

А.Н. Галкин

Диффузионно-осмотические процессы в глинистых породах юго-востока Беларуси при миграции ионов различных солей

Диффузионно-осмотические процессы являются одним из основных механизмов переноса вещества в глинистых породах. В эпоху техногенеза роль диффузионно-осмотического переноса при миграции особенно возрастает, т.к. большинство технофильных элементов мигрируют в глинистых породах именно таким образом. Проблема становится еще более значимой также и потому, что глинистые породы широко используются в качестве защитных экранов при захоронении токсичных промышленных отходов и стоков, и в этом случае проникновение даже незначительного количества вещества в подземные воды может иметь тяжелые последствия.

Несмотря на то, что в пределах Беларуси глинистые породы имеют практически повсеместное распространение, с точки зрения диффузионно-осмотической проницаемости они мало изучены. Поэтому целью данной работы было изучение диффузионно-осмотических свойств глинистых пород, характерных для некоторых регионов Беларуси, установление закономерностей миграции отдельных химических элементов-загрязнителей, а также роли различных факторов в явлениях диффузии и осмоса.

Объектами исследований были выбраны образцы четырех разновидностей глинистых пород двух генетических типов, отобранных в районе г. Гомеля: тяжелый суглинок олигоцена (P_3) и ледниковые глинистые разности – суглинок легкий нижнего плейстоцена (glb), суглинок средний и супесь тяжелая среднего плейстоцена (glld). Характеристика состава и свойств исследуемых грунтов приведена в табл.1. В качестве исследуемых электролитов использованы растворы солей NaF , K_2SO_4 , KCl , NH_4Cl , KNO_3 с 1н концентрацией.

Эксперименты проводились в диффузионно-осмотической ячейке двухкамерного типа оригинальной конструкции автора, позволяющей кондуктометрическим способом оперативно замерять концентрацию растворов в различные интервалы времени [1]. Основные конструктивные части прибора выполнены из оргстекла. Образец грунта помещается в кольцо диаметром 3 см и длиной 1 см и с обеих сторон зажимается уплотняющими перфорированными поршнями, не допускающими изменения объема образца в ходе проведения опыта за счет набухания. Одновременно, уплотняющие поршни являются и боковыми камерами, одна из которых заполняется дистиллированной водой, другая – раствором электролита.

**Характеристика гранулометрического состава и свойств
исследуемых образцов глинистых пород**

Название породы	Геол. индекс	Естественная влажность, %	Содержание фракций, %			Плотность, г/см ³			Коэффициент пористости
			>0,05 мм	0,05-0,001 мм	<0,001 мм	грунта	твердой фазы	скелета грунта	
Суглинок тяжелый	P ₃	19	21,3	65,4	13,3	2,01	2,78	1,96	0,40
Суглинок легкий	glb	10	66,5	25,4	8,1	2,79	2,02	1,84	0,52
Суглинок средний	glld	8	63,2	22,4	14,4	2,85	1,91	1,77	0,61
Суглинок средний	glld	10	62,6	24,7	12,7	2,71	2,09	1,90	0,43
Супесь тяжелая	glld	8	73,9	20,1	6,0	1,89	2,70	1,77	0,52
Супесь тяжелая	glld	10	70,0	24,0	6,0	2,01	2,71	1,83	0,48

