

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В.ЛОМОНОСОВА  
ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

*На правах рукописи*



**Самарин Евгений Николаевич**

**Кислотно-основная буферность дисперсных грунтов как основа  
физико-химического регулирования вяжущими их  
поглонительной способности**

25.00.08 - Инженерная геология, мерзлотоведение и грунтоведение

ДИССЕРТАЦИЯ  
на соискание ученой степени  
доктора геолого-минералогических наук

Москва – 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ.....	2
ВВЕДЕНИЕ.....	6
ЧАСТЬ 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ ИСКУССТВЕННЫХ КОМПОЗИТ-ГРУНТОВЫХ БАРЬЕРОВ С ПОВЫШЕННОЙ ПОГЛОТИТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТЬЮ.....	16
ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О КИСЛОТНО-ОСНОВНОЙ БУФЕРНОСТИ ДИСПЕРСНЫХ ГРУНТОВ КАК ПОКАЗАТЕЛЕ ИХ ПОГЛОТИТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ.....	18
1.1. Поглощительная способность дисперсных грунтов.....	18
1.2. Компоненты грунтов, влияющие на кислотно-основную буферность.....	26
1.3. Расчет кислотно-основной буферности дисперсных грунтов по минеральному составу.....	39
1.4. Выводы к главе I.....	44
ГЛАВА.2. ХАРАКТЕРИСТИКА ИССЛЕДОВАННЫХ ГРУНТОВ.....	46
2.1. Песчаные грунты.....	46
2.2. Глинистые грунты четвертичного возраста.....	50
2.3. Глинистые грунты дочетвертичного возраста.....	63
2.4. Выводы к главе 2.....	76
ГЛАВА 3. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	84
3.1. Методы изучения состава и свойств образцов грунтов природного и искусственного сложения.....	84
3.2. Методика экспериментального исследования кислотно-основных свойств грунтов.....	85
3.3. Методика изучения поглощительной способности грунтов и грунтовых композигов на основе вяжущих.....	88
3.4. Выводы к главе 3.....	94
ГЛАВА 4. КИСЛОТНО-ОСНОВНАЯ БУФЕРНОСТЬ ДИСПЕРСНЫХ ГРУНТОВ КАК ИХ ФУНДАМЕНТАЛЬНАЯ КОМПЛЕКСНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА.....	96
4.1. Песчаные грунты.....	96
4.2. Глинистые грунты четвертичного возраста.....	105
4.3. Глинистые грунты дочетвертичного возраста.....	115
4.4. Сравнительная характеристика кислотной буферности дисперсных грунтов.....	127

4.5. Выводы к главе 4.....	138
ГЛАВА 5. КИСЛОТНО-ОСНОВНАЯ БУФЕРНОСТЬ ДИСПЕРСНЫХ ГРУНТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ВЯЖУЩИМИ МАТЕРИАЛАМИ.....	140
5.1. Кислотно-основная буферность дисперсного грунта, модифицированного цементным клинкером.....	140
5.2. Кислотно-основная буферность дисперсного грунта, модифицированного гидравлической известью.....	148
5.3. Кислотно-основная буферность дисперсных грунтов, обусловленная силикатом натрия.....	152
5.4 Кислотно-основная буферность, обусловленная реакциями полимеризации.....	158
5.5. Общая характеристика кислотно-основной буферности модифицированных грунтов.....	160
5.6. Щелочная буферность грунтов как отрицательный фактор при использовании вяжущих.....	165
5.7. Выводы к главе 5.....	170
ГЛАВА 6. ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВЯЖУЩИХ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ПОГЛОТИТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ ДИСПЕРСНЫХ ГРУНТОВ.....	172
6.1. Взаимосвязь поглотительной способности дисперсных грунтов с их кислотной буферностью.....	172
6.2. Использование гидратационных гидравлических вяжущих для повышения осадительной поглотительной способности грунтов.....	177
6.3. Использование полимеризационных неорганических вяжущих для повышения сорбционной поглотительной способности грунтов.....	181
6.4. Использование неорганических соединений с высокой удельной поверхностью для увеличения сорбционной поглотительной способности грунтов.....	202
6.5. Иммобилизация тяжелых металлов при полимеризации карбамидной смолы.....	204
6.6. Сопоставительная характеристика эффективности вяжущих.....	213
6.7. Выводы к главе 6.....	215

ЧАСТЬ 2. КОМПЛЕКСНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ВЯЖУЩИХ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ГРУНТОВ В ПРИРОДООХРАННЫХ ЦЕЛЯХ.....	217
ГЛАВА 7. ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВЯЖУЩИХ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К БАРЬЕРНЫМ ТЕХНОЛОГИЯМ.....	219
7.1. История вопроса.....	219
7.2. Проникающая способность инъекционных растворов.....	228
7.3. Технологии совмещения грунтов с вяжущими.....	236
7.4. Выводы к главе 7.....	240
ГЛАВА 8. СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ВЯЖУЩИХ ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ГРУНТОВ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ ПРИРОДООХРАННЫХ МЕРОПРИЯТИЙ.....	241
8.1. Существующие классификации инъекционных материалов и вяжущих....	241
8.2. Принципы классифицирования вяжущих для реализации природоохранных мероприятий.....	246
8.3. Физико-химическая характеристика вяжущих.....	255
8.3.1. Тип I. Гидратационные гидравлические вяжущие.....	255
8.3.2. Тип II. Группа IIа. Неорганические коагуляционные вяжущие.....	264
8.3.3. Тип II. Группа IIб. Органические коагуляционные вяжущие.....	267
8.3.4. Тип III. Группа IIIа. Неорганические полимеризационные вяжущие	274
8.3.5. Тип III. Подгруппа б-1. Органические полимеризационные водорастворимые вяжущие.....	285
8.3.6. Тип III. Подгруппа б-2. Органические полимеризационные вяжущие на неводных растворителях.....	305
8.3.7. Тип IV. Реагенты, продуцирующие вяжущие вещества или твердеющие при взаимодействии с грунтом.....	319
8.4. Токсичность вяжущих и компонентов инъекционных растворов на их основе.....	329
8.5. Эффективность использования вяжущих при реализации природоохранных мероприятий (методологические рекомендации выбора вяжущих).....	337
8.6. Выводы к главе 8.....	343
РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ВЫБОРУ ТИПА ЗАЩИТНОГО ГЕОХИМИЧЕСКОГО БАРЬЕРА.....	345

ВЫВОДЫ.....	350
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	355

## ВВЕДЕНИЕ

### Постановка задачи

Вмешательство человека в природный круговорот химических элементов в зависимости от масштаба развития можно охарактеризовать как глобальное, региональное и локальное [62]. Локальные загрязнения геологической среды вызываются отдельными точечными источниками и затрагивают сравнительно небольшие участки. Одним из таких источников являются места накопления промышленных и бытовых отходов, интенсивность накопления которых в последние годы увеличилась многократно [64, 286]. В местах скопления и складирования отходов концентрация вредных для биосферы компонентов обычно многократно превышает допустимые уровни, и поэтому главная проблема заключается в том, чтобы предотвратить распространение опасных загрязнителей с промывными водами в окружающую среду [79, 245].

Специфика воздействия локальных источников загрязнения на окружающую среду заключается в том, что закономерности и механизмы процессов, контролируемых направленность и интенсивность неблагоприятного развития событий, обусловлены равным образом особенностями геофильтрации и своеобразием геохимических превращений на соответствующих участках геологической среды [64]. Такие участки принято рассматривать как техногенные геохимические барьеры [159, 186, 195, 265]. Наибольшая эффективность защитных мер может быть достигнута при одновременном и возможно более полном использовании принципов и методов управления как процессами геофильтрации, так и геохимическими параметрами среды, то есть созданием искусственных техногенных барьеров [159]. Эта задача может решаться различными путями, в том числе и средствами физико-химической мелиорации, позволяющими реализовать искусственное целенаправленное улучшение свойств дисперсных грунтов [61, 63, 64, 65, 79, 117, 137, 159]. Более того, средствами физико-химической мелиорации грунтов можно успешно решать различные задачи, связанные с реализацией природоохранных проектов, используя следующие возможности методов искусственного воздействия [64]:

- иммобилизация вредных компонентов путем отверждения отходов при их полигонном захоронении;
- обеспечение экранирующего эффекта грунтовых слоев в системе многобарьерной защиты от воздействия приповерхностных хранилищ;
- создание геомембран (фильтров, сорбентов) на основе местных грунтов и материалов;
- контроль миграции металлов-загрязнителей и газов в сфере влияния очаговых источников;
- создание бактерицидных и антисептических зон для подавления активности микроэлементов;

- гидроизоляция пунктов хранения и захоронения опасных отходов.

#### Актуальность исследования

В настоящее время предложено несколько технологических схем для контроля и предотвращения распространения токсикантов от локальных источников загрязнения (рис.1), главными из которых являются горизонтальные экраны, устраиваемые по периметру хранилищ, и вертикальные защитные барьеры, препятствующие миграции химических элементов в грунтовом потоке [85, 246, 253, 388, 421, 454].

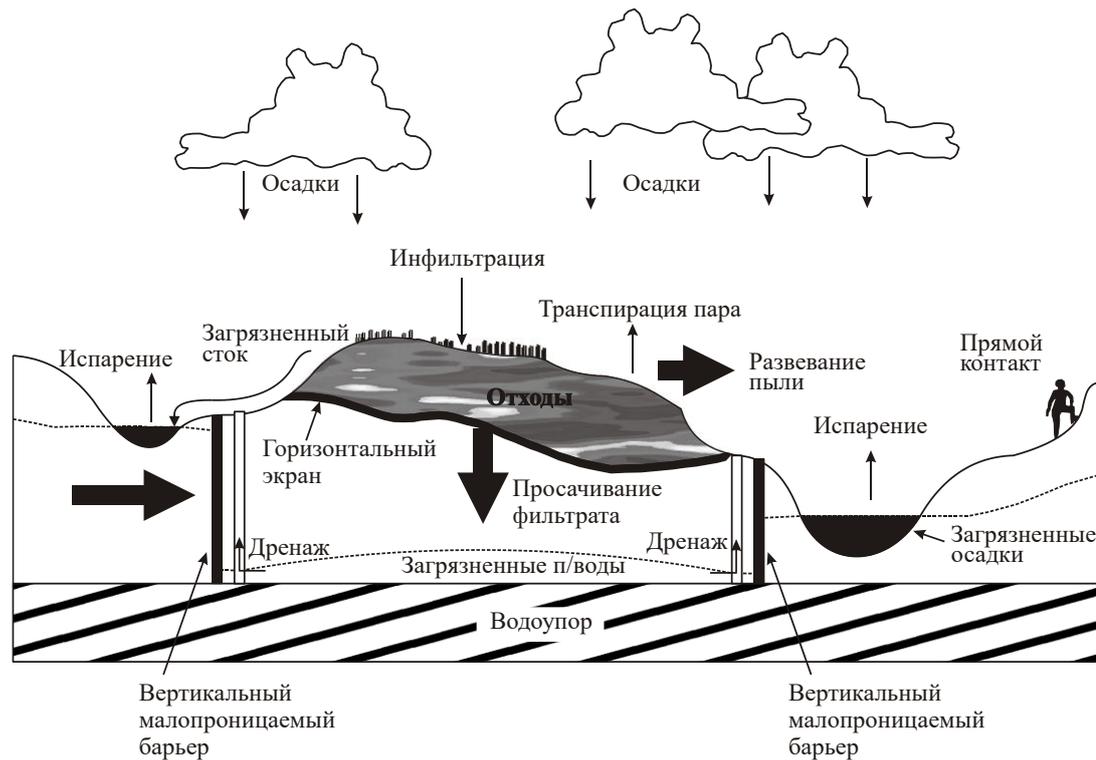


Рис.1. Схема распространения загрязнения и расположения защитных экранов (по LaGrega et al. [421])

При создании обоих типов сооружений реализуется комплекс мер, которые можно разделить на два направления: геотехнические сооружения и инженерно-геологические мероприятия.

К геотехническим сооружениям следует относить:

- непроницаемые экраны (технологические покрытия): из железобетонных плит, полимербетонные, бетонопленочные, асфальтобетонные однослойные с битумным или битумно-латексным покрытием, асфальтобетонные двухслойные с дренажной прослойкой, асфальтополимербетонные, полиэтилен-пленочные с покрытием или с дренажной прослойкой. Конструкция и технология устройства таких экранов регламентируется отечественными нормативными документами, наиболее значимым из которых является СНиП 2.01.28-85.

«Полигоны по обезвреживанию и захоронению токсичных промышленных отходов. Основные положения по проектированию» [23, 253];

- проницаемые вертикальные реакционные барьеры - Permeable Reactive Barriers (PRB) – специальные инженерные сооружения траншейного типа [103, 159, 364, 388, 454];

- непроницаемые барьеры типа «cut-of-wall», реализующие буросмесительные технологии или конструкции по типу «стена-в-грунте» [85, 421, 450, 454].

В рамках инженерно-геологического направления также реализуется весьма широкий спектр технологий.

Во-первых, это малопроницаемые глинистые или глинобитумные экраны (СНИП 2.01.28-85 [253]).

Во-вторых, это целенаправленное использование барьерных свойств природной среды. Методические аспекты этого направления были заложены В.М.Гольдбергом (1987) и успешно продолжены В.И.Сергеевым с коллегами [141, 246, 472]. В дальнейшем аналогичных идей придерживался Н.В.Фисун [295], разрабатывая концепцию замкнутых техногенно-гидролитосферных циклов. К этому же направлению относятся многочисленные исследования защитных свойств природных грунтов, краткая сводка которых содержится в монографиях Н.Г.Максимовича и Е.А.Хайрулиной [159], Л.Н.Москальчука [170] или статье Н.Н.Данченко с соавторами [103].

В-третьих, это устройство искусственных сорбционных барьеров, которое достигается путем инъекционной обработки массивов дисперсных грунтов растворами вяжущих [117, 147, 148, 224, 225, 239], либо создание малопроницаемых барьеров путем воздействия на массивы природных грунтов с помощью физических полей: температурного (льдо-грунтовые массивы, термически измененные - обжиг и плавление грунтов, в том числе на базе СВЧ-генераторов), а также электрического (электрокинетический барьер) [85, 421, 450, 454].

Наконец, значимую роль в природоохранных мероприятиях играет иммобилизация токсикантов в местах непосредственного складирования, которая достигается путем омоноличивания техногенных грунтов свалок и хранилищ промышленных отходов. Такие технологии также реализуются посредством совмещения техногенных грунтов хранилищ с вяжущими, которое достигается либо за счет инъекции, либо за счет буросмешения [64].

Таким образом, большинство методик, реализуемых в рамках инженерно-геологического направления, прямо или опосредованно реализуется путем применения физико-химических и технологических положений технической мелиорации грунтов. Так, даже беглый исторический экскурс применения различных вяжущих для целей модифицирования грунтов показывает плавный переход использовавшихся инъекционных композиций от подземного строительства, гидротехники и фундаментостроения к решению природоохранных задач [409, 421, 450]. Тем не

менее, методологические основы такой переориентации инъекционных методов технической мелиорации все еще не разработаны, особенно в части создания грунтовых массивов с повышенной поглотительной способностью, а существующий эмпирический опыт ограничивается исследованием единичных рецептур, таких как щавелево-алюмосиликатная [117, 147, 148]. Предложенные в последние 20 лет инъекционные растворы (коллоидный кремнезем, полисилоксановая смола [409, 438, 439, 521] и комплексный раствор на основе сульфата железа, мочевины и уреазы [521]) тестируются на предмет создания малофильтрующих грунтовых массивов, хотя продукты отверждения всех упомянутых инъекционных растворов обладают повышенными сорбционными свойствами.

Более того, даже когда инъекционно модифицированный грунтовый массив оценивается в качестве проницаемого сорбционного барьера, совершенно упускается из вида, что подавляющее большинство переходных элементов мигрирует в кислой среде, а следовательно, при неограниченной во времени фильтрации грунтовый экран сначала будет работать как поглощающий барьер, адсорбируя неорганические токсиканты по любому из известных механизмов - преимущественно химическим и физико-химическим путем, - а затем, после исчерпания его кислотной буферности, - как постоянный источник загрязнения, поставляя в окружающую среду ранее сорбированные элементы. Этот эффект С.Д.Воронкевич назвал «природной хроматографией» [64, 281].

Таким образом, целенаправленное модифицирование грунтов вяжущими при реализации природоохранных мероприятий требует освещения, по крайней мере, двух несколько отличающихся друг от друга направлений.

Во-первых, наиболее эффективно использование вяжущих для повышения поглотительной способности дисперсных грунтов. Это обусловлено тем, что физико-химическая мелиорация связана с использованием таких веществ, как: известь, цементы, жидкое стекло, алюмосиликатные клеи, синтетические смолы, а также разнообразные материалы на их основе [64, 66]. Они, в частности, применяются в качестве активных добавок при получении грунтов и грунтовых композитов с заданными свойствами. При этом, нормальный ход реакций, обеспечивающих соответствующие показатели состава, структуры и свойств продукта, реализуется, как правило, исключительно в щелочной среде [76]. Это само по себе делает большинство традиционных вяжущих эффективными при повышении поглотительной способности грунтов по отношению к химическим элементам, обладающим высокой лабильностью в кислой среде.

Реакция грунта на обработку высоко агрессивными растворами обычно интерпретируется как буферность системы и определяется его химическим составом. Решающий вклад в буферную емкость дисперсных грунтов, являющихся гетерогенными системами, вносят минеральные

компоненты, обладающие высокой физико-химической активностью, способные принимать участие в процессах, протекающих на поверхности раздела фаз: ионном обмене, всех видах сорбции, химических реакциях в поровом растворе и т.д. Особенное значение для реализации природоохранных мероприятий имеют кислотно-основные взаимодействия, применительно к которым следует вести речь о кислотно-основной буферности природных и модифицированных грунтов [76].

Потребление гидроксильных или кислотных радикалов различными компонентами грунтовых систем при обработке их агрессивными растворами реализуется через серию последовательных химических реакций. Информация относительно природы преобладающих реакций может быть использована для выделения и характеристики соответствующих интервалов буферного процесса, которые принято называть буферными диапазонами [498, 499]. Применительно к дисперсным грунтам, учитывая состав потенциальных буферных веществ и приуроченный к ним набор основных реакций, можно говорить о существовании таких буферных диапазонов, как: ионообменный, гипсовый, карбонатный, силикатный и другие. В настоящее время природа и классификация буферных диапазонов в достаточной степени разработаны только для описания стихийного или целенаправленного кислотного воздействия на почвы [469, 497-499]. В связи с этим крайне важно оценивать индивидуальный вклад различных вяжущих в суммарную кислотную буферность модифицированных грунтов. Несмотря на высокую значимость указанной проблемы и широкомасштабные исследования в области кислотной буферности почв, продолжающиеся без малого столетие [179, 187, 203, 254, 257, 297], изучение кислотно-щелочной буферности (КОБ) природных и модифицированных грунтов, которая является по сути физико-химической основой их поглощательной способности, в геологии вообще и в инженерной и экологической геологии в частности, все еще находится в стадии проб и ошибок. Те немногие работы, в которых так или иначе анализировались кривые потенциометрического титрования, касались весьма частных вопросов ионного обмена [374, 496] или пробоподготовки грунтов к рентгеноструктурному анализу [277].

Во-вторых, возможности модифицирования дисперсных грунтов вяжущими гораздо шире, нежели только получение композитов с повышенной щелочностью, поэтому необходима детальная физико-химическая характеристика всего спектра вяжущих материалов и возможностей их использования для получения грунтовых композитов с различными механизмами поглощения. Кроме прочего, такой анализ должен сопровождаться характеристикой токсичности всех компонентов инъекционных растворов и конечных продуктов их твердения.

И, наконец, не стоит забывать о том, что инъекционные технологии относятся к оперативным мероприятиям, позволяющим быстро улучшать не только инженерно-

геологические условия конкретных участков литосферы, но и экстренно влиять на процессы, имеющие эколого-геологическую направленность [64, 85].

Целью настоящего исследования является разработка теоретических основ применения вяжущих для позитивного регулирования поглотительной способности дисперсных грунтов.

Здесь под вяжущими понимаются вещества или минеральные компоненты, которые традиционно используются при реализации методов физико-химической мелиорации согласно классификации С.Д.Воронкевича [64].

Внимание автора преимущественно будет сосредоточено на химических элементах, подвижных в кислой среде.

Главные задачи, поставленные в работе для достижения цели, сводятся к следующему.

1. Провести теоретический и экспериментальный анализ возможности использования концепции кислотно-основной буферности для целенаправленного регулирования и прогнозирования емкости поглощения дисперсных грунтов.
2. Разработать классификацию кислотно-основной буферности дисперсных грунтов, модифицированных вяжущими разного типа.
3. Дать сравнительную характеристику емкости поглощения грунтовых композитов, модифицированных гидравлическими, коллоидными и полимеризационными вяжущими, которые могут быть использованы для создания искусственных щелочных поглощающих барьеров в местах складирования вредных и токсичных отходов (преимущественно промышленных).
4. Выполнить физико-химический анализ возможности использования вяжущих для целенаправленного модифицирования поглотительной способности дисперсных грунтов при решении инженерно-геологических и природоохранных задач.
5. Разработать классификацию инъекционных вяжущих материалов для создания грунтовых композитов с заданными защитными функциями, являющуюся основанием для выбора рецептуры инъекционной обработки массивов дисперсных грунтов.
6. Провести сравнительный анализ экологической безопасности компонентов инъекционных растворов, традиционно используемых для целенаправленного модифицирования дисперсных грунтов, включая конечные продукты их отверждения.
7. Выполнить анализ функциональной вариативности использования традиционных вяжущих для повышения поглотительной способности дисперсных грунтов при решении инженерно-геологических и природоохранных задач разного назначения.

В работе обосновываются и на защиту выносятся следующие основные положения:

1. Кислотно-основная буферность – важнейшая характеристика природных дисперсных грунтов, позволяющая поставить емкость поглощения в количественную зависимость от

величины рН контактирующих растворов, обусловлена их генезисом и условиями гипергенного преобразования: генезис определяет первоначальный химико-минеральный состав грунтов, а характер выветривания – состав и содержание типоморфных подвижных минералов, наиболее чувствительных к изменению кислотно-основных условий среды.

2. Инженерно-геологическая классификация кислотных буферных зон грунтовых композитов, модифицированных вяжущими, построенная на основе анализа последовательности нейтрализации компонентов химико-минерального состава кислыми растворами и выявления преобладающего типа буферных реакций.

3. Щелочная буферность оказывает нивелирующий эффект при модифицировании поглотительной способности дисперсных грунтов вяжущими, проявляющийся в формировании буферных зон в соответствии с преобладающим типом реакций нейтрализации.

4. Наиболее эффективными модификаторами емкости поглощения дисперсных грунтовых композитов являются гидравлические вяжущие, неорганические полимеризационные вяжущие и водорастворимые органические олигомеры класса аминопластов, обладающие наименьшей токсичностью. Гидравлические вяжущие эффективно использовать как регуляторы кислотно-основной буферности грунтовых композитов, жидкое стекло и коллоидный кремнезем дополнительно эффективны для контроля за проницаемостью грунтовых композитов, а аминопласты позволяют избежать вторичного загрязнения окружающей среды за счет необратимой иммобилизации токсикантов.

5. Инженерно-геологическая классификация инъекционных вяжущих материалов для создания грунтовых композитов или массивов техногенно-измененных грунтов с заданными защитными функциями (иммобилизация токсикантов или контроль за их миграцией), являющаяся основанием для выбора рецептуры инъекционной обработки массивов грунтов, основными классификационными признаками которой являются: механизм твердения, класс химического соединения, реализуемый тип реакции полимеризации и химическая природа растворителя рабочего состава.

6. Выбор технологии модифицирования грунтов должен быть основан на физико-химическом анализе основных реакций, посредством которых реализуется концентрирование токсикантов, сравнительной характеристике токсичности вяжущих и модифицированных грунтов, физико-химических показателях инъекционных растворов, технологии модифицирования грунтов и свойствах конечных грунтовых композитов.

#### Научная новизна.

1. Экспериментально доказано, что кислотно-основная буферность дисперсных грунтов различного минерального и гранулометрического состава, контролирующая величину их

емкости поглощения, является индивидуальной характеристикой, обусловленной генезисом грунта и современной направленностью его гипергенных преобразований.

2. Разработана новая оригинальная классификация кислотных буферных зон в массивах песчаных и глинистых грунтов, модифицированных вяжущими трех типов: гидратационными гидравлическими, коллоидными силикатными растворами, растворами аминокластового олигомера полимеризационного типа.

3. Предложена новая физико-химически обоснованная интерпретация твердения щавелево-алюмо-силикатных и щавелево-ферро-силикатных гелей при обработке дисперсных грунтов песчаного состава.

4. Экспериментально обосновано понятие окклюзионной сорбции, характерной для дисперсных грунтов, измененных путем обработки некатализируемой аминокластовой смолой, выражающейся в необратимом поглощении ионов тяжелых металлов.

5. Введено понятие «необратимый грунтовый поглощающий барьер», который исключает вторичную десорбцию иммобилизованного ранее токсиканта.

6. Разработана классификация вяжущих для создания массивов техногенно измененных песчаных и глинистых грунтов с заданными защитными функциями применительно к реализации природоохранных мероприятий.

7. На основе значений показателя  $LD_{50}$  всесторонне охарактеризована токсичность широкого спектра вяжущих, компонентов инъекционных растворов и продуктов их твердения, которые могут использоваться для позитивного изменения поглотительной способности дисперсных грунтов.

#### Прикладное значение работы.

1. Обоснована эффективность потенциметрического титрования для анализа поглотительной способности природных и искусственно модифицированных дисперсных грунтов.

2. Разработана и предложена к использованию щавелево-ферро-силикатная рецептура, позволяющая получать массивы целенаправленно измененных дисперсных грунтов с высокой поглотительной способностью по отношению к тяжелым и переходным металлам.

3. Даны методологические основы создания массивов дисперсных грунтов с разными видами поглотительной способности.

4. Предложено физико-химическое обоснование создания и функционирования модифицированных грунтовых композитов в качестве:

- искусственных грунтов с повышенным фактором торможения;
- искусственных грунтов, отличающихся необратимой окклюзией неорганических токсикантов.

5. Охарактеризованы возможности практического использования широкого спектра вяжущих для позитивного изменения поглотительной способности дисперсных грунтов.

