхностная энергия 270

Седиментогенез 24

- континентальный 24
- морской 24
- смешанный (литоральный) 24

Сепиолит 92, 109, 148

Сжимаемость воды 253

Синерезис 457

Слой противоионов

- адсорбционный 225
- диффузный 225

Смачивание 271

Смектиты 72, 98

Спекание 302

Стадии литогенеза 453

Степень

- (коэффициент) водонасыщения 273
- литификации 531
- однородности породы по гранулометрическому составу 54

Структура грунта 350, 353

Структурное расклинивающее давление гидратных пленок 292

Структурные

- связи 281
- элементы 360

Структурный слой 71

Структуры

- гетерогенные (смешанные) 344
- гомогенные 346
- динамическая 353
- коагуляционные 320, 344
- кристаллизационно-цементационные 344
- переходные 344
- бластовая 493
- губчатая 431
- доменная 430
- ламинарная 421, 490
- матричная 486
- матрично-скелетная 425, 485
- псевдоглобулярная 434
- скелетная 485
- турбулентная 488

• ячеистая 414  
Супеси 17

## Т

Текстура 352  
Теплопроводность воды 255  
Теплота смачивания (адсорбции)

- дифференциальная 191
- интегральная 191
- удельная 191

Тетраэдрическая сетка 69  
Техногенез 512  
Тиксотропия 321

## У

Угол смачивания 270

- краевой 294

Удельная

- поверхность 57,148
- поверхностная энергия 269

Ультрамикрoагрегаты 361  
Условный статический предел текучести 321

## Ф

Фазовый переход 251

## Х

Химическая связь

- ковалентная 301
- ионная 301

Хлорит 72, 90, 107, 143

## Ч

Число пластичности 60, 277

## Э

Электрокинетические явления 239  
Электроосмос 240  
Электростатическая компонента расклинивающего давления 288  
Электрофорез 241, 242  
Элювий 22, 23  
Энергия структуры 357  
Энтропия 356  
Эпигенез 504  
Эффект Ребиндера 334  
Эффективная вязкость 321

**Научное издание**

**Виктор Иванович Осипов,  
Вячеслав Николаевич Соколов**

**ГЛИНЫ  
И ИХ СВОЙСТВА**

**СОСТАВ, СТРОЕНИЕ  
И ФОРМИРОВАНИЕ СВОЙСТВ**

Редактор *Г.М. Орлова*  
Компьютерная верстка: *Р.И. Недумов*

ООО Издательство ГЕОС  
119017, Москва, Пыжевский пер., 7. к. 332  
Тел./факс: (495) 959-35-16  
e-mail: [geos-books@yandex.ru](mailto:geos-books@yandex.ru)  
[www.geos-books.ru](http://www.geos-books.ru)

ООО ИПК «Панорама»  
Подписано к печати 20.12.2012  
Формат 70x100 1/16. Бумага офсетная № 1.  
Гарнитура Таймс. Печать офсетная. Уч.-изд. л. 50,0.  
Тираж 400 экз. Заказ .

Отпечатано в полном соответствии с качеством предоставленного электронного оригинал-макета в ОАО «Альянс «Югполиграфиздат», ООО ИПК «Панорама» 400001, г.Волгоград, ул. КИМ, 6.