Прибор с боков герметично закрывается крышками, в которые вмонтированы платиновые электроды для измерения электропроводности электролита в процессе опыта. Через отверстия в боковых стенках поршней, совмещенных с отверстиями в стенке основного корпуса, строго на одном уровне укрепляются градуированные (отсчетные) капилляры, взаимно связанные с боковыми емкостями. В рабочем состоянии камеры прибора и отсчетные капилляры находятся на одном уровне и располагаются строго горизонтально, что исключает влияние гидростатического давления в системе. Все части прибора соединяют герметично с помощью резиновых уплотнительных прокладок и закрепляют симметрично расположенными шпильками, исключая перекося и разгерметизацию системы. Длительность каждого опыта составляла 8-10 суток и более. В ходе проведения эксперимента снимались показания отсчетных капилляров, значения электрических сопротивлений растворов в боковых камерах прибора с последующим вычислением концентрации электролита через удельную электропроводность. По завершении эксперимента отбирались боковые растворы для анализа химическими методами на содержание отдельных ионов исследуемых солей. Концентрацию ионов Na⁺, K⁺, Cl⁻, F⁻, NO₃⁻ определяли потенциометрически по pNa, pK, pNH₄, pCl, pF, pNO₃; SO₄²⁻ – фотоколориметрическим методом. По полученным данным рассчитывались объемная скорость осмотической фильтрации, коэффициент осмоса и эффективный коэффициент диффузии ионов в грунтах.

Достаточно большое генетическое и возрастное различие исследуемых глинистых пород проявилось в значительном отличии их минерального состава. Изучение *влияния минерального состава* на диффузионно-осмотические процессы проводилось на исследуемых грунтах при взаимодействии их с растворами солей NaF, NaNO₃ и NH₄Cl.

Для оценки влияния минерального состава грунтов на диффузионно-осмотические параметры нами проведен корреляционный анализ взаимосвязи каждой минеральной составляющей грунта по результатам дифрактометрического анализа (табл. 2) с параметрами диффузии и осмоса. Исследовались парные связи между коррелируемыми величинами для глинистых пород палеогенового комплекса и моренных супесей в отдельности. Результаты исследований представлены в табл. 3 и на рис.1. Анализ полученных результатов показал следующее.

1. При сравнении корреляционных связей $D_{эф}$ ионов электролитов с кластогенными минералами (кварц, альбит, микроклин) в моренных супесях наблюдается тесная прямая линейная связь только с микроклином; с кварцем и альбитом связь слабая или вообще отсутствует. Тогда как, в глинистых породах олигоцена зависимость $D_{эф}$ по ионам NH_4^+ , F^- и NO_3^- от кластогенных минералов характеризуется обратной линейной связью. Уравнение зависимости $D_{эф}$ иона NH_4^+ от содержания альбита имеет вид: $y = 6,97 \cdot 10^{-6} - 1,408 \cdot 10^{-6}x$ ($r = -0,917$); микроклина – $y = 9,024 \cdot 10^{-6} - 9,41 \cdot 10^{-6}x$ ($r = -0,99$). Исключение для иона Na^+ , где $r=0,938$ (табл. 3). Различие в парных коэффициентах корреляции, очевидно, связано с фактором дисперсности и вытекающими отсюда гидрофильностью и емкостью обмена: чем выше дисперсность грунта, а следовательно, выше гидрофильность и емкость обмена, при наличии высокого содержания кластогенных минералов, тем ниже значение $D_{эф}$.

2. Влияние глинистых минералов (гидрослюда, каолинит, смешанослойные минералы) на $D_{эф}$ в наибольшей степени проявляется в супесчаных грунтах моренного комплекса. С увеличением содержания гидрослюда и каолинита значения $D_{эф}$ возрастают, в то время, как высокое содержание смешанослойных минералов (гидрослюда – монтмориллонит) приводит к снижению значений $D_{эф}$.

3. Влияние минерального состава глинистых грунтов на диффузию ионов различных солей определяется физико-химическими свойствами самих ионов (радиус иона, активность, сорбция, ионный обмен, образование труднорастворимых соединений и др.). Так, катион NH_4^+ обладает относительно большим радиусом иона ($R=0,143$ нм) и активной способностью сорбироваться на глинистых минералах. Следовательно, диффузионная подвижность NH_4^+ будет определяться дисперсностью и содержанием глинистых минералов, особенно монтмориллонитовой группы.