6. Обоснована возможность использования органических суспензионных инъекционных растворов для создания массивов дисперсных грунтов с биотическим восстановительным поглощением ионов металлов.

7. Обоснована возможность использования некатализованных лигносульфонатов для повышения биотической поглотительной способности грунтов, а слабокатализованных – для сорбционной поглотительной способности грунтов.

8. Выявлены наиболее экологически нейтральные инъекционные растворы для позитивного модифицирования массивов дисперсных грунтов при реализации природоохранных мероприятий.

Апробация работы. Отдельные положения диссертации неоднократно обсуждались на российских и зарубежных конференциях, как то: V Всесоюзный симпозиум по кинетике и динамике геохимических процессов (Черноголовка, 1989), II Всесоюзное совещание "Геохимия техногенеза" (Минск, 1991), Euroclay'95 Conference (Leuven, Belgium, 1995), Международная конференция "Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов" (Казань, 1997), International Symposium on Engineering Geology and the Environment/ IAEG (Greece, Athens, 1997), «Ломоносовские чтения» (Москва, МГУ, 1998, 1999, 2000, 2009, 2010, 2011, 2012), Euroclay'99 Conference (Krakow, Poland, 1999), "Сергеевские чтения" (Москва, 2001, 2002, 2004), Middle-European Clay Conference'01, МЕСС'01 (Stara Lesna, Slovakia, 2001), Научно-практическая конференция "Геология и полезные ископаемые Западного Урала" (Пермь, 2001), Международная научно-техническая конференция «Архитектура и строительство» (Томск, 2002), Международная научная конференция «Инженерная геология массивов лессовых грунтов» (Москва, МГУ, 2004), Научно-практическая конференция «Инженерные изыскания в строительстве» (Москва, ПНИИИС, 2009), 4<sup>th</sup> International Conference on Grouting and Deep Mixing (New Orleans, Louisiana, 2012), Третья научно-практическая конференция «Экологическая геология: теория, практика и региональные проблемы» (Воронеж, 2013), Международная научно-практическая конференция «Комплексные проблемы техносферной безопасности» (Воронеж, 2014), Четвертая международная научно-практическая конференция «Экологическая геология: теория, практика и региональные проблемы» (Петрозаводск, 2015), Всероссийская научно-практическая конференция «Проблемы технической мелиорации грунтов оснований зданий и сооружений» (Уфа, 2016), а также опубликованы в журналах: Вестник Московского университета. Серия 4. Геология; Moscow University Geology Bulletin; Вестник Российского университета дружбы народов. Серия «Экология и безопасность жизнедеятельности»; Инженерные изыскания; Геотехника; Инженерная геология; Геоэкология; Экологический

вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества (ЧЭС); Мелиорация и водное хозяйство, Геология, география и глобальная энергия.

Структура работы, фактический материал и личный вклад автора.

Диссертация состоит из введения, 8 глав, объединенных в две части, рекомендаций, заключения и списка цитированной литературы из 524 наименований. Текст работы сопровождается 55 таблицами и 130 рисунками.

Экспериментальная часть исследований выполнена на кафедре инженерной и экологической геологии геологического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова с использованием оборудования, приобретенного за счет средств «Программы развития Московского университета» за период работы автора. В исследованиях принимали участие студенты и аспиранты кафедры: Сапронова Л.Н., Егорочкина В.Н., Морозова Н.В., Попова А.С., Кравченко Н.С., Фомичева Е.Н., Бражник И.А., Родькина И.А., - выполнявшие под руководством автора отдельные эксперименты и аналитические определения. Для написания диссертации частично использованы результаты экспериментальных исследований, выполненных под руководством профессора С.Д.Воронкевича в лаборатории «Исследование влияния геологических факторов на физико-химическое закрепление грунтов» Геологического факультета МГУ в рамках хоздоговорной тематики «Геохимические технологии для решения инженерно-геологических и эколого-геологических задач», в 1997-2002 гг.

Теоретическое обобщение материала выполнено автором в рамках научно-исследовательской работы кафедры инженерной и экологической геологии в 2011-2015 гг. и включает в себя как анализ обширного литературного материала, так и новую интерпретацию результатов проведенных ранее экспериментов и исследований.

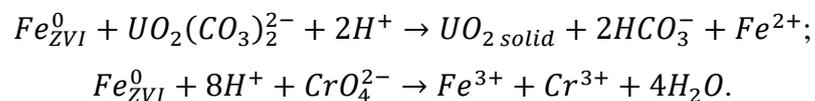
Автор считает своим долгом выразить неограниченную признательность д.г.-м.н., проф. В.Т.Трофимову, чьи воля и терпимость позволили довести до логического завершения результаты многолетней практической деятельности, проф. Е.А.Вознесенскому, оказавшему неоценимую помощь и поддержку в наиболее критический момент написания диссертации, а также проф. В.А.Королеву за самые критические и наиболее ценные замечания. Особую благодарность хочется выразить д.г.-м.н., проф. С.Д.Воронкевичу, который являлся научным руководителем автора в течение многих лет, к.г.-м.н. Р.И.Злочевской, коренным образом повлиявшей на формирование научных интересов автора; к.г.-м.н., с.н.с. Н.А.Ларионовой, которая в течение многих лет помогала автору реализовывать зачастую уникальные эксперименты; коллегам, которые имели отношение к экспериментальной части работы и обсуждению отдельных глав диссертации: д.г.-м.н., проф. В.Н.Соколову, к.г.-м.н. В.Г.Шлыкову, к.г.-м.н. Ф.Е.Волкову, к.г.-м.н. В.И.Дивисиловой, - и всем сотрудникам кафедры инженерной и экологической геологии за постоянную моральную поддержку.

## ЧАСТЬ 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ ИСКУССТВЕННЫХ КОМПОЗИТ-ГРУНТОВЫХ БАРЬЕРОВ С ПОВЫШЕННОЙ ПОГЛОТИТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТЬЮ

За последние 20 лет проницаемые реакционные барьеры (PRB), постепенно заменяющие традиционные технологии типа «pump-and-treat remediation» при контроле за миграцией токсичных элементов, получили в мире большое распространение благодаря их эффективности и относительной дешевизне в устройстве и эксплуатации. Интерес к проницаемым барьерам возник в начале 90-х годов с публикаций Р.В.Гиллхэма [377-379], который сформулировал идею устройства проницаемых барьеров *in situ*. С тех пор количество барьеров в мире начало быстро расти, их число превысило 200. Большинство барьеров создано в США, практически единицы - в Европе [45, 159, 455]. В отечественной литературе за подобными сооружениями закрепился термин «искусственные техногенные геохимические барьеры» [64, 159, 186, 194, 195, 265]. Реакционные барьеры устраивают либо в виде траншей, заполненных реакционно-способным материалом [388, 454], либо в виде специальных инженерных сооружений траншейного типа с заменяющимися кассетами [364].

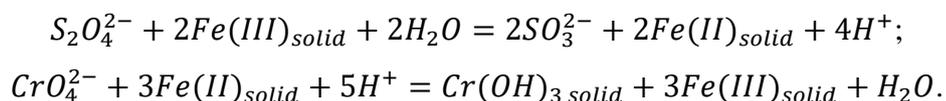
Набор процессов, реализуемых на практике при устройстве проницаемых реакционных барьеров, оказывается довольно ограниченным: восстановление (абиотическое и биотическое), сопровождающееся осаждением, химическое осаждение (карбонатное, фосфатное или сульфидное), адсорбция и ионный обмен [103, 118, 138, 144, 148, 159, 170, 225, 239, 240, 311, 378, 388, 424, 450, 454, 460, 491].

Абиотическое восстановление металлов основано на окислении 0-валентного железа по схеме:



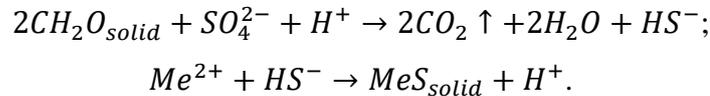
Первый проницаемый реакционный барьер на основе 0-валентного железа был построен в 1991 г. на базе вооруженных сил Борден, провинция Онтарио, Канада [379].

Абиотическое восстановление тяжелых и переходных элементов может быть реализовано также введением дитионита натрия. Ионы ( $S_2O_4^{2-}$ ), окисляясь до сульфитов, вызывают восстановление закисного железа, которое, в свою очередь, способно вызывать восстановление хрома [313, 471]:



Первый барьер такого типа был построен в 1995 г. в Хатфорде, штат Висконсин, США [508].

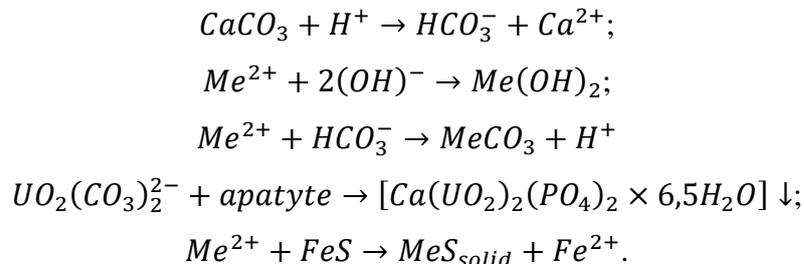
Биотическое восстановление связано с микробиологическим продуцированием сульфид-ионов:



Первые проницаемые реакционные барьеры такого типа были построены в 1995 г. в округе Садбери, провинция Онтарио, Канада, и в 1997 г. в г. Ванкувере, провинция Британская Колумбия, Канада [433].

Дополнительно в качестве среды для жизнедеятельности бактерий используют сено люцерны, листья мульчи, опилки, солому пшеницы и другие растительные компоненты. В последнее время для этих целей активно используют коровий компост.

Химическое осаждение реализуется за счет создания специфических условий:



Щелочной потенциал барьера поддерживается присутствием карбонатов. Первый щелочной барьер на основе известняка построен в местечке Саванна Рива в Южной Каролине в 1997 г. [404]. В качестве источника фосфат-ионов применяют либо тонко помолотый апатит, либо костную муку животного происхождения, богатую фосфором. Первый полномасштабный проницаемый барьер такого типа был построен в местечке Сухой Каньон, штат Юта, США в 1997 г. [440]. Известно сооружение сульфидного осадительного барьера - за счет совместного присутствия сульфида железа и торфа (буфер для восстановительной среды) – на шламохранилище Пашийского цементно-металлургического завода [158, 159].

Для сорбционных и ионообменных проницаемых экранов используют преимущественно цеолиты в природной или модифицированной форме. Первый барьер на основе цеолита построен в 1994 г. окрестностях г. Оакридж (Канада) [491].

Кроме упомянутых, используются также [103, 142, 242, 158, 159, 388, 454]:

- органические материалы: активированный уголь, листья, торф, осадки сточных вод, древесные опилки, компост, древесная щепа, хитин, лигнин, сажа, графит, кокс, целлюлоза и так далее;

- щелочные соединения: гидратированная известь, молотый бетон, известняк, калькаринит, цеолитизированная брекчия, доменные шлаки, бентониты, органо-обогащенные глины, золы уноса;
- химические реагенты: сульфиты и сульфиды железа, гидроксоапатит, биогенные фосфаты (костная мука), дитионит натрия, ноль-валентное железо в коллоидной форме, окислы железа, кальция, алюминия, меди;
- поверхностно-модифицированные материалы: цеолиты, песчаные зерна с тонкими пленками полиакрилонитрила.

Чрезвычайно важным обстоятельством является то, что щелочные, адсорбционные и ионно-обменные искусственные поглощающие барьеры могут быть реализованы на основе природных грунтов [89, 159, 170, 247, 248]. В этом случае при недостаточной сорбционной емкости технологически возможно целенаправленное модифицирование дисперсных грунтов, в том числе и методами технической мелиорации [64, 65, 79, 85, 117, 137, 148, 159, 246]. В случае применения инъекционных технологий для создания грунтовых массивов с повышенной поглотительной способностью первостепенное значение будет иметь физико-химическая характеристика вяжущих именно с точки зрения возможности повышения соответствующего потенциала дисперсных грунтов. Для этого необходимо:

- обосновать возможность использования теории, позволяющей охватить экспериментальным анализом максимальный круг известных вяжущих;
- сравнить эффективность использования различных рецептур для повышения поглотительной способности дисперсных грунтов.

## **ГЛАВА 1.**

### **СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О КИСЛОТНО-ОСНОВНОЙ БУФЕРНОСТИ ДИСПЕРСНЫХ ГРУНТОВ КАК ПОКАЗАТЕЛЕ ИХ ПОГЛОТИТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ**

#### **1.1. Поглотительная способность дисперсных грунтов**

Химической поглотительной способностью грунтов (выделена К.К.Гедройцем) называется образование в них труднорастворимых соединений в результате протекания химических взаимодействий между отдельными фазами. Согласно современным

представлениям, «химическое поглощение» может осуществляться в грунтах несколькими путями [99]. Во-первых, в грунте могут образовываться труднорастворимые соединения в результате прямых химических реакций между отдельными компонентами, а также за счет соосаждения компонентов с образующимся осадком, если он образует малорастворимое соединение с противоположно заряженным ионом осадка [99, 140]. Во-вторых, химическое поглощение может происходить за счет реакций ионного обмена, при которых вытесняемые из обменного комплекса ионы способны осаждаться компонентами поровых растворов [99]. Наконец, в-третьих, химическое поглощение может осуществляться за счет так называемой хемосорбции, представляющей собой химическую реакцию между адсорбентом и адсорбатом (если одна из соприкасающихся фаз является твердым веществом, а другая раствором) с образованием труднорастворимых соединений [99, 482]. Если адсорбат удерживается на поверхности адсорбента достаточно длительное время по сравнению с его диффузией в растворе, то молекула адсорбата вместе с частью поверхности, которая его удерживает, называется адсорбционным комплексом: внешнесферным – если между адсорбатом и адсорбционным центром располагается хотя бы одна молекула воды, или внутрисферным – если адсорбционный центр непосредственно взаимодействует с молекулой адсорбата [482].

На поглотительную способность дисперсных грунтов наибольшее влияние оказывают глинистые минералы, окислы и гидроокислы железа, алюминия и марганца, коллоидный кремнезем, органическое вещество – как ионообменники или адсорбенты, а также типоморфные сульфаты и карбонаты (преимущественно кальция), играющие заметную роль при соосаждении компонентов поровых растворов [99, 140, 258, 329, 352, 476, 477, 482, 485]. Причины, по которым указанные минералы и соединения способны адсорбировать ионные формы элементов, с позиции кристаллохимии наиболее полно изложены в специальной литературе [99, 188, 260, 484, 519].

Обменная адсорбция катионов (называемая неспецифической) полностью обратима, хотя на кинетику процесса некоторое влияние могут оказывать геометрические факторы, такие как: форма и размеры частиц адсорбента, дистанция наибольшего сближения противоположных ионов и т.д. [329, 477]. Однако ионы тяжелых металлов, присутствуя в растворах в небольших концентрациях, характеризуются высокой адсорбционной избирательностью: для их полной экстракции после адсорбции требуется использование специфических буферных растворов или даже растворов сильных кислот [493]. Причиной этого является наличие многочисленных дефектов на поверхности Fe- и Al-оксидов и гидроксидов, SiO<sub>2</sub>-поверхностях и, разумеется, на боковых сколах глинистых частиц, особенно на частицах, формирующихся в результате быстрого осаждения. В этом случае кристаллохимические дефекты дают на поверхности соответствующих минералов некоторое количество связей типа *Me – OH* вместо

$Me - O - Me$ . В результате поверхностный слой до некоторой глубины имеет губчатое неупорядоченное строение, и определенные катионы, имеющие небольшие размеры в негидратированной форме, могут замещать протоны в поверхностных гидроксильных группах. Такие связи являются достаточно прочными, так что сам процесс может привести к изменению заряда поверхности коллоидной частицы [329, 477]. Экспериментально доказано, что ионы металлов, которые формируют в водных растворах устойчивые комплексы с  $OH^-$  группами способны прочно адсорбироваться на минеральной поверхности, имеющей связи типа  $Me-OH$  [352, 358, 359].

Предполагается, что избирательная адсорбция тяжелых и переходных металлов в глинистых грунтах и почвах происходит по одному из следующих механизмов [477]:

- хемосорбция, особенно на сколах глинистых частиц, включая гидроксильные группы на местах разрыва связей;
- специфическая адсорбция в дитригональных ячейках на базальных поверхностях глинистых частиц, возможно с последующим проникновением в октаэдрический слой;
- адсорбция в виде комплексов металл-ион (включая  $OH^-$  или другие лиганды);
- осаждение в виде гидроксидов или труднорастворимых солей.

Кинетически адсорбция проявляется как непрерывный процесс, который начинается с образования мооядерных поверхностных комплексов. Последние, в свою очередь, формируют мультядерные кластеры. При дальнейшем повышении рН порового раствора на минеральных поверхностях происходит осаждение гидроокислов, в том числе и по эпитаксиальному механизму. Подробно эти вопросы изложены в рамках молекулярных моделей поверхностного комплексообразования – SCM [352, 447, 482, 485] и осаждения [358, 366].

Вследствие изоморфных замещений и неупорядоченности кристаллической структуры (в том числе и дефектов поверхности), а также вследствие адсорбции ионов на поверхности минералов и частиц органического вещества формируется заряд. Согласно SCM теории, плотность поверхностного заряда складывается из трех составляющих: плотности постоянного структурного заряда, возникающего вследствие гетеровалентных изоморфных замещений и зависящего от кристаллохимических особенностей минералов ( $\sigma_0$ ); плотности заряда, обусловленного избыточной адсорбцией протонов ( $\sigma_H$ ); плотности суммарного адсорбционного заряда ( $\Delta q$ ). Сумма  $\sigma_0 + \sigma_H = \sigma_{in}$  отражает так называемый «общий» заряд поверхности. В свою очередь,  $\Delta q = \sigma_{is} + \delta_{os} + \delta_a$ , где  $\delta_{is}$  – плотность заряда поверхностных внутрисферных комплексов,  $\delta_{os}$  – плотность заряда поверхностных внешнесферных комплексов,  $\delta_q$  – плотность заряда в диффузной части ДЭС. При этом сумма  $\sigma_{is} + \delta_{os}$

приблизительно соответствует плотности поверхностного заряда в слое Штерна [254, 260, 482, 485].

Условие электронейтральности можно записать в виде [482, 485]:

$$\sigma_0 + \sigma_H + \Delta q = 0$$

Точка нулевого заряда определяется как значение рН (при заданной температуре, давлении, составе и концентрации контактирующего электролита), при котором любая из составляющих приведенного уравнения становится равной нулю. Таким образом, различают [485]:

Символ*	Определение	Условие
p.z.n.p.c.	Точка нулевого чистого протонного заряда - заряд, обусловленный адсорбцией протонов, равен нулю.	$\sigma_H = 0$
p.z.n.c.	Точка нулевого чистого заряда - общий заряд адсорбированных на поверхности ионов равен нулю, то есть соблюдается равенство емкости катионного и анионного обмена.	$\sigma_{in} = 0$
p.z.s.e.	Точка нулевого солевого эффекта - общий нулевой заряд поверхности не зависит от ионной силы внешнего электролита.	$(d\sigma_H/dI)_T = 0$
p.z.c.	Нулевая точка заряда - диффузионный потенциал поверхности равен нулю.	$\sigma_d = 0$
i.e.p.	Изоэлектрическая точка - электрофоретическая подвижность частиц равна нулю.	$u = 0$

\* - согласно классификации International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC).

Очевидно, что чем больше значение рН порового раствора отличается от значения p.z.c., тем большее количество нескомпенсированных реакционно-способных групп находится на минеральной поверхности и тем выше ее положительный или отрицательный заряд. Тем не менее, тесная корреляция между количеством адсорбированных катионов переходных металлов и величиной отрицательного заряда поверхности экспериментально наблюдается редко, что обусловлено многочисленными кинетическими факторами: собственным зарядом сорбирующихся комплексов, их радиусом, координационным числом, типом лигандов и т.д. [447]. Значения рН p.z.c. для некоторых минералов, широко распространенных в почвах и почвообразующих породах, можно найти в работах [140, 260, 352, 462, 489].

Обычно на практике значение рН<sub>p.z.c.</sub>, рН<sub>p.z.n.p.c.</sub> или рН<sub>p.z.n.c.</sub> можно определить либо из потенциометрических исследований, либо методом суспензионных равновесий - так называемый метод Шефилда, однако только в том случае, если минеральная поверхность

имеет один тип обменных позиций, не наблюдается специфической сорбции ионов и отсутствует растворение минеральных компонентов [483, 484]. В более общем случае, например, для дисперсных грунтов обычно используют значение  $p.z.s.e.$  – как пересечение сорбционных кривых при различной ионной силе равновесного электролита. Тогда, если ионы фонового электролита не образуют внутрисферные поверхностные комплексы с исследуемым грунтом и обладают близким химическим сродством с сорбционными центрами поверхности, одинаковой валентностью и близкими ионными радиусами в гидратированном состоянии, то кривые титрования пересекутся в одной точке, соответствующей точке нулевого чистого протонного заряда и точке нулевого заряда, т.е. в этом случае  $pH_{p.z.s.e.} = pH_{p.z.n.p.c.} = pH_{p.z.c.}$ . Если же в растворе фонового электролита содержатся ионы, дающие внутрисферные комплексы с поверхностью исследуемого вещества, то указанное равенство не обеспечивается, поскольку плотность заряда внутрисферных комплексов всегда зависит от ионной силы раствора. В этом случае кривые титрования, полученные при разных ионных силах фонового электролита, пересекаются в точке, расположенной ниже линии нулевого заряда, и  $pH_{p.z.s.e.} \neq pH_{p.z.n.p.c.} \neq pH_{p.z.c.}$  [260, 483, 484].

Образование поверхностных внутрисферных комплексов, т.е. специфическая адсорбция катионов и анионов, оказывает существенное влияние на значение  $pH_{p.z.c.}$ . При специфической адсорбции двухвалентных катионов, замещающих протон гидроксильных групп на минеральной поверхности, часть сорбционных центров теряет способность к поглощению протона, приобретая положительный заряд по схеме:  $\equiv MeOH^0 + Cat^{2+} \rightarrow \equiv MeOCat^+ + H^+$ . Поэтому нулевой баланс протонов и гидроксильных групп на поверхности достигается при более низкой активности протона в растворе, и значение  $pH_{p.z.c.}$  смещается в область более высоких величин. При специфическом поглощении анионов, т.е. при вытеснении гидроксильных групп по типу некомпенсированного лигандного обмена на поверхности появляются дополнительные отрицательные заряды по схеме:  $\equiv MeOH^0 + An^{2-} \rightarrow \equiv MeAn^- + OH^-$ . При этом нулевой баланс протонов и гидроксильных групп на поверхности наблюдается при более высокой активности протона в растворе, и значение  $pH_{p.z.c.}$  смещается в область более низких величин. [260, 483].

В качестве примера приведем наши исследования по определению влияния сорбции кадмия на величину  $p.z.s.e.$ , проведенные на легком суглинке  $la^3Q_{III}^{2-3}$  из разреза III надпойменной террасы р.Вах. Кадмий-содержащий образец суглинка получен после фильтрации раствора нитрата кадмия (концентрация 0,5 мг/л и  $pH$  2) и удаления сорбированных комплексов внешней сферы: содержание кадмия – 0,002 мг/г. Химико-минеральный состав суглинка приведен в главе 2. Потенциометрическое титрование

выполнено на 10 %-ных суспензиях суглинка в 0,01 н, 0,05 н и 0,1 н растворах нитрата натрия, 0,1 н растворами HCl и NaOH с экспозицией 3 минуты (рис.2).

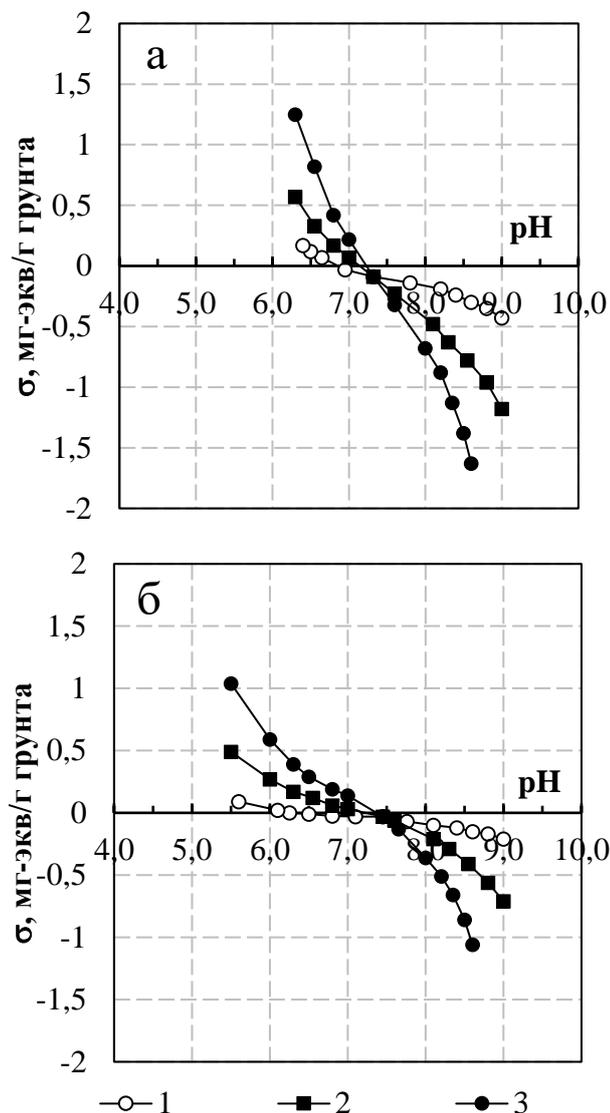


Рис.2. Определение точки нулевого солевого эффекта для суглинка  $la^3Q_{III}^{2-3}$ . а - природный образец, б – после сорбции кадмия. Титрование в растворах  $\text{NaNO}_3$  с концентрацией: 1 - 0,01 н, 2 – 0,1 н, 3 – 0,5 н

Как свидетельствуют экспериментальные данные, точка нулевого солевого эффекта для природного суглинка фиксируется при  $\text{pH} = 7,32$  (рис.2а) и соответствует избыточному отрицательному заряду приблизительно  $-0,09$  мг-экв/5 г грунта. При уменьшении или увеличении pH, регистрируется достаточно интенсивное увеличение положительного или отрицательного заряда поверхности за счет дополнительных обменных позиций в результате сорбции протонов или гидроксильных групп, правда, учитывая полиминеральный характер суглинка, поглощение как одних, так и других может быть связано с протеканием буферных реакций, например, растворения карбонатов.