Таблица 2

Минеральный состав исследуемых глинистых пород

Название породы	Содержание минералов, %						
	Кварц	Альбит	Микроклин	Кальцит + доломит	Иллит	Каолинит	Смешанослойные (гидрослюда-монтмориллонит)
Суглинок тяжелый (Pз)	86,8	0,1	5,8	-	5,0	1,1	1,2
	68,8	<0,1	0,7	-	3,6	26,8	0,1
	72,3	4,5	8,6	-	3,4	1,3	9,4
	73,9	7,0	13,5	-	3,3	0,9	0,4
	84,5	5,9	5,1	-	1,6	1,1	0,1
Супесь тяжелая (glld)	82,0	2,0	5,0	8,8	1,5	0,5	0,1
	87,7	2,8	5,3	1,1	1,7	0,5	0,9
	69,7	8,6	13,0	0,1	5,5	2,5	0,2
	80,3	6,4	5,1	4,1	2,1	1,2	0,9
	74,3	5,4	13,0	2,3	3,1	0,7	0,1

Коэффициенты парной корреляции эффективного коэффициента диффузии ($D_{эф}$) ионов электролитов и содержания различных минералов в глинистых породах при уровне значимости $\alpha = 0,05$

Ионы электролитов	Минеральный состав						
	Кварц	Альбит	Микроклин	Кальцит, доломит	Каолинит	Гидрослюда	Смешанослойные минералы
Суглинок тяжелый (P_3)							
NO_3^-	-0,686	(-0,592)	-0,925	—	0,996	(-0,363)	(-0,668)
F^-	(-0,273)	-0,896	-0,996	—	0,926	(0,110)	-0,935
Na^+	0,938	(0,170)	(0,660)	—	-0,851	0,739	(0,266)
NH_4^+	(-0,224)	-0,917	-0,990	—	0,906	(0,157)	-0,952
Супесь тяжелая (glid)							
NO_3^-	(0,267)	(-0,387)	0,692	(-0,274)	0,893	(0,624)	(-0,670)
F^-	(0,449)	(0,063)	0,999	-0,991	0,927	0,795	-0,782
Na^+	(0,089)	(0,110)	0,914	(-0,624)	0,905	0,923	-0,931
NH_4^+	(0,113)	(-0,005)	0,932	(-0,644)	0,952	0,868	-0,878

* — В скобках указаны коэффициенты корреляции, незначимо отличные от нуля.

4. На диффузию иона F^- в значительной степени оказывают влияние карбонатные минералы ($CaCO_3$, $CaMg(CO_3)_2$), т.к. при его взаимодействии с Ca^{2+} и Mg^{2+} может образовываться труднорастворимый осадок. Уравнение зависимости $D_{эф}$ иона F^- от содержания карбонатных минералов имеет вид: $y = 9,85 \cdot 10^{-7} - 9,72 \cdot 10^{-8}x$ ($r = -0,99$).

5. Исследования связи осмотических параметров и минерального состава на образцах моренных супесей показало полное влияние глинистых минералов на осмос (рис. 1). Установлена тесная прямая линейная связь коэффициента осмоса ($K_{осм}$) с содержанием гидрослюда и смешанослойных минералов ($r=0,841$ и $0,978$ соответственно).

Для глинистых пород олигоцена характер связи $K_{осм}$ с минеральным составом несколько иной. Здесь для $K_{осм}$ наиболее тесная прямая линейная связь наблюдается с альбитом ($r=0,95$), микроклином ($r=0,973$) и смешанослойными минералами ($r=0,977$); с каолинитом — обратная линейная связь ($r=-0,862$). Влияние кластогенных минералов (альбит, микроклин) на $K_{осм}$ в олигоценовой суглинке следует, вероятно, связывать, как и для $D_{эф}$, со степенью дисперсности грунтов.

Влияние дисперсного состава исследуемых грунтов на диффузию и осмос можно рассмотреть на примере глинистых пород моренного комплекса. Исследование связи между значениями $D_{эф}$ и $K_{осм}$ и содержанием песчаной, пылеватой и глинистой фракцией показало существование определенной зависимости: с увеличением количества песчаных частиц наблюдается тенденция возрастания $D_{эф}$ и снижения $K_{осм}$. Высокая глинистость грунтов, наоборот, снижает значения $D_{эф}$ и повышает $K_{осм}$. Сопоставление диффузионно-осмотических параметров и содержания пылеватых фракций (Σ пыли) не позволило проследить какой-либо строгой зависимости. В целом, полученные нами результаты подтверждают представления о влиянии дисперсности грунтов на их диффузионно-осмотическую проницаемость [2, 3], а именно: при переходе от грубодисперсных пород (супесей) к тонкодисперсным (суглинкам) $D_{эф}$ имеют наибольшие значения в супеси, наименьшие в суглинке; для $K_{осм}$ наблюдается обратная зависимость.

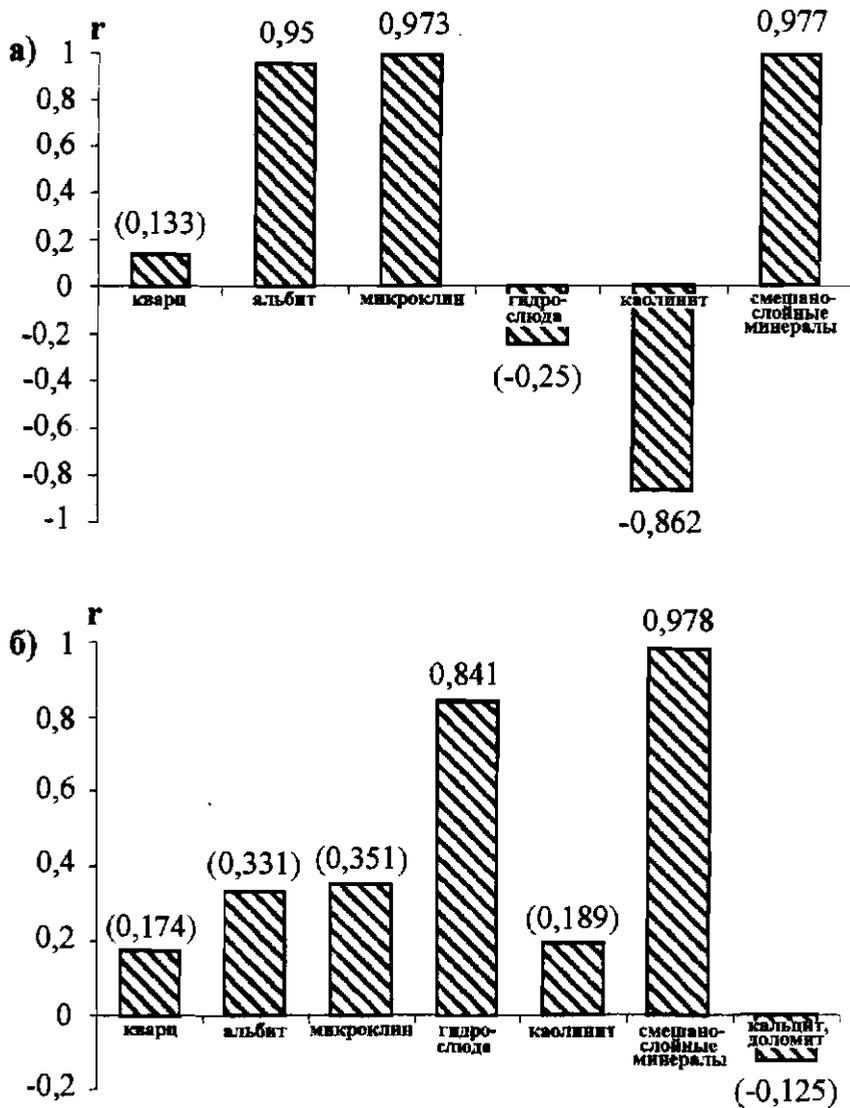


Рис. 1. Значения коэффициента парной корреляции $K_{осм}$ и содержания различных минералов: а) суглинок тяжелый (P_3); б) супесь тяжелая (g/lld) при $\nabla C_{NaNO_3} 1,0$ моль/см⁴