Для кадмий-содержащего суглинка рН точки нулевого солевого эффекта сдвигается в щелочную область – до рН = 7,45 (рис.2 б), что является результатом специфической сорбции катионных аквакомплексов кадмия. Кроме этого, при изменении рН для указанного образца поглощение протонов или гидроксидов происходит гораздо слабее, чем для исходного образца, что, возможно, обусловлено частичным блокированием реакционно-способных групп на минеральных поверхностях. На это же указывает и уменьшение избыточного отрицательного заряда до -0,03 мг-экв/5 г грунта.

Для большинства переходных элементов адсорбция на грунтах протекает в достаточно узком диапазоне значений рН: 3-7 [325, 352]. Как показали Н.Farrah и W.F.Pickering [367, 368], проводившие эксперименты по сорбции тяжелых металлов на глинистых минералах (каолинит, монтмориллонит, иллит), в интервале значений рН от 6,9 до 7,9 цинк, свинец, кадмий и медь осаждаются или сорбируются на поверхности глинистых частиц в виде гидроокислов. Для всех металлов и глин сумма  $pMe + pOH$  остается постоянной с точностью до 1,5 %, что связано с видом гидроксокомплексов  $Me_xOH_x^{x+}$ . Присутствие глинистых минералов в системе уменьшает рН начала выпадения гидроксидов тяжелых и переходных металлов приблизительно на 0,5-1 единицы рН. Увеличение количества адсорбированных тяжелых металлов с ростом рН большинством авторов объясняется возрастанием возможности комплексов тяжелых металлов реагировать с протонами гидроксильных групп на поверхности глинистых частиц [352, 447, 483, 484].

До начала образования гидроокислов (рН < 6,5) график зависимости количества сорбированного металла от рН представляет собой пропорциональную зависимость. В настоящее время зависимость вида:

$$\ln D_i = a + b \text{ рН}$$

где  $D_i = x_{ads}/x_{sol}$  ( $x_{ads}$  - количество адсорбированного вещества,  $x_{sol}$  – его концентрация в растворе),  $a$  и  $b$  – коэффициенты регрессии, - называются графиками Курбатова («Kurbatov plots»). Впервые это название ввели D.G.Kinniburgh и M.L.Jackson в 1981 г. [цит. по: 482].

В качестве одного из примеров, приведем результаты экспериментального исследования сорбции свинца на средне-мелкозернистом песке с различным типом аутигенных пленок (характеристика исходного образца приведена в главе 2) при взаимодействии с раствором  $Pb(NO_3)_2$  с концентрацией 0,12 моль/л при разных рН и при соотношении «песок – раствор» 1:100. Методика проведения эксперимента подробно изложена в [217, 220]. Полученные данные достаточно адекватно укладываются в теоретическую зависимость (рис.3).

Интересно отметить также, что количество сорбированного свинца уменьшается при увеличении рН<sub>p.z.s.e.</sub> грунта, что отражается в смещении графика вниз по оси ординат. Так, для песка с железистой пленкой значение рН<sub>p.z.s.e.</sub> составляет 5,5 при общем содержании Fe(OH)<sub>3</sub>

2,9 %, с алюминиевой пленкой  $pH_{p.z.s.e.} = 7,2$  при общем содержании  $Al(OH)_3$  1,9 %, а с карбонатной пленкой  $pH_{p.z.s.e.} = 9,6$  при общем содержании  $CaCO_3$  1,5 %.

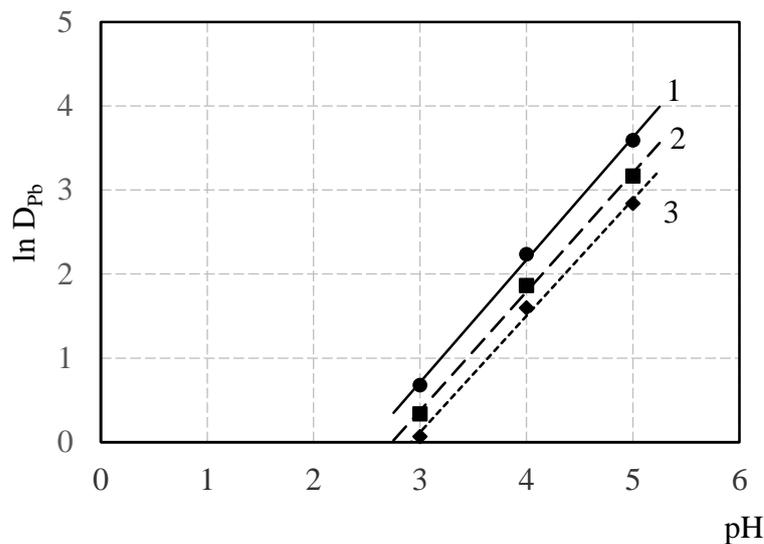


Рис.3. Зависимость коэффициента распределения от pH раствора  $Pb(NO_3)_2$  с концентрацией 0,12 моль/л (графики Курбатова). Сорбция проведена на кварцевом мелко-среднезернистом песке J<sub>3v</sub> (Люберецкий карьер) с различным типом аутигенных пленок: 1 –  $Fe(OH)_3$ , 2 –  $Al(OH)_3$ , 3-  $CaCO_3$ . Определение  $\ln D_{Pb}$  дано в тексте

При увеличении pH до 10-11 в контактирующем с глинистыми минералами растворе не наблюдается образования растворимых анионных комплексов, и растворимость цинка, кадмия, свинца и меди не увеличивается [370].

К.G.Tiller с соавторами при исследовании сорбции Cd, Ni и Zn на глинистой фракции почв (< 2 мкм) в диапазоне pH 3-7 показал [495], что доля неспецифической (обменной) сорбции указанных металлов не превышает 15-20 %, резко уменьшаясь при pH 7-8, что обусловлено значительным увеличением количества осаждающихся гидроокислов.

Приведенный анализ литературных и собственных экспериментальных данных наглядно демонстрирует, что величина pH порового раствора, по существу, играет определяющую роль не только при оценке поглотительной способности дисперсных грунтов, но и, обуславливая механизм поглощения, контролирует силу удерживания иммобилизованных соединений при вторичной десорбции. Поскольку все дисперсные грунты в той или иной мере обладают кислотной буферностью, то, следовательно, все природные, а также искусственно преобразованные природные массивы грунтов, характеризующиеся высокой щелочностью (а следовательно, и высокой кислотной буферностью) способны исполнять роль защитных барьеров на пути миграции большинства переходных металлов. Время, которое дисперсные грунты способны поддерживать высокие pH при фильтрации кислых растворов, будет

определять срок работоспособности грунтовых или композит-грунтовых поглощающих барьеров. Таким образом, одной из наиболее значимых характеристик природных или модифицированных дисперсных грунтов, планируемых к использованию в барьерных технологиях, является их кислотно-основная буферность.

Кислотно-основная буферность определяется химико-минеральным составом дисперсных грунтов, являющимся отражением их генетических особенностей. Так как среди многообразия фациальных обстановок накопления дисперсных осадков, особенно континентального генезиса, часто встречаются такие, что обуславливают образование грунтов с низкой кислотной буферностью, невозможно их использование в качестве поглощающих барьеров. Как будет показано далее, наиболее перспективным направлением создания композит-грунтовых материалов с повышенной сорбционной способностью является совмещение дисперсных грунтов с реагентами, способными увеличивать их кислотную буферность. Технология совмещения при этом может быть разной, например, перемешивание с последующей укладкой или инъекционное тампонирувание грунтовых массивов с повышенной проницаемостью.

## **1.2. Компоненты грунтов, влияющие на кислотно-основную буферность**

В самом общем смысле под кислотно-основной буферностью следует понимать способность грунтов противостоять изменению рН при добавлении кислоты или основания [254, 256]. Для изучения буферных свойств природных объектов широко используют метод непрерывного потенциометрического титрования, который, как известно, заключается в регистрации зависимости рН анализируемой системы (суспензии грунта или его водной вытяжки) от количества добавляемого к ней вещества - титранта. Этот метод является традиционным и используется в том числе и для изучения кислотно-основной буферности почв, по крайней мере, начиная с работ Б.П.Никольского [179] и Брэдфилда (1923, 1927, 1928) [цит. по: 297].

Буферность можно оценивать по экстенсивному показателю - общему количеству кислоты (или основания), которое необходимо прибавлять к суспензии грунта или почвы, чтобы изменить значение рН от величины, присущей грунту, до величины, свойственной кислоте или основанию, либо для определенного интервала, выбранного в соответствии с задачами исследования. Рассчитывают экстенсивный показатель на определенную массу [254].

Для характеристики буферности чаще всего используют интенсивный показатель, который называют интенсивностью буферности (или сокращенно – просто буферностью), и рассчитывают как [500]:

$$\beta \frac{C_i}{C_j} = \frac{dC_i}{dpH}; [\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{pH}^{-1}]$$

где  $C_j$  – компонент или компоненты, для которых определяется буферность;  $C_i$  – обозначает, относительно какого реагента определяется буферность (например,  $C_A$  – кислота,  $C_B$  – основание);  $dC_i$  – число добавленных в систему молей сильной кислоты ( $C_A$ ) или сильного основания ( $C_B$ );  $dpH$  – изменение рН, которое при этом произошло.

Таким образом, построение зависимостей  $\beta - pH$  или  $\log \beta - pH$  на основе результатов потенциометрического титрования дает возможность выявить интервалы значений рН с максимальной буферностью. Сопоставляя эти интервалы значений рН с величинами  $pK^\circ$  для известных минералов и соединений, можно строить в большей или меньшей степени обоснованные гипотезы о механизмах буферных реакций, что является безусловным достоинством метода [258].

Наиболее простой и эффективный способ интерпретации данных потенциометрического титрования суспензий грунтов - исследование модельных систем более простого состава, включающих составные части почв и грунтов - оксиды, гидроксиды металлов и кремния, глинистые минералы, органические соединения различной сложности, в том числе выделенные из почв фульво- и гуминовые кислоты. При этом задача сводится к выявлению механизмов взаимодействия с анализируемым раствором этих соединений и оценке возможности участия этих механизмов в буферной способности дисперсных грунтов [203].

Основным недостатком метода является невозможность достижения равновесия между твердой и жидкой фазами почвы при титровании суспензий из-за короткого промежутка времени между добавлением титранта и регистрацией рН. В результате многие буферные реакции протекают не до конца, поэтому реально количественно оценить вклад той или иной реакции в создание общей буферности в определенном диапазоне рН по данным непрерывного потенциометрического титрования далеко не всегда возможно. В этом отношении указанный метод не дает представления о количественной роли даже тех буферных реакций, которые отнесены М.Бруггенвертом [333] к так называемой «быстрой буферности». Более того, за счет неполного протекания некоторых реакций, особенно сопровождающихся выпадением из раствора вновь образующихся соединений, компоненты, не успевшие вступить в реакцию, реагируют с кислотой или щелочью позднее, завышая таким образом количественную оценку буферных реакций, происходящих при более высоких или более низких значениях рН [258].

На основе огромного экспериментального материала по потенциометрическому титрованию почвенных суспензий Б.Ульрих в 1983-1988 г.г. впервые разработал концепцию буферных зон [497-499]. Реальные грунты представляют собой сложную многофазную систему, буферность которой будет складываться из буферности многих минеральных компонентов, причем вклад каждого будет зависеть от величины рН и скорости поступления кислоты или основания. При этом совершенно не обязательно, что буферные реакции протекают последовательно, поскольку кинетика процесса контролируется в том числе и дисперсностью отдельных физических частиц и агрегатов.

Основные компоненты, контролирующие буферность грунтов в различных диапазонах рН, перечислены в таблице 1.

Приведем кратко основные буферные реакции и механизмы для каждой буферной зоны [изложено по 256, 257].

Таблица 1

Наиболее распространенные в почвах буферные системы. Составлено Т.А.Соколовой [254] по работам Б.Ульриха [498, 499]

№	Буферная зона, вещество, обладающее буферным действием	Диапазон рН	Основной продукт реакции (происходящие химические и физико-химические изменения)
1	Карбонатная буферная зона (CaCO <sub>3</sub> )	6,2-8,6	Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> в растворе (выщелачивание Ca <sup>2+</sup> )
2	Силикатная буферная зона (первичные силикаты)	5,0-6,2	Глинистые минералы (возрастание ЕКО)
3	Буферная зона, связанная с обменными реакциями (оксиды и гидроксиды Mn) (глинистые минералы) (межпакетные прослойки гидроксидов алюминия $n Al(OH)_x^{3-x}$ )	4,2-5,0	Необменные ионы вида $n Al(OH)_x^{3-x}$ (уменьшение ЕКО) Обменный Mn Обменный Al Al-гидроксисульфат (аккумуляция кислоты)
4	Алюминиевая буферная зона (межпакетный Al, Al-гидрооксисульфат)	< 4,2	Al <sup>3+</sup> в растворе (Al, уменьшение постоянного заряда минеральной поверхности)
5	Буферная зона, связанная с соединениями железа (ферригидрит)	< 3,2	Fe <sup>3+</sup> в растворе (вытеснение Fe, отбеливание, разрушение глинистых минералов)

Карбонатная буферная зона имеет значение при рН > 6,2. Основной буферной реакцией является растворение карбонатов. Скорость буферной реакции высока и определяется скоростью растворения карбонатов. Замедление буферного действия может наблюдаться при

неравномерном распределении карбонатов, или если карбонаты представлены крупными обломками или агрегатами, покрытыми аутигенными поверхностными пленками (например, железистыми). Продуктом буферной реакции являются ионы  $Ca^{2+}$  и  $HCO_3^-$  в поровом растворе. Буферная емкость этой зоны в пересчете на 1 %  $CaCO_3$  приблизительно можно оценить в 0,30-0,36 кмоль-экв/м<sup>3</sup> грунта при изменении плотности скелета от 1,5 до 1,8 г/см<sup>3</sup> (0,2 мг-экв/г).

*Силикатная буферная зона* играет наибольшую роль в диапазоне значений рН от 6,2 до 5,0. Основным механизмом буферности является замещение протонами щелочных и щелочноземельных металлов, входящих в кристаллическую решетку первичных алюмосиликатов. Поглощенные протоны расходуются преимущественно на образование недиссоциированной кремневой кислоты, которая, теряя воду, с течением времени переходит в аморфный кремнезем. Буферная емкость этой зоны зависит от минерального состава грунта. Например, для мусковита и оливина она составляет 3 и 20 ммоль-экв/г соответственно, а для минералов осадочных пород – в среднем 5 ммоль-экв/г. В пересчете на 1 м<sup>3</sup> глинистого грунта на 1 % силикатов это ориентировочно дает 0,025 кмоль-экв/м<sup>3</sup> при плотности скелета грунта 1,65 г/см<sup>3</sup>.

Таблица 2

## Нейтрализующая способность минералов сульфидных отвалов к кислотам [399]

Группа	Типичные минералы	Относительная реакционная способность (рН=5)
Растворимые	кальцит, доломит, магнезит, арагонит, брусит	1,0
Быстро выветривающиеся	анортит, оливин, гранат, диопсид, волластонит, жадеит, нефелин, лейцит, сподумен	0,6
Выветривающиеся со средней скоростью	энстатит, авгит, роговая обманка, тремолит, актинолит, биотит, хлорит, серпентин, тальк, эпидот, цоизит, глаукофан, антофиллит	0,4
Медленно выветривающиеся	плагиоклаз ( $Ab_{100} - Ab_{30}$ ), каолинит, вермикулит, монтмориллонит, гиббсит	0,02
Очень медленно выветривающиеся	калиевый полевой шпат, мусковит	0,01
Инертные	кварц, рутил, циркон	0,004

Несмотря на то, что скорость буферных реакций мала, поскольку контролируется скоростью диффузии протонов внутрь кристаллической решетки, именно алюмосиликатам

принадлежит основная роль при нейтрализации кислых вод, например, в хвостохранилищах сульфидных шламов [444]. Для сравнения приведем данные J.L.Jambor & D.W.Blower [399] по растворимости минералов (табл.2).

В этой связи Г.Спозито показал [484], что временной интервал, за который происходит растворение минералов, хорошо описывается некоторой константой  $\tau_{dis}$ :

$$\tau_{dis} = (M_r \times \text{скорость растворения})^{-1},$$

где  $M_r$  – молекулярная масса растворяющегося минерала, а скорость растворения выражается в молях на грамм за секунду (моль/г·с). При этом  $\tau_{dis}$  характеризует временной интервал, который необходим для растворения 1 моля минерала, позволяя сравнивать между собой алюмосиликаты разного состава и плотности (рис.4).

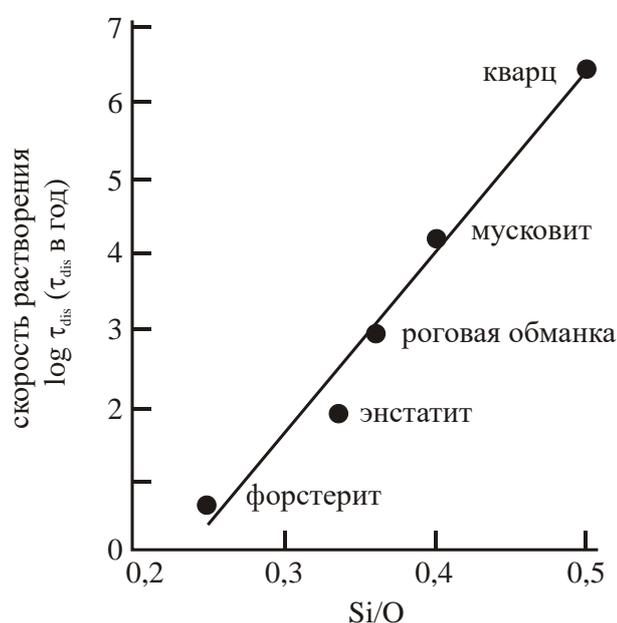


Рис.4. Зависимость времени растворения первичных силикатов от молярного отношения кремния к кислороду при pH 5 и 25<sup>0</sup>C [484]

Значение  $\tau_{dis}$ , выраженное в годах, рассчитано для pH 5 и 25<sup>0</sup>C. Увеличение отношения Si/O подразумевает увеличение силы химической связи между атомами в первичных силикатах и, как следствие, увеличение сопротивляемости кислотному растворению. Как свидетельствуют приведенные данные, обнаруживается тесная корреляционная связь между исследованными параметрами [484]. Необходимо также отметить, что скорости растворения минералов, измеренные в лабораторных экспериментах, как правило, на три порядка превышают таковые в природных условиях. Такой эффект возникает вследствие большей комплексности природного процесса, обусловленной множественной совокупностью факторов, влияющих на кинетику процесса.

*Ионообменная буферная зона* соответствует интервалу рН от 5,0 до 4,2. Основной буферной реакцией является вытеснение протоном обменных оснований, прежде всего кальция. Поскольку глинистые минералы самопроизвольно и достаточно быстро переходят в формы, насыщенные Al, основным продуктом реакции являются Al-формы глинистых минералов, а при полимеризации гидроксокомплексов Al в межпакетных промежутках лабильных трехслойных силикатов – минералы группы хлоритов. В пределах этой зоны происходит также растворение оксидов Mn. Буферная емкость катионообменной зоны примерно соответствует ЕКО и в среднем равна 0,002 кмоль-экв/м<sup>3</sup> на 1 % глинистой фракции. Скорость буферных реакций катионного обмена достаточно велика и многие из них осуществляются практически мгновенно.

*Алюминиевая буферная зона* соответствует диапазону значений рН 4,2-3,2. Основной буферной реакцией является вытеснение протоном в раствор алюминия, источником которого могут быть как гидроксиды Al в виде самостоятельных минеральных фаз, так и Al, входящий в кристаллические решетки минералов, особенно глинистых. Эти реакции могут осуществляться через стадии образования различных промежуточных продуктов, представленных преимущественно гидроксополимерами и гидроксисульфатами алюминия. В соответствии со средним содержанием Al в глинистых минералах емкость алюминиевой буферной зоны можно оценить в 0,03-0,05 кмоль-экв/м<sup>3</sup> на 1% глинистых минералов. Скорость буферных реакций в пределах этой зоны может быть очень разной – она максимальна для аморфных тонкодисперсных гидроксидов алюминия и значительно меньше для большинства глинистых минералов, особенно с высокой степенью кристалличности.

*Железистая буферная зона* соответствует значениям рН < 3,2. Основная буферная реакция – растворение гидроксидов Fe, а основной продукт – ионные формы Fe в поровом растворе.

Таблица 3

Основные компоненты, определяющие буферность почв к кислотам по диапазонам рН.

Составлено Т.А.Соколовой [254] по работе У.Швертманна с коллегами [468]

Компоненты, определяющие буферность	Основная реакция	Диапазон значений рН	Изменение химического состава
1	2	3	4
Карбонаты щелочноземельных катионов			
карбонаты	$CaCO_3 + H^+ \rightarrow HCO_3^- + Ca^{2+}$	8,0-6,5	Выщелачивание $CaCO_3$ в форме $Ca(HCO_3)_2$
гидрокарбонаты	$HCO_3^- + H^+ \rightarrow CO_2 + H_2O$	7,0-4,5	

Компоненты, определяющие буферность	Основная реакция	Диапазон значений рН	Изменение химического состава
1	2	3	4
Носители зависящего от рН заряда			
глинистые минералы	$GM - OH]M + H^+ \rightarrow GM - OH_2 - M^+$	8,0-5,0	Потеря обменных катионов Протонирование зависящего от рН заряда
	$GM - OH + H^+ \rightarrow GM - OH_2$	6,0-3,0	
гуминовые вещества	$R - NH_2 + H^+ \rightarrow RNH_3^+$	7,0-4,0	
	$R - (COO)M + H^+ \rightarrow R - COOH + M^+$	6,0-3,0	
Силикаты			
первичные силикаты;	$-(SiO)M + H^+ \rightarrow Si(OH) + M^+$	< 7,0	Вынос катионов кристаллической решетки первичных силикатов;
глинистые минералы без постоянного заряда;	$-(SiO)_3Al + 3H^+ \rightarrow Si(OH)_3 + Al^{3+}$		
глинистые минералы с постоянным зарядом			разрушение глинистых минералов, потеря обменных катионов, снижение ЕКО
в октаэдрах	$Mg(O OH)^-]M_{обм} + 3H^+ \rightarrow Mg^{2+} + M^+ + 2H_2O$	< 4,5	
в тетраэдрах	$Al(O OH)^-]M_{обм} + 4H^+ \rightarrow Al^{3+} + M^+ + 2H_2O$		
Оксиды и гидроксиды алюминия			
гидроксиды	$Al(OH)_3 + 3H^+ \rightarrow Al^{3+} + 3H_2O$	4,8-3,0	Al в растворе и в обменной форме, повышение ЕКО, освобождение $SO_4^{2-}$
гидроксисульфаты	$AlOHSO_4 + H^+ \rightarrow Al^{3+} + SO_4^{2-} + H_2O$	4,5-3,0	
Оксиды и гидроксиды железа			
без восстановления	$FeOH + 3H^+ \rightarrow Fe^{3+} + 2H_2O$	< 3	Появление Fe в растворе и в обменной форме
с восстановлением	$4FeOOH + CH_2O + 8H^+ \rightarrow 4Fe^{2+} + CO_2 + 7H_2O$	< 7	
Оксиды и гидроксиды марганца			
с восстановлением	$2MnO_2 + 4H^+ + CH_2O \rightarrow 2Mn^{2+} + CO_2 + 3H_2O$	< 8	Появление Mn в растворе и в обменной форме

Позднее У.Швертманн с соавторами [468] детализировал и дополнил предложенную Б.Ульрихом схему (табл.3). Дополнения касаются прежде всего ионообменной буферной зоны, для которой было предложено записать весь диапазон рН. Кроме этого, в указанную зону введены буферные реакции с участием органического вещества, а также реакции протонирования зависящих от рН обменных позиций. Т.А.Соколова с коллегами справедливо

отмечали [257], что схема У.Швертмана требует дополнения, касающегося реакций протонирования оксидов и гидроксидов полупереходных элементов, протекающих по механизму:  $Me - OH + H^+ \rightarrow Me - OH_2^+$ .

Выделение границ между индивидуальными зонами является достаточно условным, поскольку грунты являются многофазными системами, и большинство реакций в них протекает параллельно. В качестве примера приведем результаты определения выноса катионов из кристаллической решетки Са- и Na-форм монтмориллонита в зависимости от pH контактирующего раствора (опыты выполнены Фомичевой Е.Н.). Состав и свойства исследованных образцов приведены в главе 2.

Навески монокатионных форм монтмориллонита по 1 г декантировали 5-ю порциями дистиллированной воды (по 100 мл), подкисленной HCl или подщелоченной NaOH для создания необходимого значения pH. Время взаимодействия каждой порции – 1 сутки. В фильтрате определяли содержание кремнекислоты (по методу В.Е.Соколовича [206]), железа, алюминия и магния - комплексонометрически по общепринятым методикам [13, 58].