Известно, что дисперсность определяет характер порового пространства, влияющего, в свою очередь, на диффузию и осмос в глинистых грунтах. Представляет интерес провести сопоставление диффузионно-осмотических параметров с показателями, характеризующими геометрию порового пространства. Исследование связи $D_{эф}$ и $K_{осм}$ и количественных характеристик строения порового пространства исследуемых грунтов (средние диаметр, площадь и периметр пор) показало существование определенной зависимости между этими показателями. Количественные характеристики порового пространства получены путем обсчета РЭМ-снимков на автоматическом анализаторе изображений.

Опыты проводились на образцах суглинка нарушенного сложения, что позволило расширить диапазон влажности (плотности) грунта и, тем самым, изменить геометрию порового пространства. Так, при влажности 30% ($\approx W_f$) средний диаметр пор грунта наибольший и составляет 0,185 мкм, соответственно этот грунт обладает высокой по сравнению с другими диффузионной проницаемостью ($D_{NO_3^-} = 8,95 \cdot 10^{-5}$ см²/с) и низким коэффициентом осмоса ($K_{осм} = 0,24 \cdot 10^{-5}$ см⁵моль/с). Наименьший диаметр пор – 0,124 мкм, отмечается в образце при влажности 37% ($> W_f$), ему соответствует самый низкий коэффициент диффузии ($D_{NO_3^-} = 4,86 \cdot 10^{-6}$ см²/с) и высокий коэффициент осмоса ($K_{осм} = 1,2 \cdot 10^{-4}$ см⁵моль/с).

Таким образом, падение $D_{эф}$ и рост $K_{осм}$ в области малых значений d_{cp} обусловлены увеличением толщины поверхностных слоев воды в поровом пространстве суглинка и уменьшением при этом степени перекрытия ионных атмосфер ДЭС. Анализ зависимости диффузионно-осмотических параметров от средней площади и периметра пор позволил проследить те же закономерности, что и по отношению к диаметру пор.

Существенным фактором, влияющим на параметры диффузии и осмоса в глинистых грунтах, является *влажность (плотность)*. На рис. 2 представлены экспериментальные зависимости $D_{эф}$ в функции влажности (W) – плотности (ρ) образцов на примере глинистых грунтов различного минерального состава и дисперсности при взаимодействии их с 1н раствором $NaNO_3$. Как следует из полученных результатов, по мере увеличения плотности образцов, т.е. уменьшения их влажности, коэффициент $D_{эф}$ уменьшается. Это согласуется с результатами И.А. Брилинг, которая установила, что коэффициент диффузии сильно зависит от W в ненасыщенных породах, изменяясь в пределах одного порядка от полного насыщения до максимальной гигроскопичности $W_{гр}$. И только по мере приближения к гигроскопической влажности он падает на несколько порядков из-за разрывов в пленке воды и случайного характера перескоков молекул воды от одного «островка» к другому, приближаясь, таким образом, к коэффициенту диффузии D по поверхности твердого тела [4, 5].

Вместе с тем, анализ зависимости $D_{эф}$ от W для тяжелого суглинка (P_3) позволяет заметить резкое падение значения $D_{эф}$ иона NO_3^- в интервале влажностей 30-37% ($\approx W_f$). Такую тенденцию снижения $D_{эф}$ можно объяснить сильным осмотическим противотоком, наблюдаемым при $W=37\%$ ($> W_f$). Следует также отметить, что зависимость $D_{эф}$ от W в тяжелом суглинке (P_3) носит более резкий характер по сравнению с другими исследуемыми образцами из-за большого диапазона характеристических влажностей.

Анализируя зависимость осмотических параметров $V_{осм}$ и $K_{осм}$ от влажности-плотности исследуемых образцов, следует отметить, что для последних подтверждаются закономерности, установленные для различных глинистых пород: передвижение порового раствора в глинах при осмосе практически начинается при влажности, близкой к нижнему пределу пластичности (W_p), т.е. в условиях существования сплошного слоя воды в порах породы, содержащей «осмотически поглощенную» влагу в пределах диффузной части ДЭС [6]. Увеличение влажности сверх W_p приводит к росту $K_{осм}$ не только за счет более полного развития диффузного слоя ДЭС, но и за счет увеличения диаметра пор образца. Этот процесс имеет место вплоть до влажности близкой к полному водопоглощению глин $W_{гг}$.

Результаты определения осмотического переноса в функции влажности показаны на рис.3, из которого видно, что зависимость $K_{осм}=f(W)$ имеет нелинейный характер с максимумом, отвечающим влажности, близкой к влажности набухания (W_n). На первом участке графика величина $K_{осм}$ возрастает с увеличением влажности глинистых грунтов. Это связано с уменьшением перекры-

тия диффузных слоев ДЭС в результате увеличения толщины поверхностных слоев воды в поровом пространстве образцов. На втором участке зависимости отмечен спад коэффициента осмоса при увеличении влажности, объяснением которому служит увеличение количества поровой воды за счет дальнейшего сжатия диффузных слоев ДЭС в отсутствие их перекрытия, в результате чего снижается скорость осмотического передвижения воды.

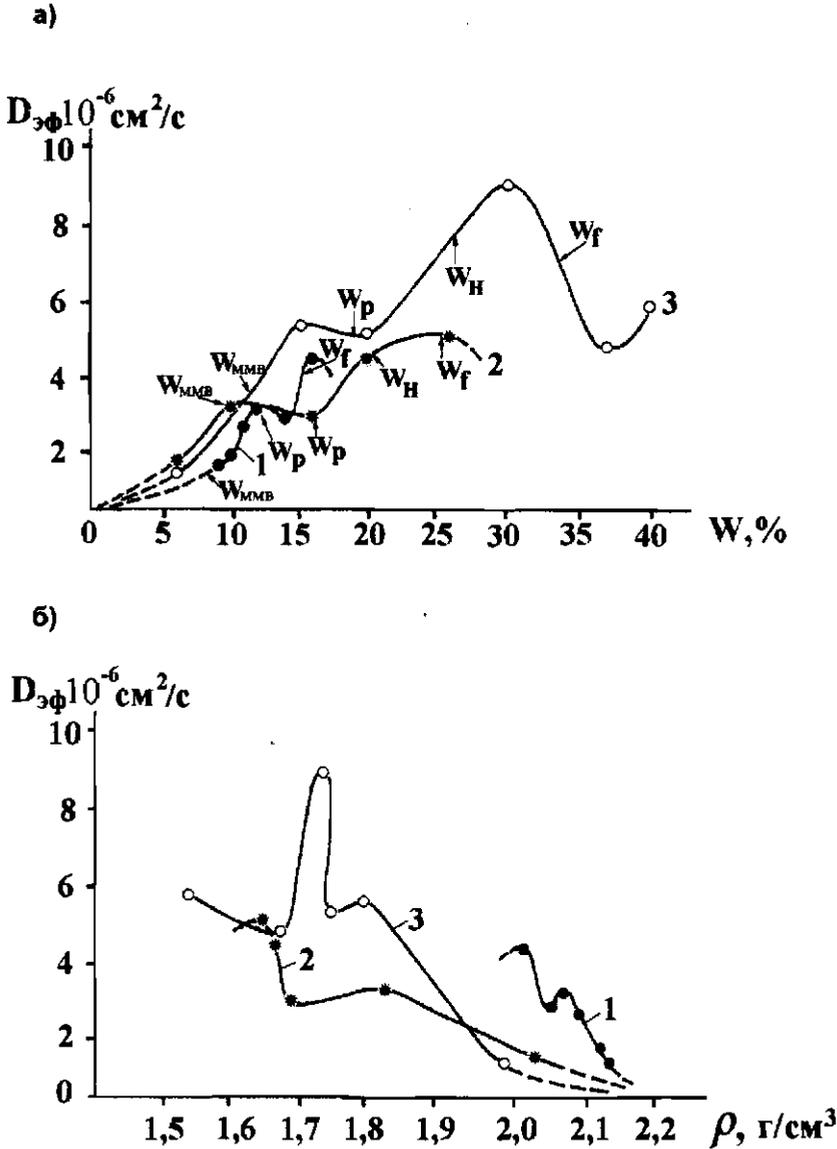
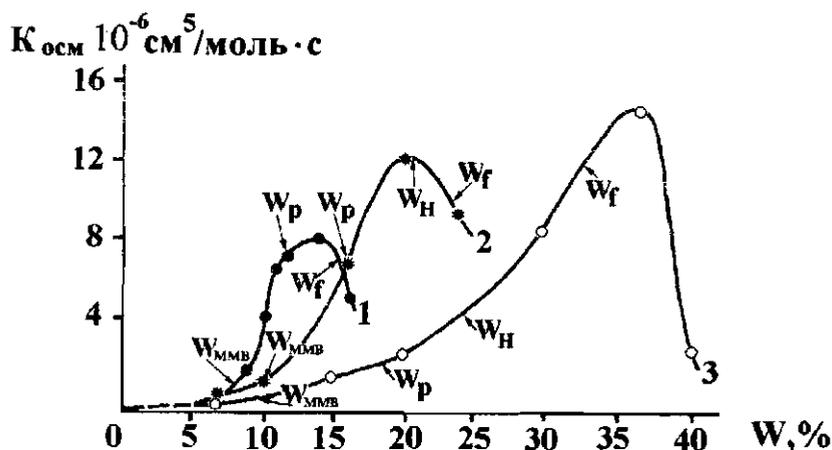