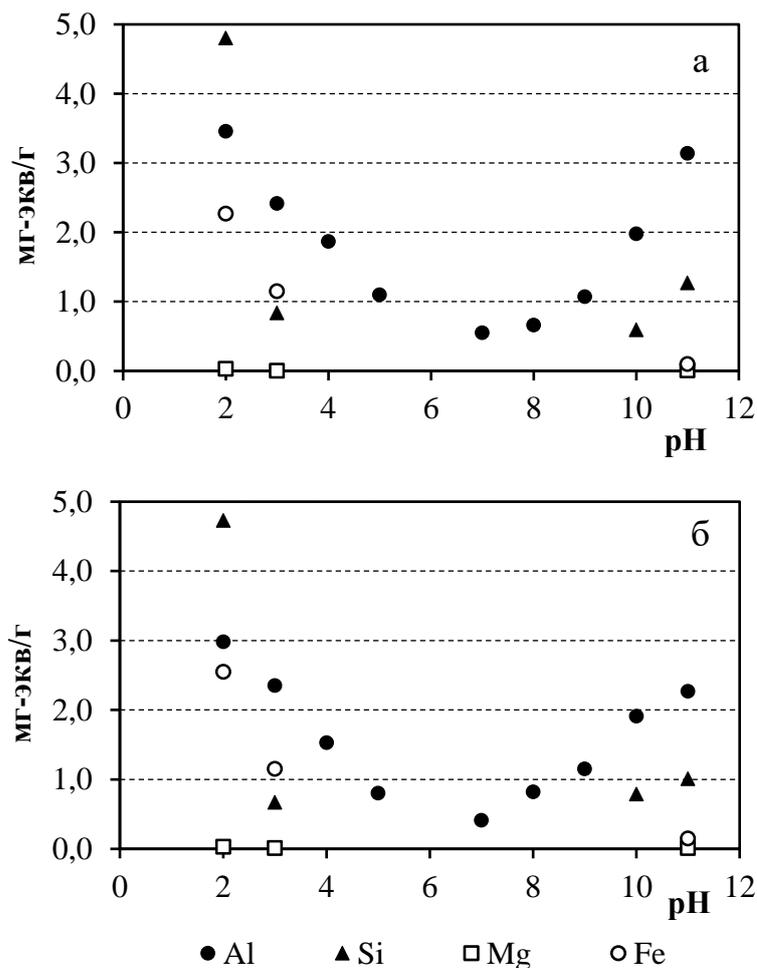


Рис.5. Зависимость количества катионов, вынесенных из кристаллической решетки монтмориллонита, от pH декантирующего раствора

Полученные результаты свидетельствуют (рис.5. а, б), что наибольшей подвижностью, а, следовательно, и буферным эффектом характеризуются алюминий и железо. Вынос ионов алюминия из структуры монтмориллонита наблюдается даже в условиях, близких к нейтральным (0,55-1,40 мг-экв/г), увеличиваясь с понижением или ростом pH взаимодействующего раствора. Максимальное количество выщелоченного в контактирующий раствор алюминия зарегистрировано при pH контактирующего раствора 2 и составляет 2,98-3,46 мг-экв/г (или 0,045-0,052 кмоль-экв/м<sup>3</sup> на 1% глинистых минералов при плотности скелета грунта 1,5 т/м<sup>3</sup>), практически не отличаясь для обеих катионных форм. Это количество соответствует приблизительно 7,4-8,6 % октаэдрического Al. Ионы железа в заметном количестве выщелачиваются только при pH ≤ 3: соответствующие значения составляют 2,27-2,55 мг-экв/г (0,034-0,038 кмоль-экв/м<sup>3</sup>), что эквивалентно 50-57 % октаэдрического Fe, - и лишь незначительно (до 0,1 мг-экв/г) при pH ≥ 11.

Наименее подвижен магний, который так же, как и железо, появляется в контактирующем растворе при pH меньше 3. Однако его количество не превышает 0,006-0,01 мг-экв/г (0,45 моль-экв/м<sup>3</sup>), что составляет приблизительно 3 % от его общего количества в кристаллической решетке монтмориллонита.

Интересно отметить достаточно интенсивный вынос ионов кремния при pH контактирующего раствора 2-3. Общее количество выщелоченного Si составило 4,73-4,80 мг-экв/г (0,071-0,072 кмоль-экв/м<sup>3</sup> на 1 % глинистых минералов при ранее отмеченной плотности грунта). Это не более 3 % кремния от его содержания в структуре минерала. Сопоставимые количества выщелоченного кремнезема были установлены Ю.К.Егоровым [114] при фильтрации через глинистые грунты растворов серной и фосфорной кислот. Вклад растворения кремнезема в общую буферность ранее не отмечался (см. табл.2 и 3).

По данным S.A.Shaw и M.J.Hendry [473], скорость растворения в серной кислоте при pH 2-4 и 25<sup>0</sup>С основных типов глинистых минералов – каолинита, монтмориллонита и иллита – находится в диапазоне 10<sup>-13</sup>-10<sup>-14</sup> моль/м<sup>2</sup>·с, что соответствует 0,1-0,5 моль/год.

Следует отметить, что представленные результаты носят общий характер, поскольку на интенсивность разрушения силикатной части влияет множество факторов, в том числе состав порового электролита и первоначальный минеральный состав грунтов. Так, например, H.Zhang и P.R.Vloom показали [524], что в присутствии в контактирующем растворе органических кислот с комплексообразующими лигандами (щавелевая, лимонная, полигалактуроновая, фульвокислота) скорость растворения и общее количество выщелоченных катионов кристаллической решетки роговой обманки увеличивается до 3 раз.

Отдельного рассмотрения также заслуживает буферность органических веществ, являющаяся комплексной характеристикой, которую вряд ли возможно отнести к

конкретному интервалу значений рН (табл.3). Для выявления функциональных групп фульво- и гуминовых кислот, представляющих собой кислоты разной силы [254] и способных участвовать в кислотно-основных равновесиях, проведены детальные исследования [372, 486], в которых препараты соответствующих кислот титровались 0,1 н НСl на фоне 0,1 н КСl в термостатированных ячейках, через которые непрерывно продували азот для предохранения раствора от попадания атмосферного воздуха. Промежуток времени между добавлением последовательных порций титранта составлял 1 мин. Было показано, что кривые потенциометрического титрования вне зависимости от концентрации суспензии имеют 4 точки эквивалентности при: рН≈3, рН≈5, рН≈7, рН≈9-10. Наличие первой из них авторы объясняли диссоциацией сульфоновых радикалов ( $-SO_3H$ ), две последующие отвечают диссоциации карбоксильных групп ( $-COOH$ ) и аминогрупп ( $-NH_2$ ), а последняя – фенольных ( $-OH$ ) и сульфидных ( $-SH$ ). При повышении концентрации суспензии с 0,5 г/л до 1 г/л между точками эквивалентности при рН 3 и рН 4 появлялся минимум, который авторы объяснили сворачиванием цепочки фульвокислоты: так называемый конфигурационный эффект. При рН 8 кривые потенциометрического титрования гуминовой и фульвокислоты сходны с кривыми титрования поликарбоновых кислот [373, 456], что дает основание использовать их для интерпретации результатов исследований водных растворов относительно простых органических соединений [203].

Полный анализ имеющихся литературных данных по свойствам органических кислот применительно к рассматриваемой проблеме приведен в работе Е.М.Perdue [453]. Известно [187], что основную часть функциональных групп ГК составляют карбоксильные и фенольные группы, меньшую часть - амино- и сульфогруппы. Даже при наличии в молекуле органического соединения нескольких одинаковых групп, например, карбоксильных, за счет электростатического и индукционного взаимодействия их константы диссоциации оказываются разными. Перераспределение электрического заряда в молекуле в результате диссоциации одной карбоксильной группы приводит к уменьшению значений констант диссоциации (рК) остальных групп. Присутствие других полярных групп, например, карбонильных или гидроксильных, наличие бензольных колец и их положение в молекуле также оказывают существенное влияние на кислотные свойства карбоксилов. В результате для всех карбоновых кислот, несмотря на наличие одних и тех же карбоксильных групп, значения констант диссоциации оказываются разными [203].

Для большей выборки карбоновых кислот с карбоксильными радикалами, проанализированной Е.М.Perdue [453] - 567 данных, - распределение значений рК оказалось близким к нормальному со средним рК = 4.5, причем рК большинства кислот лежали в интервале от 2 до 7. У соединений с фенольными группами среднее рК = 10, а интервал

изменения рК - от 8 до 12. Совокупность остальных кислотных групп характеризовалась разбросом рК от 0 до 13.

Такой анализ и положен в основу качественной интерпретации кривых ГК и ФК: их буферное действие в приведенных выше интервалах рН относят за счет наличия соответствующих функциональных групп. Буферное действие при рН от 7 до 8 предполагают связанным с присутствием аминокрупп [456].

Качественную и, отчасти, количественную оценку результатов ПТ чаще всего проводят с помощью диаграмм, построенных в координатах "емкость буфера" - рН.

Таким образом, вопрос о природе кислотности гумусовых компонентов является весьма сложным, а моделирование взаимодействия органических кислот с растворами кислот и щелочей до сих пор нельзя признать однозначным [203]. Исходя из этого приведем собственные данные титрования компонентов гумуса прежде всего для количественной оценки величины буферности соответствующих функциональных групп (аналитическое определение выполнено Н.А.Ларионовой).

Препараты гуминовой и фульвокислоты готовились следующим образом. Из образца современного донного ила оз.Селигер была приготовлена вытяжка 0,1 н КОН при соотношении "ил-экстрагирующий раствор" 1:10. Затем, после доведения рН щелочной вытяжки до рН 1 раствором серной кислоты, из экстракта была выделена гуминовая кислота. Оставшийся фильтрат после понижения рН содержал только фульвокислоты и их соли.

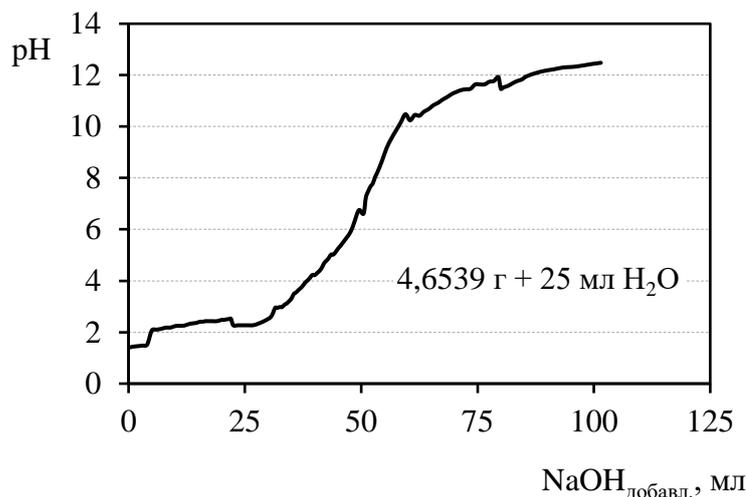


Рис.6. Кривая потенциометрического титрования гуминовой кислоты

Потенциометрическое титрование проводилось следующим образом. Анализируемый раствор (фульвокислоты) или суспензия (гуминовой кислоты) объемом 25 мл тщательно перемешивались магнитной мешалкой, затем к ним фиксированными порциями по 0,1-1 мл добавлялся раствор NaOH 0,0766 н концентрации. Через 3 мин. после добавления каждой

порции титранта измерялись показатели рН анализируемой системы. После окончания эксперимента строился график зависимости рН от количества добавленной в систему щелочи в линейном масштабе и гистограммы интенсивности щелочной буферности ( $C_{\beta}$ ) в координатах  $C_{\beta}$  - рН. Измерение производилось на иономере ЭВ-74 со стеклянным измерительным электродом ЭВЛ-1М3 (крутизна электродной функции 55,8). Диапазон измерения рН 0-14, точность измерения 0,01 ед. рН. В качестве электрода сравнения использован хлорсеребряный электрод марки ЭСЛ-63-07.

Кривая потенциометрического титрования суспензии гуминовой кислоты (рис.6) - 4,6539 г (при влажности 200 % или 1,5513 г на абсолютно сухую навеску) в 25 мл дистиллированной воды - характеризуется серией мелких скачков потенциала, приблизительно в тех же диапазонах рН, что было получено ранее [483]. Так же на полученной кривой присутствует минимум в диапазоне рН 2,4-2,6, к которому вполне применима гипотеза о влиянии конфигурационного фактора.

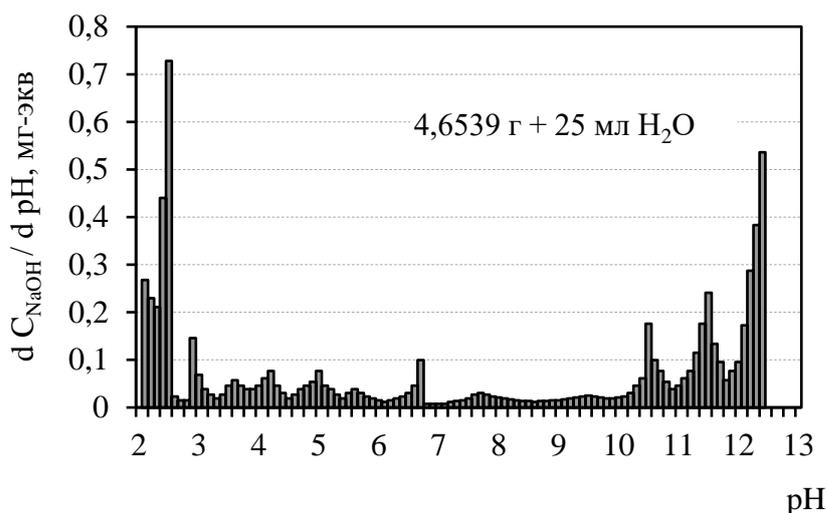


Рис.7. Интенсивность щелочной буферности гуминовой кислоты

Более отчетливо буферные диапазоны регистрируются на гистограмме интенсивности буферности (рис.7):

- буферный интервал при рН 2,4-2,6 с  $pK_3 \sim 2,7$ , интенсивностью 0,75 мг-экв/г, очевидно, обусловлен конфигурационным эффектом;
- буферный интервал при рН 2,9-3,3 с  $pK_3 \sim 3,35$ , интенсивностью 0,20 мг-экв/г, видимо, вызван диссоциацией сульфоновых радикалов;
- буферные интервалы при рН 3,4-4,4 интенсивностью 0,31 мг-экв/г, при рН 4,6-6,1 интенсивностью 0,34 мг-экв/г и при рН 6,2-6,8 интенсивностью 0,12 мг-экв/г (с  $pK_3 \sim 4,5; 6,15; 7,0$  соответственно) связаны с диссоциацией карбоксильных групп;

- буферный интервал при рН 7,2-8,6 интенсивностью 0,17 мг-экв/г с  $pK_3 \sim 8,7$ , видимо, вызван суммарной диссоциацией карбоксильных радикалов и аминогрупп;
- буферный интервал при рН 10,0-10,9 с  $pK_3 \sim 10,95$ , интенсивностью 1,01 мг-экв/г вызван диссоциацией фенольных радикалов.

Таким образом, суммарная буферная емкость функциональных групп исследованного образца гуминовой кислоты составляет приблизительно 3,00 мг-экв/г, что несколько ниже, чем для гуминовых кислот, обычно встречающихся в дерново-подзолистых, бурых, торфяных почвах и красноземах, для которых соответствующие значения колеблются от 5,7 до 12,0 мг-экв/г [391].

Сравнительно низкие значения буферной емкости, полученные в экспериментах с гуминовой кислотой, возможно, объясняются тем, что выделение гумусовых кислот из донного ила было выполнено декантацией 0,1 н раствором щелочи в течение 14 суток. Такое долгое взаимодействие достаточно концентрированного раствора едкого калия, очевидно, привело к частичному выносу в надосадочный раствор алюминия. Поскольку алюминий в первую очередь связывается с сильнокислотными группами, блокируя их, то приблизительно до рН 8 диссоциация таких групп оказывается подавленной [494], а, следовательно, при эксперименте получается заниженный результат.

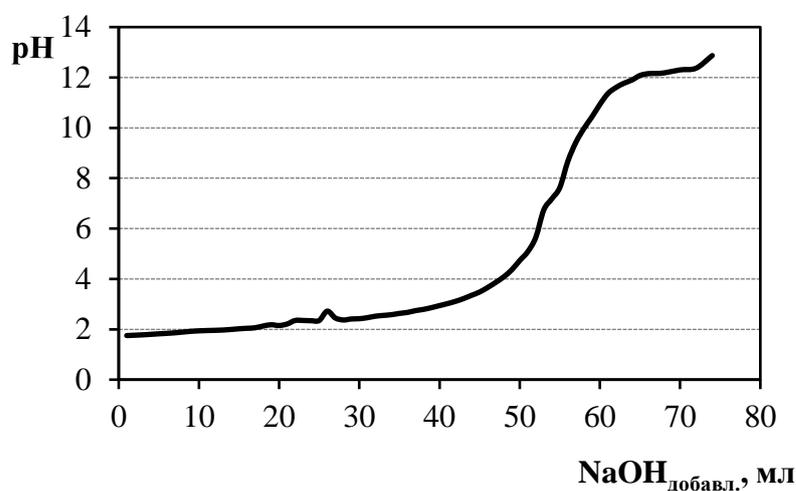


Рис.8. Кривая потенциометрического титрования фульвокислоты

Кривая потенциометрического титрования фульвата калия - 75 мл раствора с оксидиметрическим содержанием органического углерода 28,61 мг-экв, что соответствует приблизительно 0,188 г фульвокислоты – также имеет несколько слабо выраженных скачков титрования с точками эквивалентности при рН 5,7, 7,15, 8,1 и 10,7 (рис.8). Очевидно, что первые два обусловлены депротонизацией карбоксильных групп, а две последующие (в щелочной области) – преимущественно фенольных [254, 391]. Суммарная буферная емкость

карбоксильных групп составила 8,80 мг-экв/г, а фенольных - 2,38 мг-экв/г (рис.9), что находится в хорошем соответствии с ранее выполненными исследованиями [254].

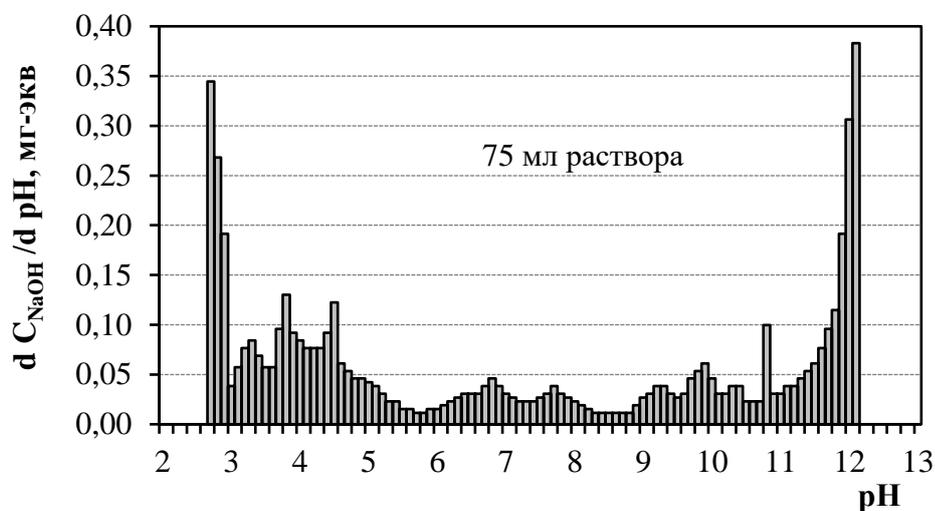


Рис.9. Интенсивность щелочной буферности фульвокислоты

Таким образом, полученные значения для гуминовой и фульвокислоты свидетельствуют, что даже в небольших количествах органическое вещество будет оказывать весьма существенное влияние на кислотную буферность глинистых грунтов. При этом наиболее значимой с точки зрения сорбционной емкости гуминовых кислот по отношению к тяжелым металлам будет являться кислотная буферность, связанная с карбоксильными и аминными группами, и лишь отчасти – с фенольными, поскольку полная кислотная буферность фенольных групп проявляется только для сильно щелочных обстановок с pH более 10, что вряд ли возможно для дисперсных грунтов в естественном залегании.

### 1.3. Расчет кислотно-основной буферности дисперсных грунтов

Расчет кислотно-основной буферности основывается на принципах равновесной термодинамики. Например, для порового раствора, в котором кислотность обеспечивается только карбонатным равновесием (то есть система состоит из воды, растворенных в ней карбонатов и газообразного  $\text{CO}_2$ ), общая кислотность, определяемая из условия электронейтральности, составит [254, 257, 484]:

$$C_B = (\text{HCO}_3^-) + 2(\text{CO}_3^{2-}) + (\text{OH}^-) - (\text{H}^+).$$

После дифференцирования по pH:

$$\beta = \frac{dC_B}{dpH} = \frac{d(HCO_3^-)}{dpH} + 2 \frac{d(CO_3^{2-})}{dpH} + \frac{d(OH^-)}{dpH} - \frac{d(H^+)}{dpH}.$$

При использовании термодинамических констант устойчивости соответствующих комплексов, уравнение можно упростить до следующего:

$$\beta_{P_{CO_2}}^{C_B} = 2,3(HCO_3^-) + 9,2(CO_3^{2-}) - 2,3(H^+) + 2,3(OH^-).$$

Слагаемые в круглых скобках представляют собой активности компонентов карбонатного равновесия в растворе. По этому уравнению можно отдельно оценить вклад в буферность воды и растворенного  $CO_2$ :

$$\begin{aligned}\beta_{P_{CO_2}}^{C_B} &= 2,3(HCO_3^-) + 9,2(CO_3^{2-}), \\ \beta_{P_{H_2O}}^{C_B} &= 2,3(H^+) + 2,3(OH^-).\end{aligned}$$

Похожая ситуация возникает в присутствии гумусовых кислот, активные центры которых также способны участвовать в реакциях нейтрализации [484]:

$$ANC = -\sigma_H c_s - \sigma_d c_s + (OH^-) - (H^+) \text{ для } (\sigma_H \leq 0),$$

где  $\sigma_H c_s$  – кислотность, обусловленная депротонизацией функциональных групп гумусовой кислоты ( $c_s$  – ее содержание в образце);  $\sigma_d c_s$  – актуальная кислотность, обусловленная протонами, адсорбированными в диффузном слое.

В более общем случае поровый раствор содержит некоторое количество анионов, которые могут депротонироваться, и катионы металлов, способные к гидролизу. Например, в интервале  $2,0 < pH < 6,5$  нейтрализующая кислотная способность почвы (ANC) определяется как [484]:

$$ANC = (HCO_3^-) + 2(CO_3^{2-}) + (HC_2O_4^-) + (H_2PO_4^-) + 2(HPO_4^{2-}) + (OH^-) - (H^+) - 3(Al^{3+}) - 2(AlOH^{2+}) - (Al(OH)_2^+).$$

Из приведенного уравнения вытекает, что протонизация анионов, включая органические кислоты, увеличивает нейтрализующую кислотную способность почв и грунтов, тогда как гидролиз металлических катионов – уменьшает.

Условие электронейтральности можно выразить уравнением:

$$\begin{aligned}[Na^+] + [K^+] + 2[Ca^{2+}] + 2[Mg^{2+}] + 2[Fe^{2+}] + 2[Mn^{2+}] + 3[Al^{3+}] + 2[AlOH^{2+}] \\ + [Al(OH)_2^+] + [H^+] - [OH^-] - [Cl^-] - [NO_3^-] - 2[SO_4^{2-}] - [HCO_3^-] - 2[CO_3^{2-}] \\ - [HC_2O_4^-] - 2[C_2O_4^{2-}] - [H_2PO_4^-] - 2[HPO_4^{2-}] = 0.\end{aligned}$$

Рекомбинация последних уравнений приводит к альтернативному выражению для кислотной нейтрализующей способности порового раствора грунтов:

$$ANC = [Na^+] + [K^+] + 2[Ca^{2+}] + 2[Mg^{2+}] + 2[Fe^{2+}] + 2[Mn^{2+}] - [Cl^-] - [NO_3^-] - 2[SO_4^{2-}] - 2[C_2O_4^{2-}].$$

Приведенные уравнения не включают гидратированные комплексы, которые могут формировать рассмотренные катионы и анионы, однако их легко можно добавить [484].

Роль отдельных твердых компонентов в создании буферных свойств дисперсных грунтов можно наглядно показать на примере гиббсита  $Al(OH)_3$ . С учетом всех ионных форм алюминия в растворе и в соответствии с требованиями электронейтральности можно условно записать следующее уравнение материального баланса [257, 487]:

$$C_A = 3(Al^{3+}) + 2(Al(OH)^{2+}) + 4(Al_2(OH)_2^{4+}) - (Al(OH)_4^-).$$

Здесь  $C_A$  соответствует гиббситу. Следовательно, буферность рассматриваемого минерала будет равна:

$$\beta_{\text{гиббсит}}^{C_A} = 3 \frac{d(Al^{3+})}{dpH} + 2 \frac{d(Al(OH)^{2+})}{dpH} + 4 \frac{d(Al_2(OH)_2^{4+})}{dpH} - \frac{d(Al(OH)_4^-)}{dpH}.$$

Путем преобразований, которые были использованы для карбонатной системы, получается следующее равенство:

$$\beta_{\text{гиббсит}}^{C_A} = 2,3 [16(Al_2(OH)_2^{4+}) + 9(Al^{3+}) + 4(Al(OH)^{2+}) + (Al(OH)_4^-) + (H^+) + (OH^-)].$$

Зная зависимость содержания каждого из указанных ионов Al от pH, можно для каждого фиксированного значения pH определить общую кислотную буферность минеральной фазы.

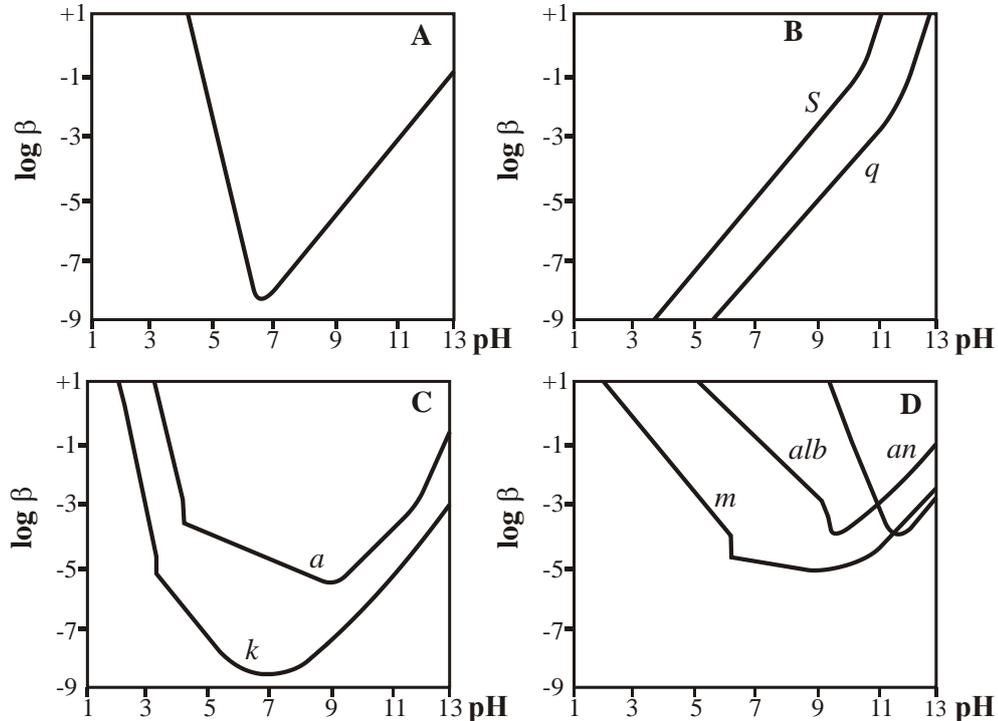
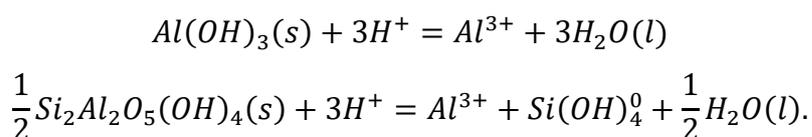


Рис.10. Логарифмы буферности некоторых минералов при разных значениях pH [254]: А – гиббсит; В – аморфный  $SiO_2$  (s) и кварц (q); С – аллофаны (a) и каолинит (k); D – полевые шпаты: анортит (an), альбит (alb), микроклин (m)

Понижение pH порового электролита сопровождается атакой протонов на Al-содержащие минералы. Ионные комплексы Al(III), появляющиеся при этом в поровом растворе, будут находиться в равновесии с грунтовыми адсорбентами и с минеральными фазами, такими как: глинистые минералы, гиббсит, аллофан, первичные силикаты. Реакции растворения указанных минералов, лежащие в основе кислотной буферности, могут быть смоделированы на основе принципов равновесной термодинамики [67, 80, 83, 140, 255, 423, 484, 512]. Например, на рисунке 10 приведены диаграммы буферности некоторых минералов с учетом состава продуктов, образующихся при их растворении и констант равновесия соответствующих реакций. Очевидно, что буферность отдельных минералов зависит от количества катионов и анионов, которые освобождаются при растворении и способны связывать  $H^+$  и  $OH^-$ -ионы.