Рис. 2. Зависимость эффективного коэффициента диффузии ($D_{эф}$) NO_3^- в глинистых породах от влажности W (а) и плотности ρ (б) при $\nabla C_{\text{NO}_3^-} 1,0 \text{ моль/см}^4$.
 1 – супесь тяжелая (gld);
 2 – суглинок средний (gld);
 3 – суглинок тяжелый (P_3)

а)



б)

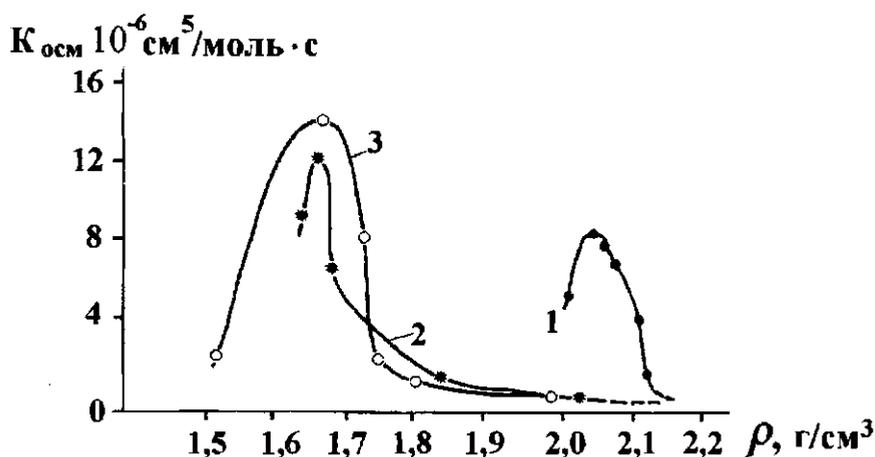


Рис. 3. Зависимость коэффициента осмоса ($K_{осм}$) в глинистых породах от влажности W (а) и плотности ρ (б) при $\nabla C_{NaNO_3} 1,0$ моль/см⁴.