Прямое использование принципов равновесной термодинамики для оценки кислотной буферности грунтов имеет принципиальные ограничения. С одной стороны, грунты являются многокомпонентными динамическими системами [99], в которых трудно ожидать достижения истинно равновесного состояния всех компонентов даже в достаточно короткий интервал времени. С другой стороны, растворимость конкретных минералов зависит от степени совершенства их кристаллической структуры, которая, коренным образом влияя на свойства, может варьировать в широких пределах [301-303]. Г.Спозито [484] называет этот эффект «метастабильностью», указывая при этом, что «метастабильность» является основным параметром, контролирующим растворимость Al в почвах, подверженных кислотному осаждению или инфильтрации. Это можно проиллюстрировать на примере реакций растворения гиббсита и каолинита [484]:



Для приведенных реакций каждая из равновесных констант растворимости может различаться от одной до двух логарифмических единиц, причем, большее значение соответствует более низкой степени кристалличности минерала. В свою очередь, чем выше значение константы растворимости, тем больше растворимость Al при заданном значении pH. Взяв гиббсит и каолинит в качестве примера, можно получить уравнения для диаграммы соотношения активностей  $\log[(solid)/(Al^{3+})]$ :

$$\log[(gibbsite)/(Al^{3+})] = -\log K_{so}^* + 3pH + 3 \log(H_2O)$$

$$\log[(kaolinite)/(Al^{3+})] = -\log K_{so}^* + 3pH + 3 \log(Si(OH)_4^0) + \frac{1}{2} \log(H_2O),$$

в которых первый член в правой части уравнения отражает степень кристалличности растворяющегося минерала. Для сравнительно хорошо окристаллизованного гиббсита  $\log K_{so}^* = 8,77, 9,35$  – если гиббсит находится в микрокристаллической форме, и  $10,8$  – если он аморфный. Для хорошо окристаллизованного каолинита  $\log K_{so}^* = 3,72$ , и  $5,25$  – для плохо окристаллизованной разновидности минерала. Это приводит к весьма значительному интервалу метастабильности на диаграммах растворимости (рис.11).

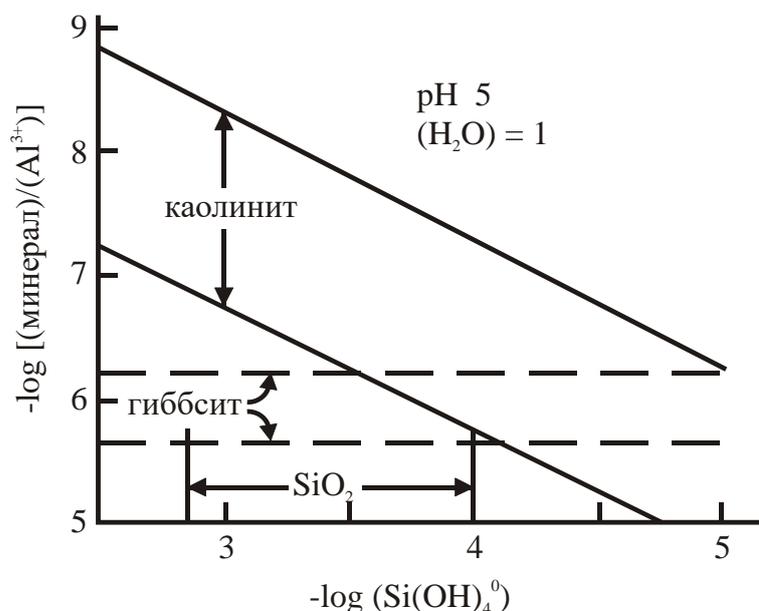


Рис.11. Диаграмма активностей  $Al^{3+}$  и кремнекислоты, контролирующей растворимость гиббсита и каолинита при pH 5, с учетом «метастабильности» минералов (по [484])

Более распространенным в практике методом оценки кислотно-основной буферности почв и грунтов является анализ результатов непрерывного потенциометрического титрования суспензии (почвы или грунта). Очевидно, что по ходу такого эксперимента истинное равновесие между твердой и жидкой фазами не достигается никогда, и анализируемая грунтовая суспензия переходит из одного квазиравновесного состояния в другое в пределах всего анализируемого интервала pH. При этом количество поглощаемых протонов в разных диапазонах pH может контролироваться не столько константами равновесия отдельных кислотно-основных реакций, сколько кинетическими параметрами процессов протонирования и/или депротонирования в целом [254, 484]. Тем не менее, получаемая таким образом информация позволяет в первом приближении оценить буферный потенциал дисперсных грунтов.

#### 1.4. Выводы к главе I

Проведенный краткий анализ позволяет сделать следующие выводы.

Устройство проницаемых реакционных барьеров для контроля за распространением токсикантов из мест складирования отходов различного назначения или из пораженных загрязнением участков литосферы в настоящее время является бурно развивающимся направлением во всем мире. В набор процессов, реализуемых при устройстве проницаемых реакционных барьеров, входят: восстановление (абиотическое и биотическое), химическое осаждение (карбонатное, фосфатное или сульфидное), адсорбция и ионный обмен. При этом наиболее распространенная технология устройства таких сооружений – траншейный способ, когда заранее подготовленная траншея заполняется реакционными материалами, в качестве которых используют вещества или их смеси, характеризующиеся высокой поглотительной способностью к органическим или неорганическим токсичным соединениям.

Для большинства переходных элементов адсорбция на грунтах протекает в достаточно узком диапазоне значений рН - 3-7, по механизму ионного обмена и физико-химической сорбции, резко уменьшаясь при повышении кислотности среды. За пределами указанного интервала рН сорбция осуществляется преимущественно за счет осаждения гидроокислов. Таким образом, величина рН порового раствора играет определяющую роль при оценке поглотительной способности дисперсных грунтов, определяя механизм сорбции ионов металлов, сорбционную способность грунта или любого другого сорбента, и контролирует силу удерживания иммобилизованных соединений при вторичной десорбции.

В самом общем смысле под кислотно-основной буферностью понимают способность грунтов противостоять изменению рН при добавлении кислоты или основания, которую оценивают по интенсивности буферности. Поскольку все дисперсные грунты в той или иной мере обладают кислотной буферностью, которая преимущественно определяется их минеральным составом, то, следовательно, все природные, а также искусственно преобразованные природные массивы грунтов с высокой щелочностью способны выполнять роль поглощающих барьеров на пути миграции большинства переходных металлов.

Щелочная буферность массивов дисперсных грунтов может быть искусственно модифицирована путем обработки – инъекционной или буросмесительной – щелочными вяжущими, что, с нашей точки зрения, имеет большие перспективы практического использования. Ведь совершенно не случайно наибольшее практическое значение для контроля за миграцией неорганических токсикантов получили осадительные барьеры, устраиваемые на основе материалов, характеризующихся высокой щелочностью: извести, кальцита, цемента, измельченного бетона, золы-уноса и т.д. К сожалению, инъекционная технология для повышения поглотительной способности грунта была доказана и реализована

В.И.Сергеевым с коллегами только для щавелево-алюмосиликатной рецептуры. Остальные вяжущие, способные производить аналогичный эффект, все еще остаются за рамками широкомасштабных исследований.

Более того, спектр вяжущих, традиционно используемых для инъекционной обработки грунтов, очень широк, а свойства продуктов их твердения весьма разнообразны, в связи с чем указанные вещества могут использоваться не только для повышения кислотной буферности дисперсных грунтов, но и позитивного изменения их поглотительной способности, реализующихся по механизмам, отличным от химического осаждения. Этот вопрос также требует отдельного рассмотрения.

Таким образом, в настоящем исследовании поставлены следующие задачи.

1. Провести теоретический и экспериментальный анализ возможности использования концепции кислотно-основной буферности для целенаправленного регулирования и прогнозирования емкости поглощения дисперсных грунтов.
2. Разработать классификацию кислотно-основной буферности дисперсных грунтов, модифицированных вяжущими разного типа.
3. Дать сравнительную характеристику емкости поглощения грунтовых композитов, модифицированных гидравлическими, коллоидными и полимеризационными вяжущими, которые могут быть использованы для создания искусственных щелочных поглощающих барьеров в местах складирования вредных и токсичных отходов (преимущественно промышленных).
4. Выполнить физико-химический анализ возможности использования вяжущих для целенаправленного модифицирования поглотительной способности дисперсных грунтов при решении инженерно-геологических и природоохранных задач.
5. Разработать классификацию инъекционных вяжущих материалов для создания грунтовых композитов с заданными защитными функциями, являющуюся основанием для выбора рецептуры инъекционной обработки массивов дисперсных грунтов.
6. Провести сравнительный анализ экологической безопасности компонентов инъекционных растворов, традиционно используемых для целенаправленного модифицирования дисперсных грунтов, включая конечные продукты их отверждения.
7. Выполнить анализ функциональной вариативности использования традиционных вяжущих для повышения поглотительной способности дисперсных грунтов при решении инженерно-геологических и природоохранных задач разного назначения.

## ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ИССЛЕДОВАННЫХ ГРУНТОВ

Экспериментальные исследования выполнены на представительной коллекции образцов различного гранулометрического состава, возраста и генезиса, которые были отобраны в разных районах России, отличающихся как в структурно-тектоническом отношении, так и по современным физико-климатическим условиям.

### 2.1. Песчаные грунты

*Морской песок верхнеюрского возраста (J<sub>3v2</sub>)* был отобран в карьере близ г. Люберцы (Московская область), глубина отбора 20,0 м. Песок средней крупности по ГОСТ 25100-2011 [92], чистый, хорошо отсортированный (по классификации Е.М.Сергеева [99]),  $d_{60}/d_{10} = 2,3$ ,  $d_{50} = 0,35$  мм (табл.4). Плотность частиц составляет 2,65 г/см<sup>3</sup>, песчаные зерна представлены преимущественно кварцем средней окатанности (содержание 96,5 %). На долю полевого шпата приходится не более 0,5 %. Содержание карбонатов – 0,06 %, органического углерода – 0,04%, подвижной кремнекислоты (по К.К. Гедройцу) - 0,96 %, подвижных соединений полуторных элементов: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,60 % - солянокислая вытяжка, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,53 % - щелочная вытяжка по методике К.К. Гедройца [13, 184]. Соотношение подвижного кремнезема и глинозема существенно ниже, чем вытекает из их содержания в полевом шпате, поэтому, видимо, последний частично входит в состав поверхностных пленок.

Таблица 4

Гранулометрический состав песка морского генезиса (J<sub>3v2</sub>), г. Люберцы (Московская обл.), глубина отбора 20,0 м

Название грунта по: ГОСТ 25100-2011 [92]/ классификации Е.М.Сергеева	Содержание фракции (мм), %			d <sub>50</sub>	d <sub>60</sub> /d <sub>10</sub>
	0,5-0,25	0,25-0,1	0,1-0,05		
Песок средней крупности однородный Песок чистый среднезернистый хорошо сортированный (монодисперсный)	81	18	1	0,23	2,3

Сухой остаток 0,02 %. Значение рН суспензии 7,43, общая щелочность - 0,10 мг-экв/100г, содержание Ca<sup>2+</sup> – 0,15 мг-экв/100г песка, Cl<sup>-</sup> – 0,16 мг-экв/100г. Магний в водной вытяжке отсутствует. Гигроскопическая влажность не превышает 0,3 % [220].

*Морской песок нижнемелового возраста (K<sub>1a1</sub>)* был отобран со стройплощадки на по адресу: ул.Чертановская, д.56 (г.Москва), глубина отбора 20,0-20,4 м. Песок белый, с

сероватым оттенком, мелкий по ГОСТ 25100-2011 [92], чистый, хорошо отсортированный (по классификации Е.М.Сергеева [99]),  $d_{60}/d_{10} = 1,7$ ,  $d_{50} = 0,14$  мм (табл.5). Плотность частиц составляет  $2,65$  г/см<sup>3</sup>, песчаные зерна представлены преимущественно кварцем хорошей окатанности, содержание которого достигает 96,0 %. Содержание полевого шпата не превышает 2,0 %. В составе примесей отмечены: мусковит – 1,0 %, хлорит – 0,5 %, роговая обманка – 0,5 %. Подвижный Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (по Тамму [13, 58]) – 0,1 %, сухой остаток - 0,08 %, основу которого представляют щелочные катионы и сульфаты, рН водной вытяжки – 6,76.

Таблица 5

Гранулометрический состав песка морского генезиса (К<sub>1а1</sub>), г. Москва, глубина отбора 20,0-20,4 м

Название грунта по: ГОСТ 25100-2011 [92]/ классификации Е.М.Сергеева	Содержание фракции (мм), %				d <sub>50</sub>	d <sub>60</sub> /d <sub>10</sub>
	0,5-0,25	0,25-0,1	0,1-0,05	< 0,5		
Песок мелкий однородный Песок чистый мелкозернистый хорошо сортированный (монодисперсный)	-	89	6	5	0,14	1,7

*Морской песок верхнеплейстоценового возраста (mQ<sub>пкк</sub>)* был отобран из разреза III (карангадской) террасы Черного моря в г.Сочи, с глубины 8,0-8,4 м. Песок желтовато-серый, с коричневатым оттенком, мелкий (по ГОСТ 25100-2011 [92]), чистый, хорошо отсортированный (по классификации Е.М.Сергеева [99]),  $d_{60}/d_{10} = 2,8$ ,  $d_{50} = 0,15$  мм (табл.6). Плотность частиц составляет  $2,64$  г/см<sup>3</sup>. Песок имеет полиминеральный состав: преобладает кварц – 80 %, однако в значительном количестве содержатся калиевый полевой шпат – 6 %, плагиоклаз – 5 % и пироксены – 3,5 %. Кроме этого, песок содержит большое – до 4 % - количество кальцита, главным образом в виде мелкого раковинного детрита, с большой примесью вторично осажженного кальцита, образовавшегося как продукт перекристаллизации обломков раковин. В составе примесей отмечено до 1 % слюды, около 0,5 % железистого хлорита, который, видимо, является продуктом выветривания пироксенов, а также следовые количества гипса. Полиминеральный состав образца обусловлен интенсивным неотектиническим поднятием основной области денудации и практической близостью источников денудационного сноса, когда дисперсный материал откладывается в пляжно-прибойной зоне морского бассейна непосредственно у подножия разрушающегося горного массива. Подвижных соединений железа – 0,35 %.

Таблица 6

Гранулометрический состав песка морского генезиса (mQшkr), г. Сочи, глубина отбора 8,0-8,4,0 м

Название грунта по: ГОСТ 25100-2011 [92]/ классификации Е.М.Сергеева	Содержание фракции (мм), %				d <sub>50</sub>	d <sub>60</sub> /d <sub>10</sub>
	0,5-0,25	0,25-0,1	0,1-0,05	< 0,5		
Песок мелкий однородный Песок чистый мелкозернистый хорошо сортированный (монодисперсный)	1	75	19	5	0,23	2,3

Сухой остаток - 0,04 %, рН водной вытяжки – 8,62. В ее составе преобладают кальций, гидрокарбонат- и сульфат-ионы. Содержание карбонатов – 4,7 %, органики 0,05 %.

*Аллювиальный песок голоценового возраста (Q<sub>IV</sub>)*, залегающий в переуглубленной долине р.Котловка, отобран по адресу: Москва, Нагорный проезд, владение 6, глубина отбора 2-10м. Песок крупный (по ГОСТ 25100-2011 [92]), неоднородный, чистый, плохо сортированный (по Е.М.Сергееву [99]). Коэффициент неоднородности (d<sub>60</sub>/d<sub>10</sub>) составляет 4, средний диаметр частиц (d<sub>50</sub>) равен 1,00 мм (табл.7). Плотность частиц составляет 2,65 г/см<sup>3</sup>. В минеральном составе преобладает кварц, содержание которого достигает 91 %, тогда как на долю полевого шпата приходится около 9 %. Зерна в основном бесцветные, прозрачные, средней окатанности. Среди общей массы окатанных зерен встречаются отдельные зерна молочно-белого цвета с неровной шероховатой поверхностью. К неровностям, как правило, приурочены отдельные примазки (особенно в углублениях) железистых минеральных образований. В целом для песчаных частиц характерно неравномерное распределение минеральных пленок на поверхности.

Таблица 7

Гранулометрический состав аллювиального песка (Q<sub>IV</sub>), г. Москва, глубина отбора 2-10 м

Название грунта по: ГОСТ 25100-2011 [92]/ классификации Е.М.Сергеева	Содержание фракции (мм), %				d <sub>50</sub>	d <sub>60</sub> /d <sub>10</sub>
	>2	2,0-0,5	0,5-0,25	0,25-0,1		
Песок крупный, неоднородный Песок чистый крупный, не отсортированный	21	49	21	9	1,00	4,0

Содержание карбонатов (определено методом В.Е. Соколовича) составляет 0,05 %, органический углерод (мокрым сжиганием) – 0,03 %. Количество подвижной кремнекислоты

(по К.К. Гедройцу) не превышает 0,52 %. Подвижные соединения полуторных элементов, которые, видимо, являются основной составляющей окрашенных поверхностных пленок, содержатся в количествах:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 0,80 % (солянокислая вытяжка),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 0,14 % (щелочная вытяжка по методике К.К. Гедройца) [13, 58], pH водной вытяжки 7,12.

**Флювиогляциальный песок среднеплейстоценового возраста ( $fglQ_{\text{пмс}^2}$ ),** стратиграфически относится к московскому горизонту среднего плейстоцена, отобран в окрестностях д.Апаринки Московской области, глубина отбора 4,2-4,4 м. Песок светло-коричневый, пылеватый (по ГОСТ 25100-2011 [92]), тонкозернистый, хорошо отсортированный (по Е.М.Сергееву [99]). Коэффициент неоднородности ( $d_{60}/d_{10}$ ) составляет 1,5, средний диаметр частиц ( $d_{50}$ ) равен 0,07 мм (табл.8). Плотность частиц составляет 2,63 г/см<sup>3</sup>. В минеральном составе преобладает кварц, содержание которого достигает 67 %, калиевый полевой шпат - около 9 %, плагиоклаз среднего состава – 18 %, гипс - до 4 %, железистый хлорит - 0,5 %, гидрослюда - 1,0 %. Зерна в основном бесцветные, прозрачные, средней и плохой окатанности, с железистыми пленками, неравномерно распределенными по поверхности, что и придает грунту светло-коричневый оттенок.

Таблица 8

Гранулометрический состав флювиогляциального песка ( $fglQ_{\text{пмс}^2}$ ), д.Апаринки, Московской области, глубина отбора 4,2-4,4 м

Название грунта по: ГОСТ 25100-2011 [92]/ классификации Е.М.Сергеева	Содержание фракции (мм), %				$d_{50}$	$d_{60}/d_{10}$
	0,5-0,25	0,25-0,1	0,1-0,05	< 0,05		
Песок пылеватый, неоднородный	10	3	55	32	0,07	1,5
Песок тонкозернистый, отсортированный						

Карбонаты методом В.Е. Соколовича не диагностируются, что подтверждается данными рентгеноструктурного анализа, органический углерод (мокрым сжиганием) – 0,01 % (на пределе чувствительности метода). Количество подвижной кремнекислоты (по К.К. Гедройцу) не превышает 0,11 %. Подвижные соединения полуторных элементов, которые являются основной составляющей окрашенных поверхностных пленок, содержатся в количествах:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 0,23 % (солянокислая вытяжка). pH водной вытяжки 6,21, сухой остаток 0,02 %. В составе растворимых соединений преобладают катионы щелочных металлов, а также хлориды и сульфаты. Гидрокарбонаты практически отсутствуют, что обусловлено кислой реакцией раствора.

## 2.2. Глинистые грунты четвертичного возраста

### Суглинок озерно-аллювиальный верхнеплейстоценого возраста ( $laQ_{III}$ ).

Использованный в экспериментах образец отобран с глубины 5,5-5,7 м на ключевом участке «Большая Салба», расположенного на западной окраине Идринского района на юге Красноярского края, в 150 км северо-восточнее г.Абакан [285]. Результаты анализа гранулометрического и микроагрегатного составов (табл.9) свидетельствуют об относительно слабой агрегации частиц грунта.

Таблица 9  
Гранулометрический и микроагрегатный состав лессовидного суглинка ( $laQ_{III}$ )

Состав	Содержание фракций (мм), %							Коэффициент агрегированности	
	0,5-0,25	0,25-0,1	0,1-0,05	0,05-0,01	0,01-0,005	0,005-0,001	< 0,001	< 5 мкм	< 1 мкм
Гранулометрический	0,2	7,4	14,4	51,5	-	13,1	13,4	4,4	3,4
Микроагрегатный	0,5	27,1		56,3	10,1	2,0	4,0		

\* По классификации С.С.Морозова - легкий лессовидный суглинок.

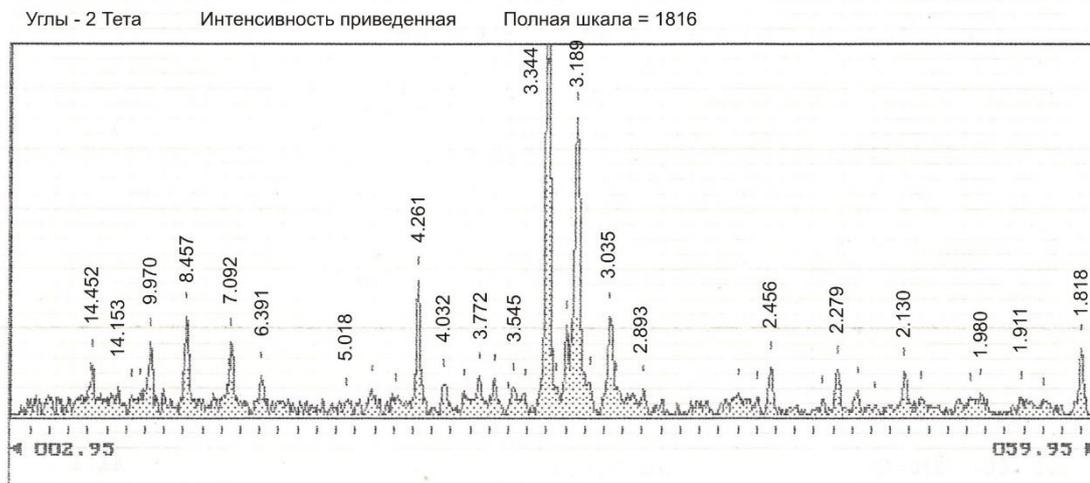


Рис.12. Рентгенограмма образца лессовидного суглинка ( $laQ_{III}$ ), разрез «Большая Салба»

Плотность грунта в естественном сложении - 1,49 г/см<sup>3</sup>, плотность частиц грунта – 2,74 г/см<sup>3</sup>, пористость 54 %, естественная влажность - 18 %, гигроскопическая влажность - 2,6 %; предел пластичности - 28 %, число пластичности - 7 %, по классификации ГОСТ 25100-2011 [92] – суглинок легкий, пылеватый, твердый.

В минеральном составе исследованного образца (рис.12) преобладают кварц, содержание которого достигает 47,9 %, причем до трети минерала - в тонкодисперсной форме

(рентгено-аморфная фаза по В.Г.Шлыкову [301]), и микроклин – 15,8 %. Из неглинистых минералов в составе образца отмечены также плагиоклаз – 5,7 %, роговая обманка – 4,8 %, гидратированная слюда – 3,5 %. Среди типоморфных - кальцит – 6,0 % (3,3 % в тонкодисперсной форме) и доломит – 0,9 %. Содержание глинистых минералов достигает 15,5 %, что относительно хорошо соотносится с данными гранулометрического состава (табл.6).

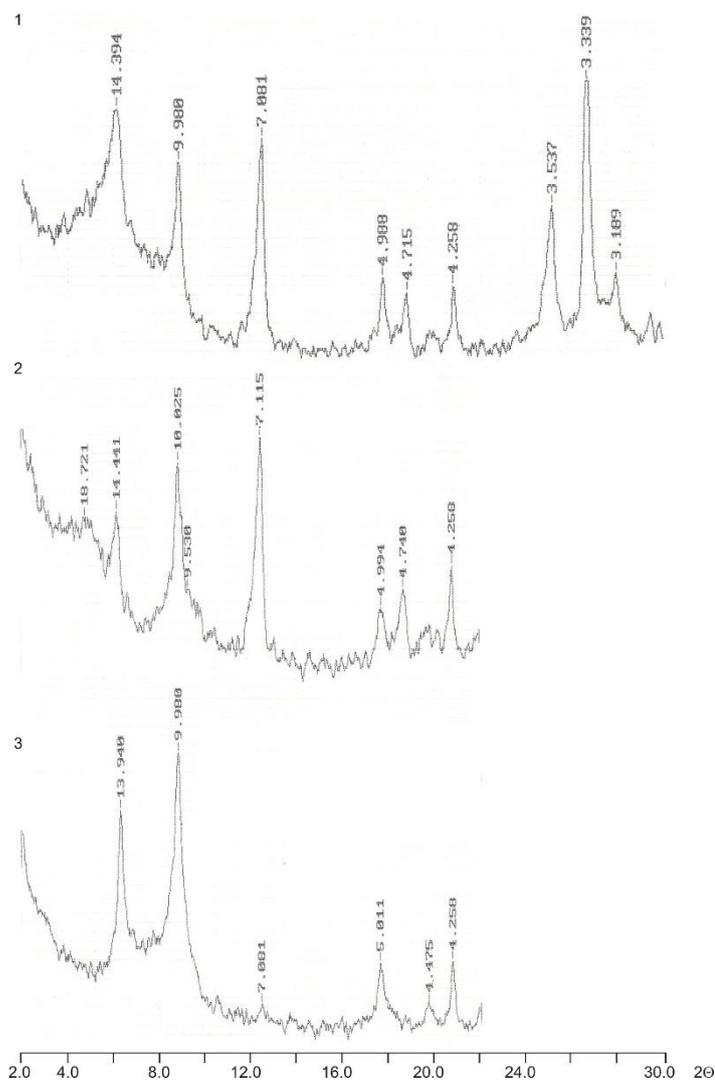


Рис.13. Рентгенограммы глинистой фракции лессовидного суглинка (*laQIII*). 1 – воздушно-сухой; 2 – после пропитки глицерином; 3 – после прокаливании при 580°C

Минеральный состав глинистой фракции, здесь и далее рассчитанный по методу П.Бискайя с использованием коэффициентов уравнивания интенсивностей базальных отражений первого порядка для основных глинистых минералов, экспериментально определенных В.Г.Шлыковым [301], представляется следующим образом (рис.13): гидрослюда - 53 %; каолинит – 8 %; железистый хлорит - 30 %; смешаннослойные минералы с соотношением пакетов монтмориллонит : гидрослюда 35:65 (второй базальный рефлекс у

препарата, насыщенного глицерином 9,530 Å) - 9 %. Необходимо отметить, что кристаллиты гидрослюды отличаются достаточно высокой дисперсностью – их усредненная толщина, определенная по полуширине рефлекса  $d_{003}$ , не превышает 18 элементарных слоев. Для каолинита аналогичные измерения, к сожалению, невозможны, однако, полуширина первого базального  $d_{001}$  рефлекса превышает 0,4 °2 $\Theta$  (рис.13).

Содержание гипса составляет 0,39 %, карбонатов (по [206]) - 3,2 %, гумуса - 0,7 %, подвижного Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 2,32 %, подвижного Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,93 % [13, 58]. Сухой остаток - 0,04 %, рН водной вытяжки - 7,9-8,2, емкость катионного обмена - 14 мг-экв/100 г., что согласуется с высокой дисперсностью глинистых минералов. Емкость поглощения в 1 н NaOH - 21 мг-экв/100г., причем увеличение емкости поглощения практически эквивалентно процентному содержанию гипса [76, 78].

**Суглинок озерно-аллювиальный верхнеплейстоценового возраста ( $la_3Q_{III}^{2-3}$ ).** Образец озерно-аллювиального суглинка  $la_3(Q_{III}^{2-3})$  отобран из разреза III надпойменной террасы р.Вах (Самотлорское месторождение, Западная Сибирь), с глубины 10,8-10,9 м. Гранулометрический состав представлен в таблице 10. Агрегированность образца хуже, чем аналогичного из разреза «Большая Салба» в силу условий залегания, что выражается в меньшем количестве типоморфных минералов в составе.

Таблица 10

Гранулометрический и микроагрегатный состав суглинка ( $la_3Q_{III}^{2-3}$ ), м-ние Самотлорское

Состав	Содержание фракций (мм), %							Коэффициент агрегированности	
	0,5-0,25	0,25-0,1	0,1-0,05	0,05-0,01	0,01-0,005	0,005-0,001	< 0,001	< 5 мкм	< 1 мкм
Гранулометрический	2,0	2,0	4,0	41,0	12,0	12,0	27,0	2,8	6,8
Микроагрегатный	2,0	5,0		66,0	13,0	10,0	4,0		

\* По классификации ГОСТ 25100-2011 - легкий суглинок.

Плотность грунта в естественном сложении - 1,94 г/см<sup>3</sup>, плотность частиц грунта – 2,70 г/см<sup>3</sup>, пористость 42 %, естественная влажность - 24 %, гигроскопическая влажность - 4,1 %; предел пластичности - 19 %, число пластичности - 9 %, по классификации ГОСТ 25100-2011 [92] – суглинок легкий, пылеватый, тугопластичный. Хочется отметить относительно невысокие пластические свойства при значительном содержании глинистой фракции. Величина гигроскопической влажности также достаточно высока, что свидетельствует о существенной гидрофильности образца, которая может быть обусловлена, с одной стороны,

высоким содержанием рентгеноаморфных минералов, а, с другой - низкой степенью кристалличности собственно глинистых минералов.



Рис.14. Рентгенограмма образца суглинка ( $la_3Q_{III}^{2-3}$ ), м-ние Самотлорское

В минеральном составе суглинка из первичных силикатов присутствуют (рис.14): кварц – 69 %, плагиоклаз – 9 %, микроклин – 5 %, роговая обманка – 1,5 %. Сопоставление с данными гранулометрического анализа показывает, что около 15 % первичных силикатов приходится на глинистую фракцию. Это в принципе сопоставимо с содержанием рентгено-аморфной фазы, определяемой в образце (18,2 %).

В составе глинистой фракции (27 %) представлены все основные типы глинистых минералов. Содержание гидрослюда достигает 48 %. При этом некоторая часть кристаллитов гидратирована в различной степени, на что указывает отчетливая диффузность основного базального рефлекса в малоугловую область. Смешаннослойные минералы с неупорядоченной структурой, с соотношением слоев гидрослюда/монтмориллонит приблизительно 50 : 50, составляют 25 % (второй базальный рефлекс у препарата, насыщенного глицерином 9,349 Å), содержание смектита – 10 %. Хлорит железистый – 9 %, каолинит – 7 % (рис.15).

Усредненная толщина кристаллитов гидрослюда сопоставима с предыдущим образцом, составляя 20 элементарных слоев.

Химические методы анализа дают следующие результаты. Содержание органического вещества – 1,18 %, карбонатов – 0,64 %, гипса – 0,5 %, гидрогетита – 2,4 %. Сухой остаток не превышает 0,1 %. В водной вытяжке (рН 7,90) устанавливаются гидрокарбонаты – 0,05 %, кальций – 0,016 %, магний – 0,002 %. Емкость катионного обмена 19,8 мг-экв/100 г. при содержании кальция в обменном комплексе 18,0 мг-экв/100 г. [47].

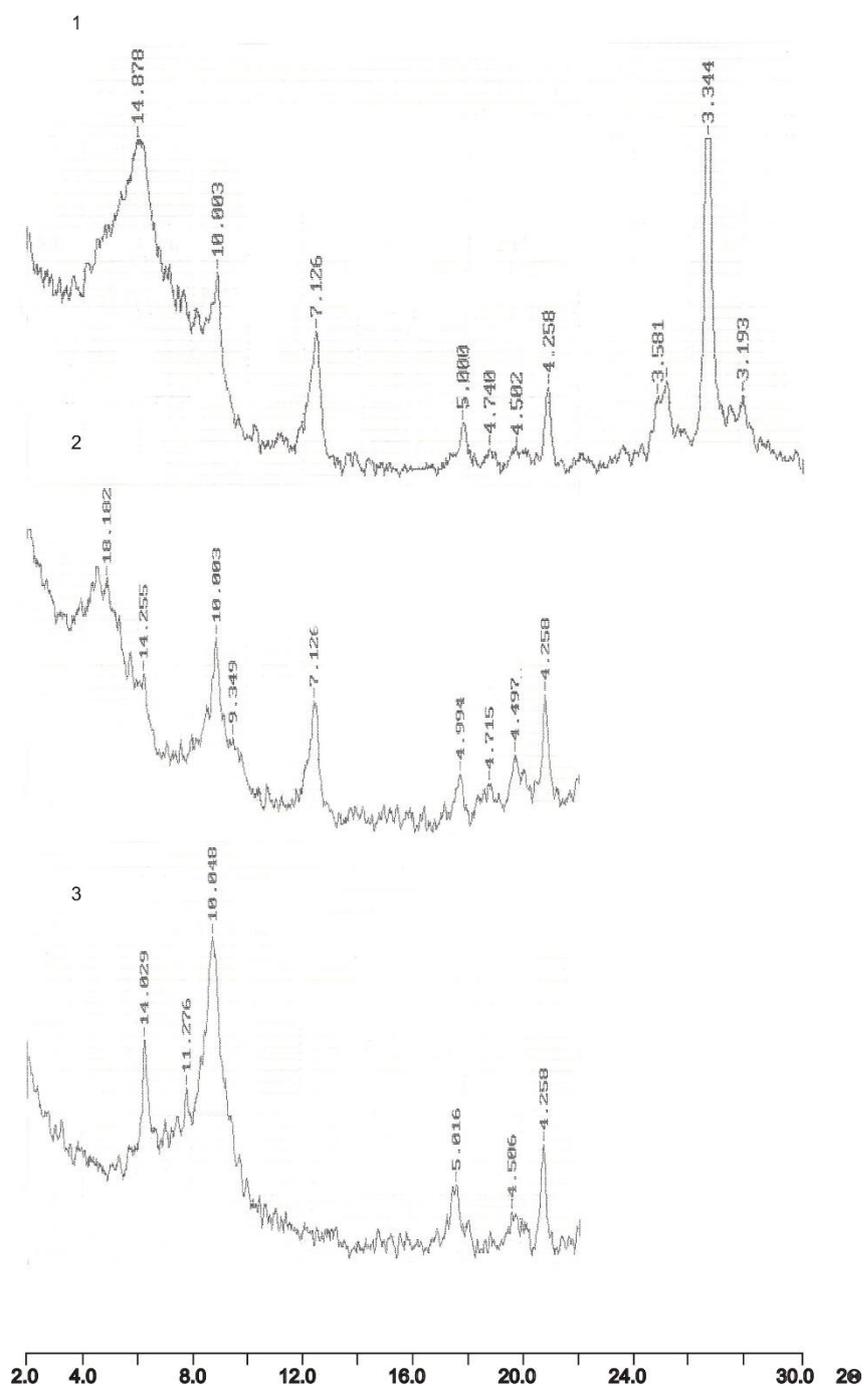


Рис.15. Рентгенограммы глинистой фракции суглинка  $la_3(Q_{III}^{2-3})$ . 1 – воздушно-сухой; 2 – после пропитки глицерином; 3 – после прокаливания при 580°C

### Суглинок моренный московского горизонта среднего плейстоцена ( $gQ_{II}ms$ ).

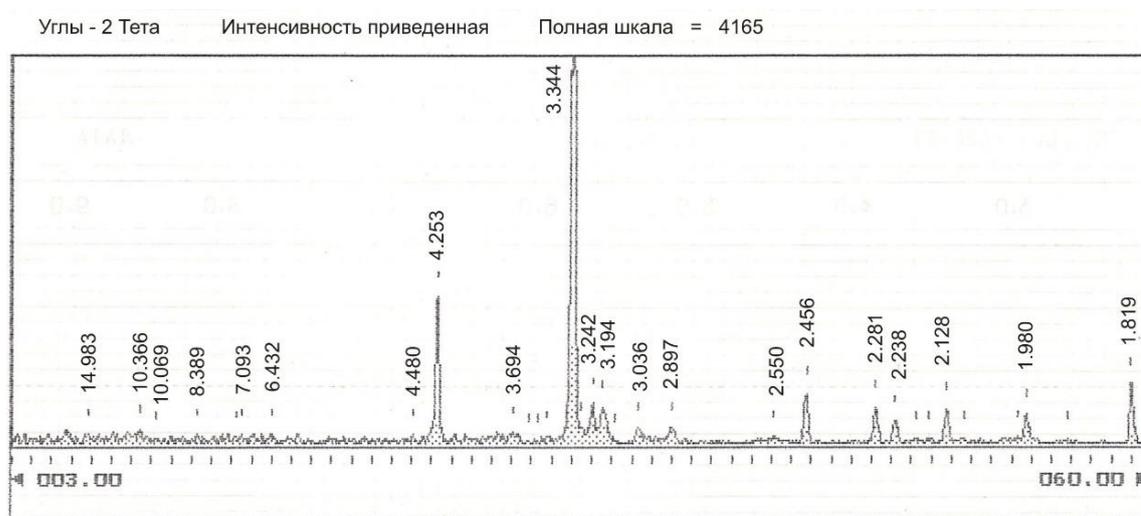
Образец моренного суглинка ( $gQ_{II}ms$ ) отобран на территории г.Москвы, с глубины 8,8-9,0 м. Обращает на себя внимание очень низкая агрегированность образца – значения коэффициента агрегированности по частицам < 5 мкм и частицам < 1 мкм равны 1,4 и 1,5 соответственно, что указывает на низкую степень химической переработки морены (табл.11).

Гранулометрический и микроагрегатный состав моренного суглинка ( $gQ_{IIms}$ )

Состав	Содержание фракций (мм), %									К-нт агрегированности	
	2-1	1-0,5	0,5-0,25	0,25-0,1	0,1-0,05	0,05-0,01	0,01-0,005	0,005-0,001	< 0,001	< 5 мкм	< 1 мкм
Гранулометрический	4,3	7,8	13,0	17,1	13,4	12,9	11,1	12,4	7,0	1,4	1,5
Микроагрегатный	4,9	6,6	12,1	19,2	28,6	16,6	7,7	9,6	4,7		

\* По ГОСТ 25100-2011 - легкий песчанистый суглинок.

Плотность грунта в естественном сложении - 2,18 г/см<sup>3</sup>, плотность частиц грунта – 2,72 г/см<sup>3</sup>, пористость 30 %, естественная влажность – 13,8 %, гигроскопическая влажность - 1,1 %; предел пластичности – 12,8 %, число пластичности – 7,4 %, в естественном залегании по классификации ГОСТ 25100-2011 [92] – суглинок легкий, песчанистый, полутвердый.

Рис.16. Рентгенограмма образца моренного суглинка ( $gQ_{IIms}$ )

В минеральном составе пылевой и песчаной фракций (93 %) преобладает кварц – 83 %, плагиоклаз – 5 % и микроклин – 4 %. В качестве примесей отмечаются амфиболы - до 1 %) и кальцит – 1,2 % (рис.16).

В составе глинистой фракции (7 %) диагностированы (рис.17): гидрослюда (70 %), неупорядоченные смешаннослойные минералы состава гидрослюда-монтмориллонит с содержанием гидрослюдистых пакетов до 60 % – 5 %, монтмориллонит – 2 %, хлорит – 6 %, каолинит - 17 %.

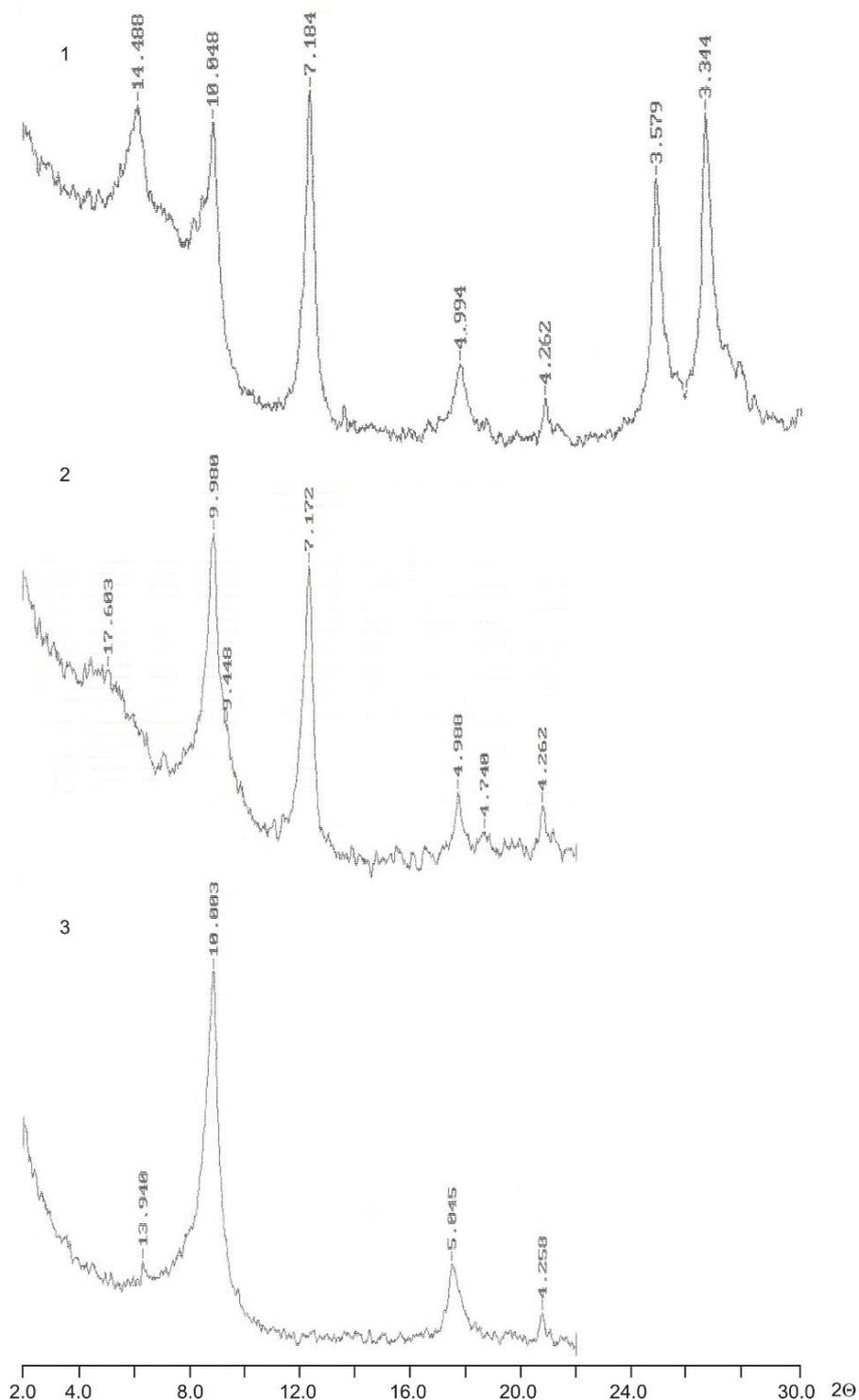


Рис.17. Рентгенограммы глинистой фракции моренного суглинка ( $gQms$ ). 1 – воздушно-сухой; 2 – после пропитки глицерином; 3 – после прокаливания при 580°C

Содержание карбонатов (по В.Е.Соколовичу) – 2,6 %, из которых на долю доломита приходится больше половины – 1,5 %, что несколько больше, чем регистрируется рентгеноструктурным анализом, видимо, вследствие высокой дисперсности части минерала (вторичное переотложение карбоната?). Содержание подвижных окислов железа – 2,4 %, что

соответствует внешнему облику грунта, гипса – 0,2 %, органического вещества – 0,8 %, видимо, как результат педогенеза грунтовой толщи в целом. рН водной вытяжки 7,14, среди водорастворимых катионов преобладает кальций, как результат гипергенного разложения плагиоклазов, анионов – гидрокарбонат и сульфат. Сухой остаток не превышает 0,1 %. Емкость катионного обмена 5,8 мг-экв/100 г, что весьма много для определенного количества глинистых минералов, преимущественно с нераздвижной кристаллической решеткой.

Таким образом, содержание кварца выше 90 %, весьма малое содержание глинистых минералов, причем в составе глинистой фракции присутствуют практически все основные типы глинистых минералов отражают, с одной стороны, весьма бедный литогенез, в целом характерный для моренных образований, а с другой стороны, видимо, полимиктовый состав минеральной составляющей, захваченной ледником при своем движении.

#### **Суглинок моренный осташковского горизонта верхнего плейстоцена (gQшos).**

Образец моренного суглинка g(Qшos), местное название «лужская морена», – кирпично-красного цвета, очень плотный, не содержит крупных включений, отобран на территории микрорайона Южный, г.Санкт-Петербург, с глубины 4,2-4,4 м. Обращает на себя внимание очень высокая агрегированность суглинка (табл.12), что преимущественно объясняется как наличием обменной и гидролитической кислотности, так и весьма специфическим минеральным составом: по существу, образец представляет собой смесь кварца с глинистыми минералами в пропорции 55:45.

Таблица 12

Гранулометрический и микроагрегатный состав моренного суглинка (gQшos)

Состав	Содержание фракций (мм), %									К-нт агрегированности	
	2-1	1-0,5	0,5-0,25	0,25-0,1	0,1-0,05	0,05-0,01	0,01-0,005	0,005-0,001	< 0,001	< 5 мкм	< 1 мкм
Гранулометрический	0,7	-	0,1	0,5	6,0	9,6	25,8	20,1	37,3	8,2	9,8
Микроагрегатный	0,2	1,2	2,4	4,3	48,6	27,6	8,7	3,2	3,8		

\* По ГОСТ 25100-2011 - тяжелый пылеватый суглинок.

Плотность грунта в естественном сложении - 2,17 г/см<sup>3</sup>, что вполне характерно для моренных образований, плотность частиц грунта – 2,71 г/см<sup>3</sup>, пористость 32 %, естественная влажность – 27,1 %, гигроскопическая влажность - 3,1 % (обусловлена высоким содержанием глинистых минералов); предел пластичности – 20,9 %, число пластичности – 14,2 %, в

естественном залегании по классификации ГОСТ 25100-2011 [92] – суглинок тяжелый, пылеватый, тугопластичный.

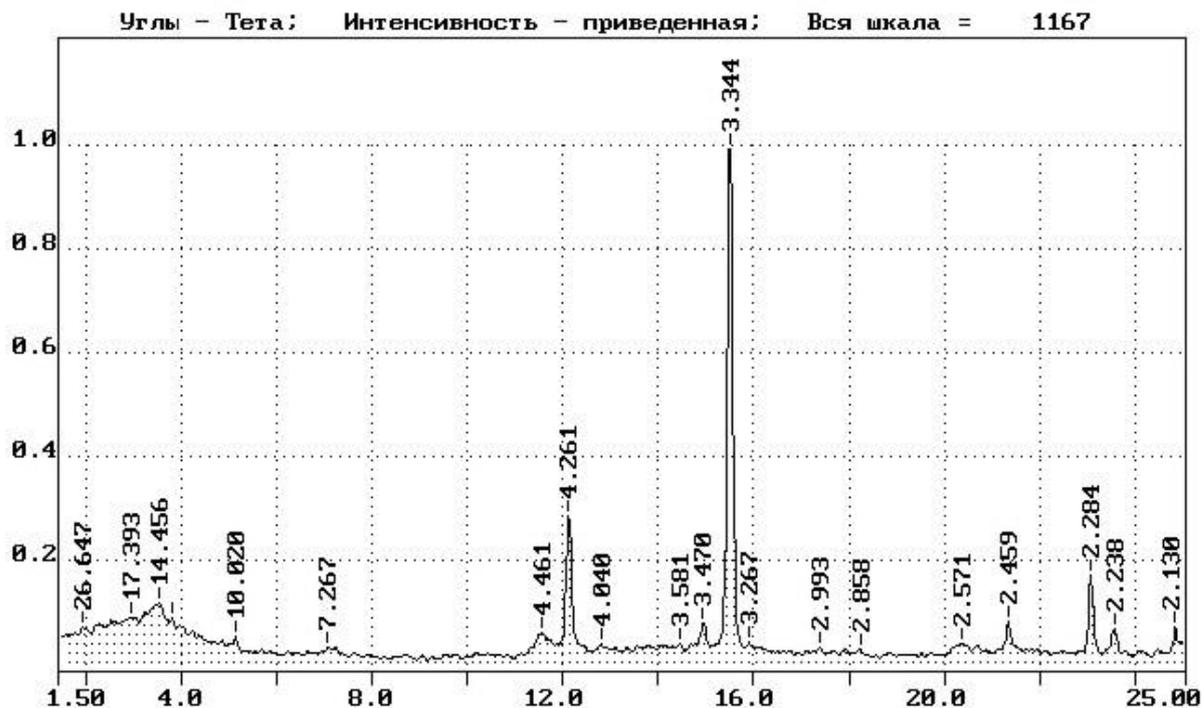


Рис.18. Рентгенограмма образца моренного суглинка ( $gQ_{шос}$ )

Минеральный состав суглинка отличается почти полным отсутствием плагиоклазов и полевых шпатов (рис.18): кварц – 52 %, плагиоклаз – 3 %, остальное приходится на глинистые минералы. В составе глинистой фракции (45 %) диагностированы (рис.19): гидрослюда (53 %), смешаннослойные минералы слюда-сметитового типа с соотношением пакетов слюды и смектита 15:85 – 39 %, смектит с Mg-обменным комплексом- 44 % каолинит – 8 % (рис.19). Возможно, наличие магния в обменном комплексе обусловлено повышенной кислотностью исследованного суглинка, как результатом выщелачивания металла из кристаллической решетки глинистых минералов. Присутствие магния в обменном комплексе хорошо коррелирует с интервалом буферности в диапазоне pH 11,0-11,6 при потенциометрическом титровании с емкостью 3,5 мг-экв/100 г.

Карбонаты – 0,7-0,9 % по объемному анализу – не проявляются при рентгеноструктурном анализе, что, видимо, следует отнести на счет высокой дисперсности минерала. Гипс – не диагностируется ни одним из инструментальных методов (рентгеноструктурный анализ, потенциометрическое титрование). Содержание органического углерода – 0,43 %, органического вещества в пересчете на гуминовую кислоту – 0,74. pH

водной вытяжки 5,48; обменная кислотность – 0,78 мг-экв/100 г, гидролитическая кислотность – 0,23 мг-экв/100 г грунта, что ожидаемо при общей кислой реакции грунта.