- 1 – супесь тяжелая (gld);
- 2 – суглинок средний (gld);
- 3 – суглинок тяжелый (P₃).

Таким образом, результаты проведенных исследований позволяют сделать следующие выводы.

1. Влияние содержания неглинистых минералов на диффузионно-осмотические параметры определяется, главным образом, их относительным содержанием и степенью дисперсности (чем выше их содержание и ниже степень дисперсности, тем выше диффузионная проницаемость породы и ниже $K_{осм}$).

Из глинистых минералов каолиниту свойственны высокие показатели диффузионной проницаемости и низкая осмотическая фильтрация.

Диффузия в монтмориллонитовых глинах встречает наибольшие препятствия, соответственно, в них активнее проявляются осмотические процессы. Гидро-слюды занимают промежуточное положение.

2. При переходе от грубодисперсных пород (супеси) к тонкодисперсным (суглинки), т.е. по мере увеличения в грунтах количества глинистых частиц, значения $D_{эф}$ ионов различных солей уменьшаются, при этом существенную роль играет характер порового пространства.

3. Существует определенная зависимость между диффузионно-осмотическими параметрами и количественными характеристиками строения порового пространства (средние диаметр, площадь и периметр пор): с увеличением средних значений d , S и P пор коэффициенты $D_{эф}$ возрастают, а $K_{осм}$ снижаются. Это обусловлено изменениями в структуре ДЭС при увеличении толщины поверхностных слоев воды в поровом пространстве.

4. С увеличением плотности образцов, т.е. уменьшением их влажности, коэффициент $D_{эф}$ уменьшается, изменяясь в пределах одного порядка от полного насыщения до максимальной гигроскопичности $W_{мг}$. Передвижение порового раствора в глинах при осмосе начинается при влажности близкой к нижнему пределу пластичности W_p . Увеличение влажности сверх W_p приводит к росту скорости осмотического потока за счет более полного развития диффузного слоя ДЭС и увеличения диаметра пор образца.

5. Основываясь на результатах исследований влияния различных факторов на диффузионно-осмотические свойства глинистых грунтов, можно отметить, что, по-видимому, фактор влажности-плотности – решающий, главный, так как в наибольшей степени влияет на $D_{эф}$ и $K_{осм}$ (почти на порядок).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Галкин А.Н., Королев В.А.** Методика исследований диффузии солей в глинистых грунтах // Проблемы инженерной и экологической геологии: Тез. докл. конф. М., 1998. С.13.
2. **Гольдберг В.М., Скворцов Н.П.** Проницаемость и фильтрация в глинах. М., 1986. – 160 с.
3. **Смирнова О.Г.** Миграция ионов химических элементов в мерзлых породах и льдах: Автореф. дис... канд. геол.-минер.наук: 04.00.07. М., 1997. – 24 с.
4. **Брилинг И.А.** Исследование переноса водных солевых растворов в порах глинистых грунтов // Вестник МГУ. Сер. геол., 1967, № 2. С. 90-99.
5. **Брилинг И.А., Рошаль А.А., Чичекина Л.А.** Диффузия ионов и сопутствующие процессы в каолине // Вестник МГУ. Сер. геол., 1978, № 3. С.86-93.
6. **Злочевская Р.И., Королев В.А.** Электроповерхностные явления в глинистых породах. М., 1988. – 177 с.

S U M M A R Y

The article considers the results of experimental investigations of clay soils' permeability in south-eastern part of Belarus. It is shown the importance of different factors in phenomena «diffusion» and «osmose». It is noted that among the multitude of factors the main factor is moisture content (density), because it influences in the greatest degree (almost on the order) the diffusive-osmotic parameters.

Поступила в редакцию 26.03.2003