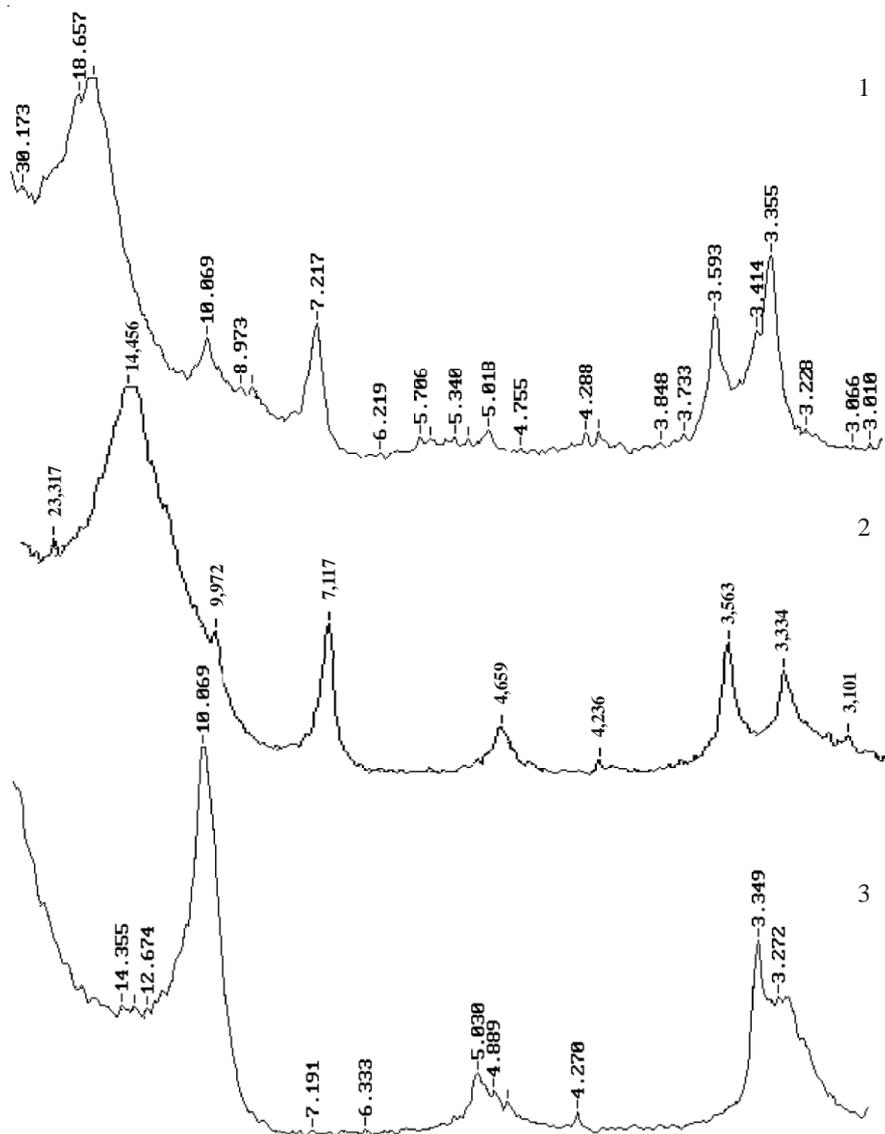


Рис.19. Рентгенограммы глинистой фракции моренного суглинка ( $gQ_{шос}$ ). 1 – воздушно-сухой; 2 – после пропитки глицерином; 3 – после прокаливании при 580°C

Сухой остаток – 0,02 %, в катионном составе преобладают щелочные катионы, в анионном – хлорид-ионы. ЕКО - 4,2 мг-экв/100 г. Содержание подвижного  $Fe_2O_3$  – не превышает 0,2 %.

**Супесь элювиально-делювиальная средне-верхнеплейстоценового возраста ( $edQ_{п-ш}$ ).** Образец отобран на территории г.Буденновск (Ставропольский край), с глубины 5,0-5,2 м. Сопоставление результатов гранулометрического и микроагрегатного анализов (табл.13) свидетельствует о высокой агрегированности образца, что обусловлено как высоким содержанием тонкопесчаных и крупнопылеватых частиц, так и высоким содержанием

аутигенных минералов – кальцита, гипса, гетита, - способствующих активной цементации агрегатов.

Таблица 13

Гранулометрический и микроагрегатный состав супеси ( $edQ_{II-III}$ )

Состав	Содержание фракций (мм), %							К-нт агрегированности	
	0,5-0,25	0,25-0,1	0,1-0,05	0,05-0,01	0,01-0,005	0,005-0,001	< 0,001	< 0,005 мкм	< 0,001 мкм
Гранулометрический	1,0	3,3	32,8	30,3	5,9	10,9	15,5	12,6	14,1
Микроагрегатный	1,0	24,2	61,8	9,5	1,4	1,0	1,1		

\* По ГОСТ 25100-2011 – супесь пылеватая.

Плотность грунта в естественном сложении - 1,65 г/см<sup>3</sup>, плотность частиц грунта – 2,71 г/см<sup>3</sup>, пористость 45 %, естественная влажность – 10,8 %, гигроскопическая влажность - 2,3 %; предел пластичности – 22 %, число пластичности – 6 %, по классификации ГОСТ 25100-2011 [92] в естественном сложении – супесь пылеватая, твердая.

Супесь имеет ярко выраженный полиминеральный состав: преобладает кварц – 50 %, количество плагиоклаза – 19 %, микроклина – 1 %, гетита – 2,8 %. В составе глинистой фракции (15,5 %) диагностированы: гидрослюда (77 %), смешаннослойные минералы – 3 %, хлорит + каолинит (20 %). Содержание карбонатов – 5,6 %, доломита – 2,2 %, гипса – 4,35 %, органики – 0,12 %, рН водной вытяжки 7,93, ЕКО - 8,3 мг-экв/100 г, содержание подвижного Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,8 % [226].

Таблица 14

Гранулометрический и микроагрегатный состав суглинка ( $p-dQ_{III-IV}$ )

Состав	Содержание фракций (мм), %							К-нт агрегированности	
	0,5-0,25	0,25-0,1	0,1-0,05	0,05-0,01	0,01-0,005	0,005-0,001	< 0,001	< 0,005 мкм	< 0,001 мкм
Гранулометрический	2,9	3,2	12,8	36,7	15,4	9,6	19,4	5,5	6,3
Микроагрегатный	3,4	4,4	16,7	48,3	21,9	2,2	3,1		

\* По ГОСТ 25100-2011 – суглинок тяжелый пылеватый.

**Суглинок пролювиально-делювиальный верхнеплейстоцен-голоценового возраста ( $p-dQ_{III-IV}$ ).** Образец отобран на территории 21 микрорайона г.Магас (республика Ингушетия), из разреза делювиально-пролювиальных отложений, перекрывающих образования II надпойменной террасы правого борта долины р.Сунжа, протекающей на северном склоне

Большого Кавказского хребта. Глубина отбора образца 3,7-3,9 м. Результаты определения гранулометрического и микроагрегатного анализов приведены в таблице 14. Как и для образца эолово-делювиальной супеси, для исследуемого суглинка характерна высокая агрегированность, обусловленная пылеватым составом и высоким содержанием типоморфных минералов.

Плотность грунта в естественном сложении -  $1,90 \text{ г/см}^3$ , плотность частиц грунта -  $2,72 \text{ г/см}^3$ , коэффициент пористости 0,76, естественная влажность - 23,0 %, гигроскопическая влажность - 2,6 %; предел пластичности - 18 %, число пластичности - 13 %, по классификации ГОСТ 25100-2011 [92] в естественном сложении - суглинок пылеватый, тугопластичный.

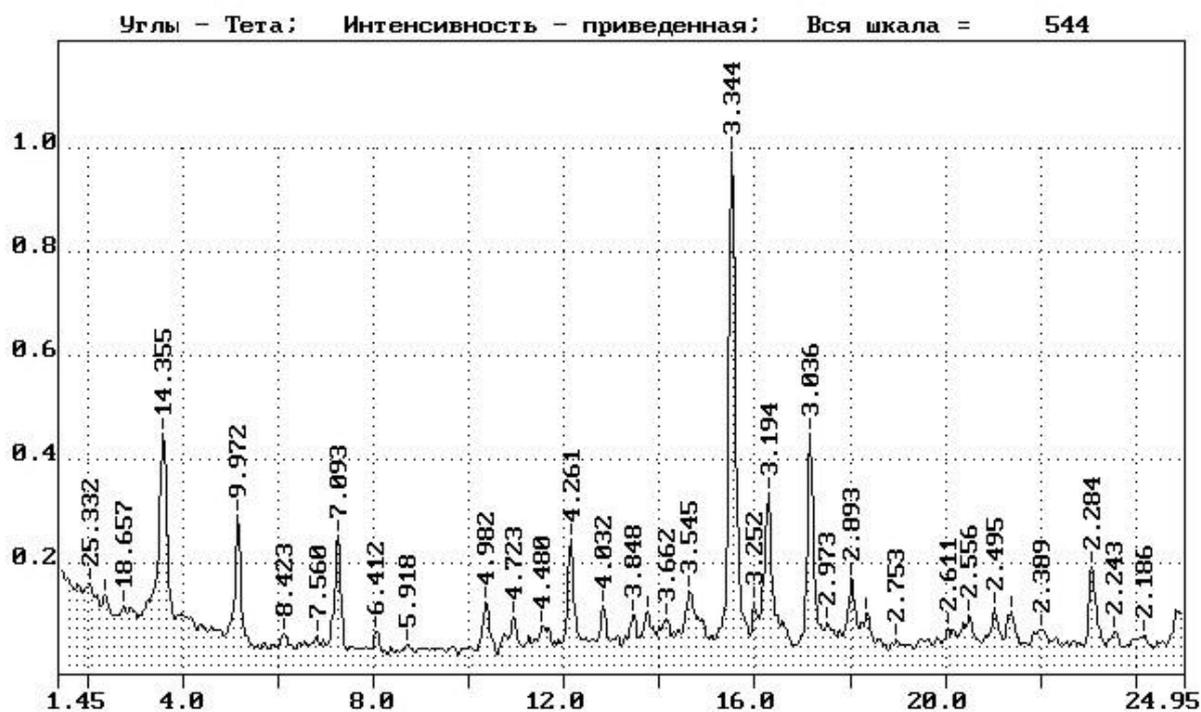


Рис.20. Рентгенограмма образца делювиально-пролювиального суглинка ( $p-dQ_{III-IV}$ )

По содержанию первичных силикатов суглинок можно отнести к полиминеральным образованиям (рис.20): содержание кварца - 37 %, плагиоклазов - 20 %, при незначительной примеси калиевого полевого шпата (4 %) и роговой обманки (2 %). Такой состав - результат выветривания, с одной стороны - магматитов среднего состава, а, с другой стороны - терригенно-карбонатных осадочных пород, преимущественно развитых на склонах Большого Кавказского хребта. В количественном отношении содержание первичных силикатов приблизительно на 10 % больше, чем суммарное содержание пылеватых фракций, следовательно, часть из них присутствует в очень дисперсном виде. Из типоморфных образований в исследованном образце диагностируются доломит - 8 % и гипс - 1 %.

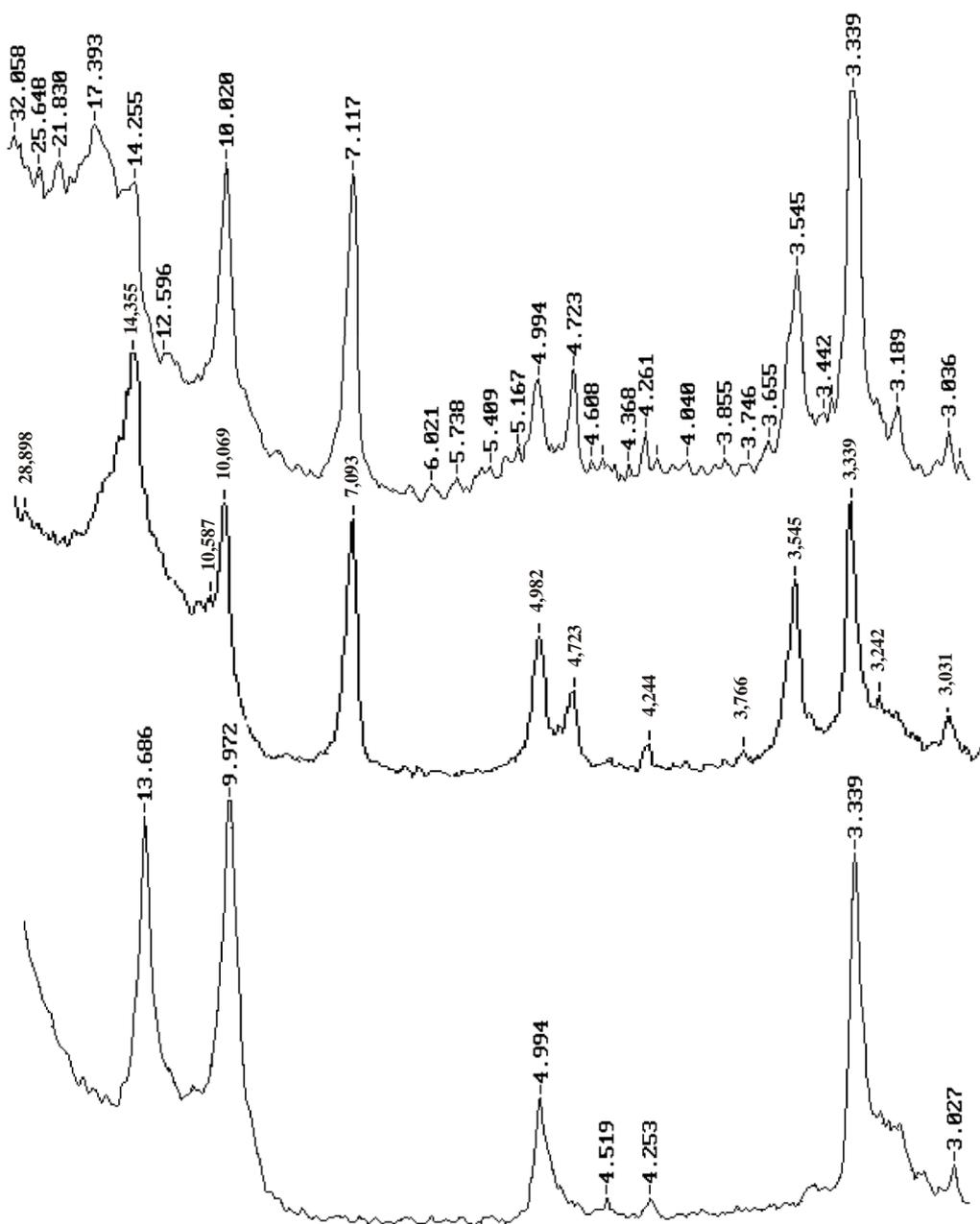


Рис.21. Рентгенограммы глинистой фракции моренного суглинка (*gQшос*). 1 – воздушно-сухой; 2 – после пропитки глицерином; 3 – после прокаливания при 580°C

В составе глинистой фракции (рис.21), достигающей 29 %, диагностированы: гидрослюда (28 %), смешаннослойные неупорядоченные минералы смектит-гидрослюдистого состава – 19 %, хлорит магниальный (24 %) разбухающий (изменение 1-го базального рефлекса при пропитке глицерином и прокаливании), смектит – 29 %.

Содержание карбонатов (алкалометрически) – 11,2 %, а гипса – 0,4 %, что хорошо согласуется с результатами рентгеноструктурного анализа. Содержание органического вещества – 1,29 %. рН водной вытяжки 9,01, содержание сухих солей 0,16 %, ЕКО - 8,9 мг-экв/100 г, содержание подвижного  $Fe_2O_3$  – 0,7 %.

### 2.3. Глинистые грунты дочетвертичного возраста

Для исследования кислотной буферности нами использованы как основные типы глинистых минералов, так и глины полиминерального состава морского и континентального генезиса.

**Глина легкая каолинитового состава (е Р<sub>1-2</sub>)** Аркалыкского месторождения (Кустанайская обл., Казахстан). Элювиальные гиббсит-содержащие глины относятся к древней коре выветривания песчано-глинистых и карбонатных пород среднего и верхнего девона и нижнего карбона, развитых на восточном борту Тургайского прогиба. Залегают на глубине около 100 м.

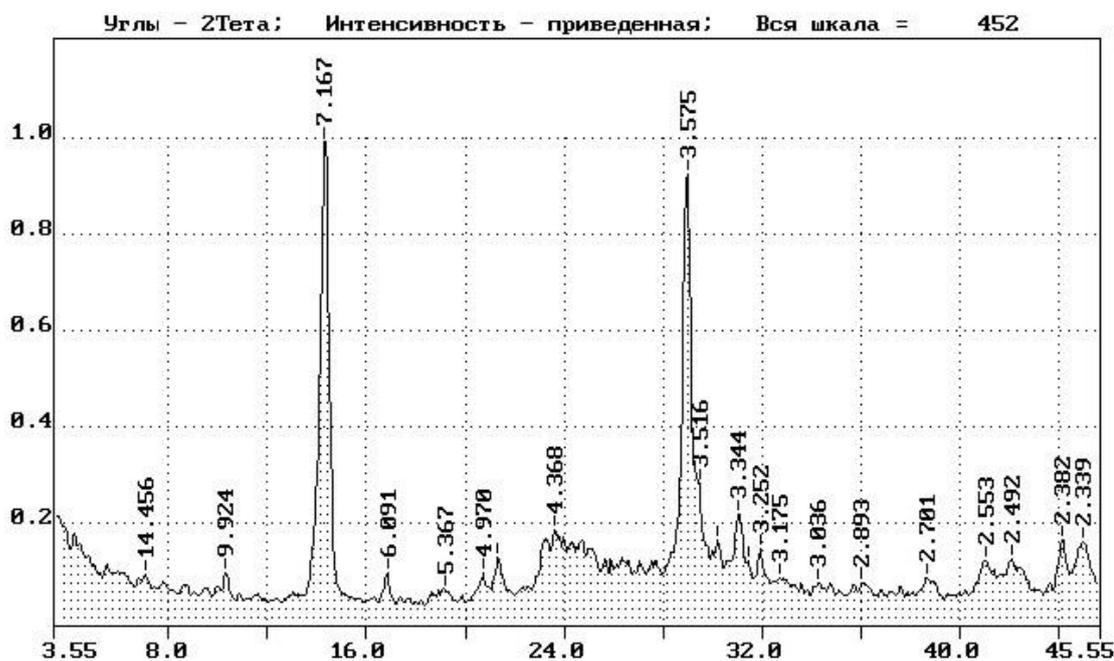


Рис.22. Рентгенограмма гиббсит-содержащей глины каолинитового состава (е Р<sub>1-2</sub>), Аркалыкское месторождение

В минеральном составе образца (рис.22) преобладает каолинит – 80,6 %, в достаточно высокой степени кристалличности. Среднее число элементарных слоев в кристаллитах, оцененное по формуле Шерера, равно 28-32. Иллит и хлорит находятся в виде незначительных примесей – 6,5 % и 2 % соответственно.

Обращает на себя внимание высокое содержание окислов и гидроокислов полуторных элементов: бемита – 1,5 %, гиббсита – 3,2 % и гидрогематита – 1,6 %. Дополнительно диагностированы кварц – 0,8 % и муллит – 5,8 % [139].

Валовой химический состав образца в целом несколько отличается от того, который должен быть в соответствии с минеральным составом (табл.15), хотя содержание оксида кремния завышено приблизительно на 3-4 %, а оксида алюминия – наоборот, занижено соответственно на такую же величину.

Химический состав исследованных образцов глин

№ обр.	Содержание окислов, %										
	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	п.п.п.
1	49,44	1,87	33,08	0,72	-	0,87	0,43	0,64	0,24	0,60	13,76
2	50,18	0,82	34,42	1,45	-	0,36	0,16	0,33	0,21	0,15	12,05
3	56,18	0,19	16,37	2,94	0,05	1,05	4,79	0,03	2,84	-	16,32
4	52,53	0,17	14,82	2,79	-	3,51	4,28	0,03	-	-	22,36

1 – каолинистая глина (е Р<sub>1-2</sub>), м-ние Аркалык; 2 – каолинит (е N<sub>1</sub>), м-ние Положское; 3 – Na-монтмориллонит (киловая глина); 4 – Ca-монтмориллонит (киловая глина).

Термический анализ изученного образца позволил выявить ряд эффектов в диапазоне температур до 1000° С. Как следует из термограмм каолинистой глины Аркалыкского месторождения (рис.23), на кривой ДТА помимо основного эндотермического пика в диапазоне температур 550-680°С, обусловленного дегидроксилизацией каолинита, фиксируется незначительный эндотермический эффект с максимумом при температуре 300°С, характерный для гидрогетита (содержание не превышает 2,6 %), а также постоянная потеря массы в диапазоне от 150 до 500°С, связанная, видимо, с обезвоживанием гиббсита и бемита (суммарное содержание около 4,5 %, что хорошо сочетается с рентгеноструктурным анализом).

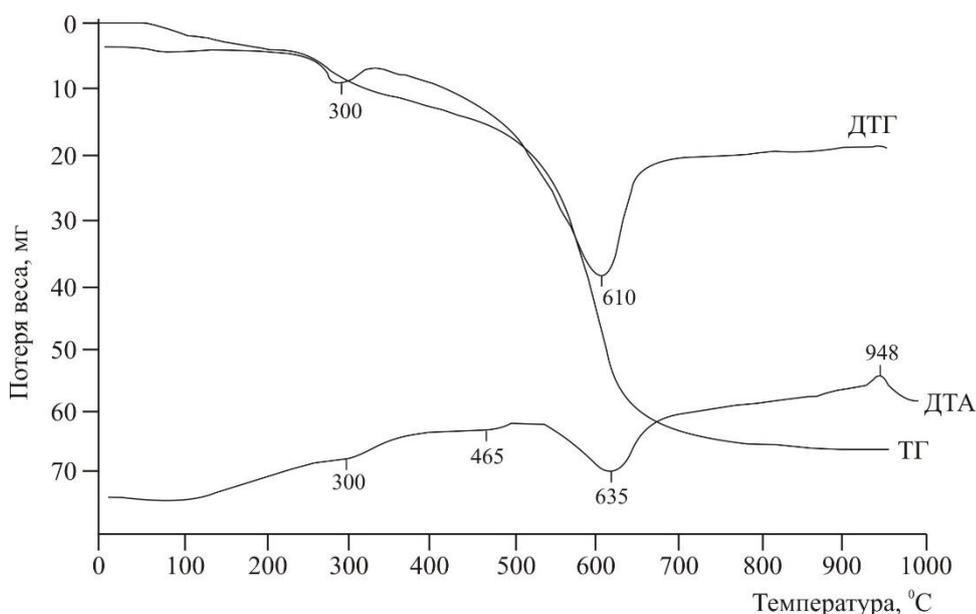


Рис.23. Термограмма образцов каолинистой глины (е Р<sub>1-2</sub>), м-ние Аркалык

Плотность частиц грунта – 2,71 г/см<sup>3</sup>, гигроскопическая влажность - 2,3 %, что представляется достаточно высокой для каолинита, косвенно свидетельствуя о недостаточной степени кристалличности основного минерала [302].

Емкость катионного обмена 6,3 мг-экв/100 г., рН водной вытяжки 5,94, содержание водорастворимых солей не превышает 0,08 %. Предел текучести 59 %, число пластичности 19 %, по классификации ГОСТ 25100-2011 [92] – глина легкая.

**Глина легка каолинитового состава, Украина (е N<sub>1</sub>).** Положское месторождение каолинитовых глин относится к вторичным. Вторичный каолинит (переотложенный) образовался в результате размыва и переотложения в водной среде первичных каолинов коры выветривания кислых магматитов Украинского кристаллического щита. Положское месторождение растянуто полосой в 30 км по обоим берегам р.Конка от с.Конские Раздоры до с.Новокарловка. Месторождение представляет собой пластообразные или линзовидные тела среди песчаных отложений. Химический состав каолинита представлен в таблице 15.

Исследованный образец отличается высокой чистотой. Содержит в своем составе не более 8 % кварца, до 0,5 % гипса и около 0,45 % органического вещества (рис.24, 25). Структурная формула положского каолинита, рассчитанная на основе данных валового химического состава (табл.15), имеет следующий вид:

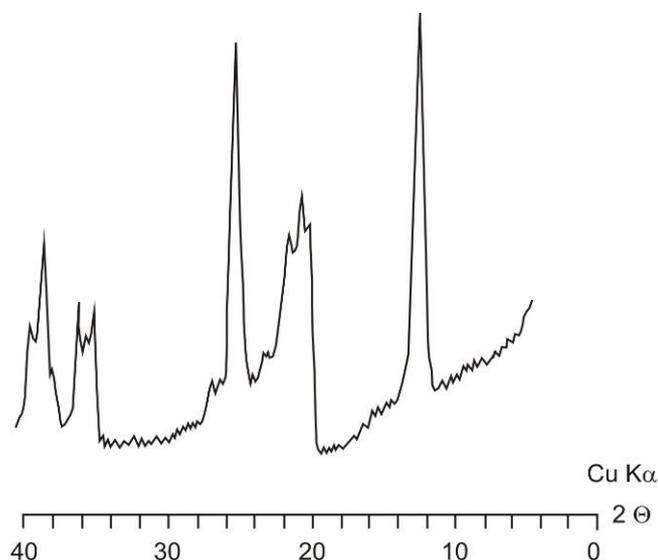
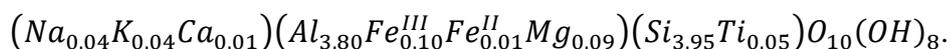


Рис.20. Рентгенограмма каолинита (е N<sub>1</sub>), Положское месторождение

Структурная характеристика, полученная по дифракционным исследованиям (рис.24):  $a = 5,13 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,93 \text{ \AA}$ ,  $c = 7637 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 91,94^\circ$ ,  $\beta = 104,21^\circ$ ,  $\gamma = 89,63^\circ$ ; рефлексy с  $k = 3n$  хорошо разрешены; коэффициент триклинности – 0,9; индекс Хинкли  $C_h = 0,5$ ; среднее число элементарных слоев в кристаллитах, оцененное по формуле Шерера, равно 35-40 [226].

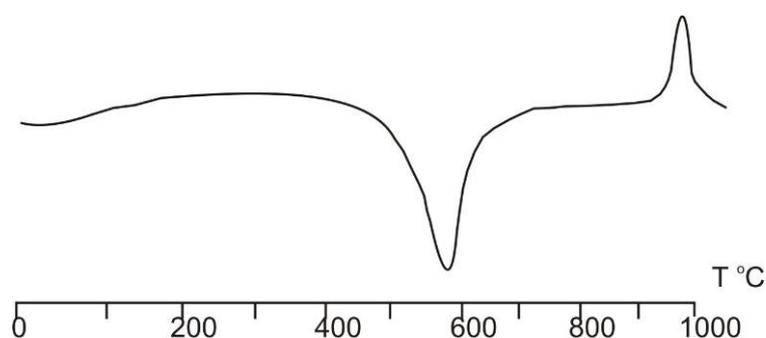


Рис.25. Кривая дифференциально-термического анализа каолинита (е N<sub>1</sub>), Положское месторождение

ДТА-кривая (рис.25) типична таковой для минералов каолинового ряда: имеют место два эндотермических пика, характеризующих удаление гигроскопической воды при  $t < 100$  °С (около 1,5 %) и потерю ОН-групп кристаллической решеткой – (-) 570 °С (13,3 %), а также экзотермический эффект при 970 °С, связанный с фазовыми переходами вещества.

Плотность частиц грунта – 2,69 г/см<sup>3</sup>, гигроскопическая влажность - 1,26 %, емкость катионного обмена 5,1 мг-экв/100 г., рН водной вытяжки 6,14, содержание водорастворимых солей не превышает 0,07 %. Содержание частиц менее 0,01 мм – 88,9 % (табл.16), по классификации Н.А.Качинского – глина тяжелая пылеватая [226]. Для образца характерна высокая агрегированность: значение коэффициента агрегированности для частиц глинистой фракции превышает 20 (табл.16). Предел текучести 55 %, число пластичности 17 %, по классификации ГОСТ 25100-2011 [92] – глина легкая.

Таблица 16

Гранулометрический состав каолинита (е N<sub>1</sub>), м-ние Положское

Состав	Содержание фракций (мм), %							Коэффициент агрегированности	
	0,5-0,25	0,25-0,1	0,1-0,05	0,05-0,01	0,01-0,005	0,005-0,001	< 0,001	< 0,005	< 0,001
Гранулометрический	0,2	1,4	0,6	8,9	13,7	25,5	49,7	11,6	20,7
Микроагрегатный	0,8	2,3	0,8	66,1	23,5	4,1	2,4		

\* По ГОСТ 25100-2011 – глина легкая.

**Глина тяжелая, монтмориллонитового состава (K<sub>2</sub> sn).** Образцы, непосредственно использовавшиеся в экспериментах, приготовлены из так называемых «киловых» глин. «Киловые» глины встречаются в виде отдельных прослоев мощностью от нескольких сантиметров до полутора метров в разрезах сантонских мергелей в долинах рек Бодрак и Кача

(Крым, Бахчисарайский район, Вторая гряда Крымских гор). «Киловые» глины образованы в ходе активного подводного гальмиролиза эффузивов среднего состава непосредственно в местах извержения.

В естественном залегании прослой глины состоят из изометричных агрегатов размером около 0,05 мм и пронизаны многочисленными прожилками карбонатов толщиной не более 0,5-1,5 мм. По классификации Н.А.Качинского относятся к тяжелым глинам – содержание частиц крупнее 0,05 мм не превышает 2 % [48].

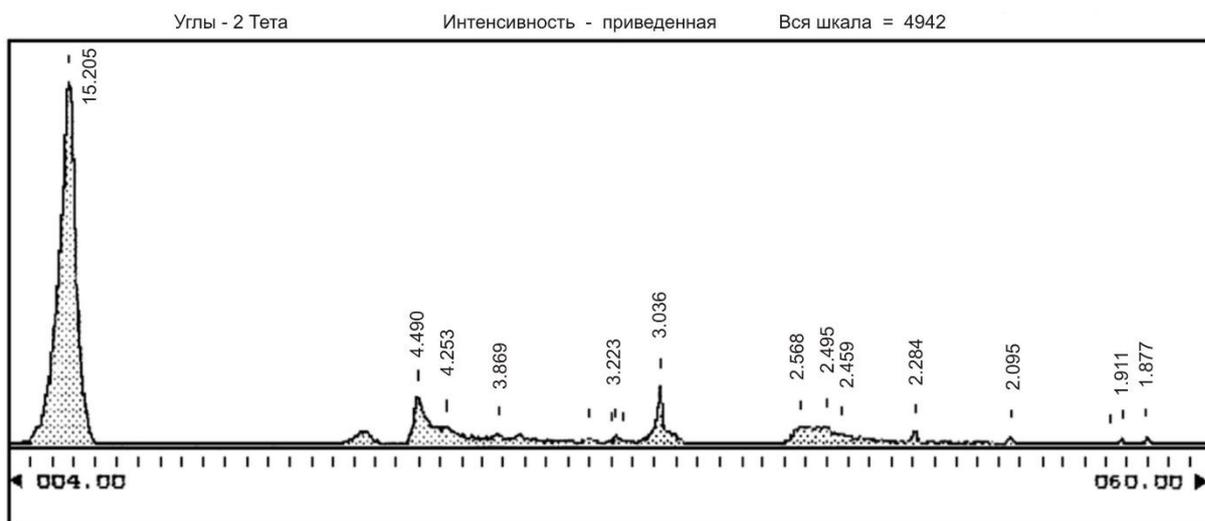


Рис.26. Дифрактограмма природного образца «киловой» глины (K<sub>2</sub> sn)

В минеральный состав природной глины входят: монтмориллонит 95,8 %, андезин 0,7 %, кальцит 3,0 %, кварц 0,4 % (дифрактограмма природного образца «киловой» глины, рис.26). Минеральный состав "киловой" глины свидетельствует о высокой степени вторичной переработки исходного пирокластического материала. Обращает на себя внимание достаточно высокое содержание кальцита, который в данном случае может иметь как аллотигенную (раковины фораминифер), так и аутигенную природу.

Плотность частиц – 2,59 г/см<sup>3</sup>, плотность скелета – 1,15 г/см<sup>3</sup> при пористости 56 %, предел пластичности – 68 %, число пластичности – 33 %, по классификации ГОСТ 25100-2011 [92] – глина тяжелая [48].

Соответствующие монокатионные формы монтмориллонита приготовлены по методу К.К. Гедройца после отмучивания фракции < 5 мкм. В минеральном составе приготовленных образцов содержание монтмориллонита достигает 98,3 % для Са-формы и 98,8 % - для Na-формы. В составе примесей (1,63 % и 1,17 % соответственно) обнаружены кварц, кальцит и незначительная примесь иллита (рис.27). Химические формулы образцов, рассчитанные по валовому силикатному анализу (табл.15) методом И.Д. Борнеман-Старынкевич [35], имеют следующий вид:

$3,0H_2O(Na_{0,39}Ca_{0,05})(Al_{1,33}Fe_{0,14}^{3+}Fe_{0,01}^{2+}Mg_{0,51}Ti_{0,01})Si_4O_{9,95}(OH)_{2,05}$  - для Na-формы,  
 $5,0H_2O(Ca_{0,26})(Al_{1,34}Fe_{0,15}^{3+}Fe_{0,01}^{2+}Mg_{0,49}Ti_{0,01})Si_4O_{10,03}(OH)_{1,97}$  - для Ca-формы,  
 и отвечают высокозарядному Al-монтмориллониту, тип Wyoming [109].

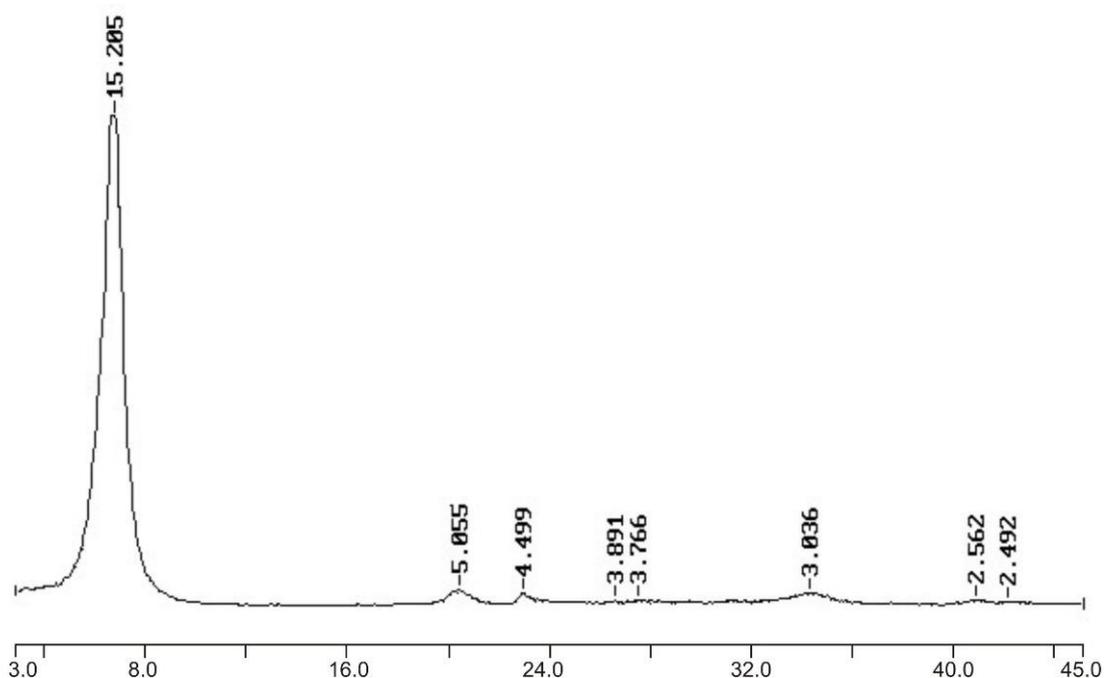


Рис.27. Дифрактограмма ориентированного образца Ca-монтмориллонита, приготовленного из «киловой» глины (K<sub>2</sub> sn)

Слоевой заряд на половину элементарной ячейки Ca-формы составляет 0,52 ф.е., Na-формы – 0,49 ф.е. Точка нулевого солевого эффекта (p.z.s.e.), определенная потенциометрическим титрованием суспензий глины при разной концентрации фонового электролита, для Ca-формы фиксируется при pH 6,8, для Na-формы - при pH 6,5. Емкость катионного обмена, определенная методом И.Н. Антипова-Каратаева в модификации Р.И. Злочевской составляет 127 и 131 мг-экв/100 г для Ca- и Na-формы соответственно; Na-форма содержит 22 мг-экв/100 г обменного Ca<sup>2+</sup>. Площадь удельной поверхности, рассчитанная по адсорбции паров воды по изотерме Г.Л. Арановича [12, 315], составляет 530 и 750 м<sup>2</sup>/г, плотность поверхностного заряда  $1,69 \times 10^{-7}$  и  $1,75 \times 10^{-7}$  мг-экв/см<sup>2</sup>, а гигроскопическая влажность 10 и 19% для Na- и Ca-формы соответственно [294, 464].

**Суглинок тяжелый пылеватый, «синяя глина», лонтоваская свита нижнего кембрия (Є1 In), Ленинградская область.** Синяя глина имеет морской генезис. Она накапливалась в условиях эпиконтинентального моря, в восстановительной среде, о чем свидетельствует наличие пирита [86, с.504], и характеризуется преимущественно кварц-гидролюдистым составом. Отличительной чертой указанных глин является сильное уплотнение, достигнутое в процессе длительного литогенеза.

Гранулометрический состав образца: песчаная фракция – 12,17 %, пылевая фракция – 38,63 %, глинистая фракция – 49,20 %, содержание частиц меньше 0,1 мм – 80,20 %, по классификации Н.А.Качинского – глина тяжелая пылевая. Коэффициент агрегированности по частицам глинистой фракции – 1,2, что, видимо, связано с низким поверхностным зарядом подавляющей части входящих в состав глинистых минералов.

В составе пылевой и мелкопесчаной фракций содержатся: преимущественно кварц – валовое содержание минерала 88 %, калиевый полевой шпат – 10 %, плагиоклаз – 2 % (рис.28).

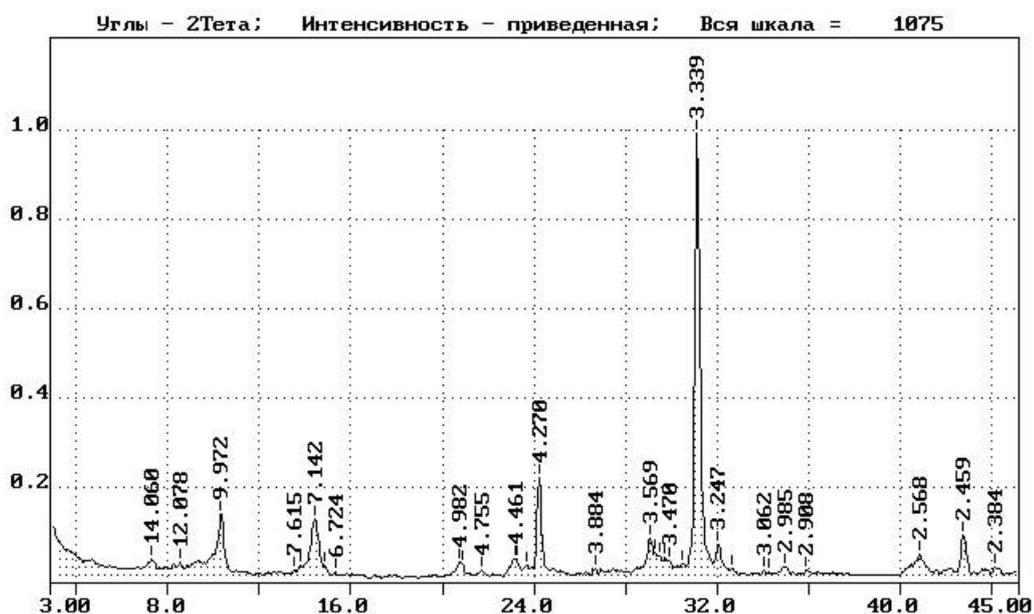


Рис.28. Дифрактограмма образца синей глины (С<sub>1</sub> ln), Ленинградская область

В составе фракции < 0,002 мм уверенно диагностируется гидрослюда, содержание которой составляет 52 %, каолинит – 22 %, смешаннослойный слюда-сметит, неупорядоченный, с произвольным соотношением пакетов – 20 %, а также железистый хлорит – 6 % (рис.29). Гидрослюда диоктаэдрическая, мусковитоподобная, но с большим содержанием октаэдрического железа, диагностируется как 2M<sub>1</sub>. Судя по относительно большим значениям ширины базальных рефлексов, гидрослюда характеризуется высокой дисперсностью или наличием неоднородностей в межслоевых промежутках. Значения M<sub>c</sub>, рассчитанные по формуле Шерера при  $\beta = 1,574 \times 10^{-2}$ , характеризуют среднее число слоев в микроблоках, равное 10-12. Хлорит – тетраэдрический, микроблоки содержат 12-15 слоев [226].

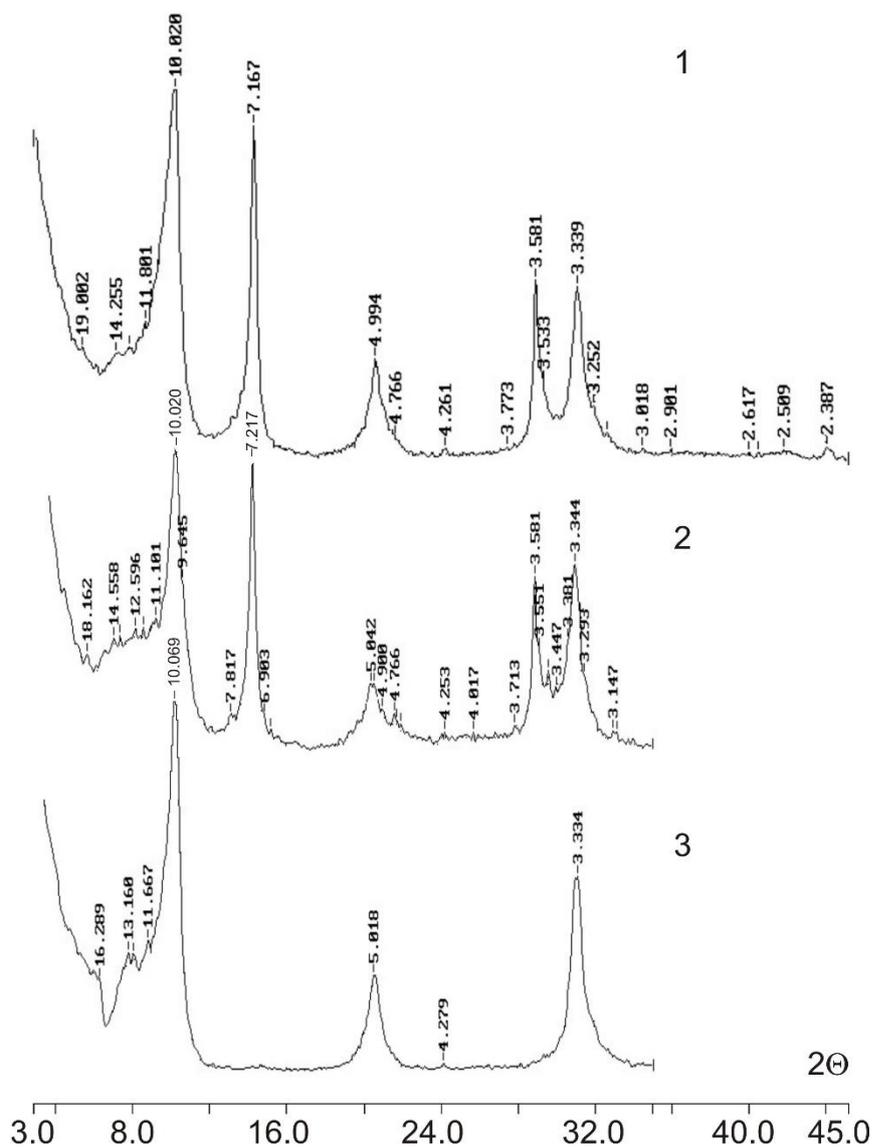


Рис.29. Рентгенограммы глинистой фракции образца синей глины (Є<sub>1</sub> ln). 1 – воздушно-сухой; 2 – после пропитки глицерином; 3 – после прокаливания при 580°C

Плотность частиц – 2,74 г/см<sup>3</sup>, предел пластичности – 27 %, число пластичности – 13 %, по классификации ГОСТ 25100-2011 [92] – суглинок тяжелый пылеватый. Емкость катионного обмена – 12,5 мг-экв/100 г., содержание водорастворимых солей – 0,68 %, рН водной вытяжки – 9,46 [226].

**Суглинок тяжелый пылеватый гидрослюдистого состава (К<sub>1</sub> а1-2).** Образец отобран на южном склоне г.Белая (2-ая гряда Крымских гор, с.Верхоречье, Бахчисарайский район), где глубоководные глины залегают в виде линзовидного тела мощностью до 90 м и выделяются в ранге биасалинской свиты. Согласно существующим представлениям, глины накапливались в открытом морском бассейне на глубине не менее 600 м [87]. Глубина отбора составила 1,2-1,4 м.

Содержание частиц песчаной фракции не превышает 0,6 %, глинистой – составляет 45 % при содержании субколлоидных частиц < 0,4 мкм до 34 %. По классификации Н.А.Качинского образец классифицируется как глина тяжелая. Преобладание глинистых и пылеватых частиц свидетельствует о достаточной удаленности места образования осадка от береговой линии.

Глина достаточно однородная – коэффициент неоднородности лишь незначительно превышает 5 (за счет высокого содержания субколлоидной фракции), очень слабо агрегирована – коэффициент агрегированности по частицам менее 1 мкм составляет 2-4,25, по частицам менее 5 мкм – 1,2-1,6 [48].

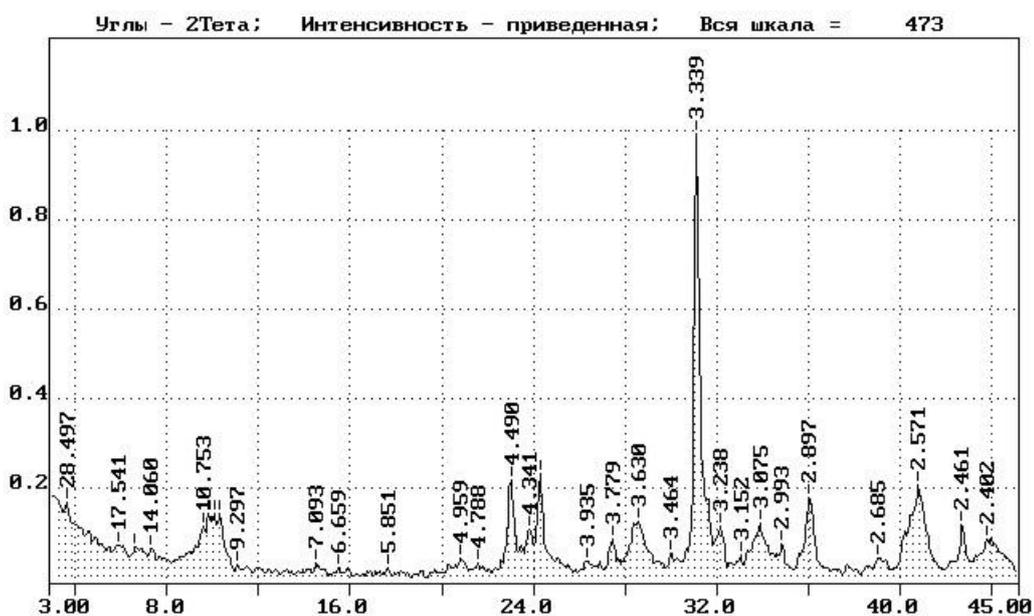


Рис.30. Дифрактограмма образца глины гидрослюдистого состава (K<sub>1</sub> a<sub>1-2</sub>), Крым

В минеральном составе преобладает кварц – 37 %, кроме которого отмечены: доломит (представлен доломитизированными раковинами форамерифер) – 14 %, калиевый полевой шпат – 8 % и ярозит  $KFe^{(III)}_3(SO_4)_2(OH)_6$  – 8 % (рис.30). Содержание глинистых минералов суммарно составляет 33 %, что приблизительно соответствует содержанию субколлоидной фракции.

В составе глинистой фракции преобладает гидрослюда, содержание которой составляет 90 %. Значения  $M_c$ , рассчитанные по формуле Шерера для отражения третьего порядка ( $d_{003} = 3,308$ ) при  $\beta = 1,574 \times 10^{-2}$ , характеризуют среднее число слоев в микроблоках, равное 11, что свидетельствует о высокой дисперсности минерала и хорошо согласуется с данными гранулометрического состава. Кроме этого, в образце содержится смешаннослойный слюда-сметтит, с тенденцией к упорядоченности, с соотношением пакетов слюды и смектита близким к 80:20 – 10 %. В порошкограмме образца диагностируется также до 1 % железистого хлорита (рис.26), который отсутствует в глинистой фракции (рис.31).

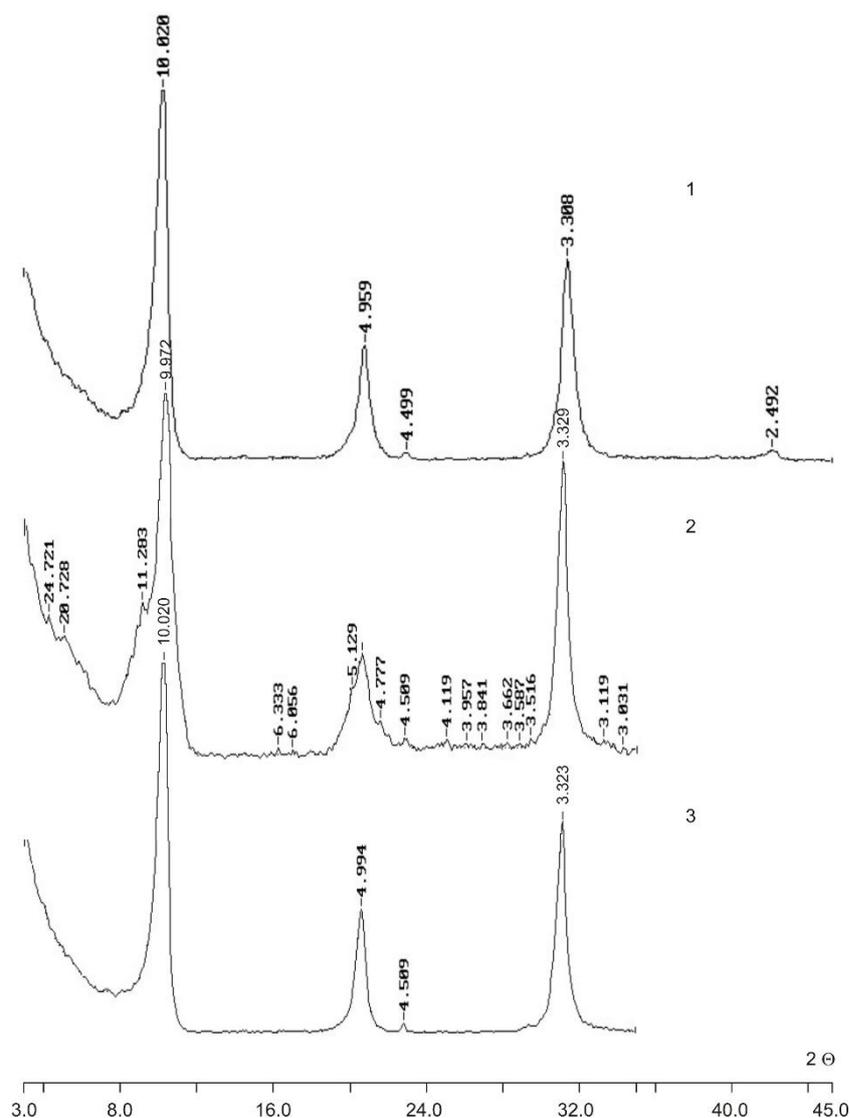


Рис.31. Рентгенограммы глинистой фракции образца глины гидрослюдистого состава ( $K_1 a_{1-2}$ ), Крым. 1 – воздушно-сухой; 2 – после пропитки глицерином; 3 – после прокаливания при  $580^\circ\text{C}$

Плотность частиц –  $2,72 \text{ г/см}^3$ , плотность скелета –  $2,01 \text{ г/см}^3$ , пористость – 26 %, предел пластичности – 26 %, число пластичности – 14 %, по классификации ГОСТ 25100-2011 [92] – суглинок тяжелый пылеватый. Емкость катионного обмена – 13 мг-экв/100 г., содержание водорастворимых солей – 0,05 %, рН водной вытяжки – 9,46 [48].

**Алеврит полиминерального состава (P<sub>2ur</sub>).** Образец отобран в г.Нижний Новгород (ул.Бетанкура) из разреза отложений уржумского яруса среднего отдела пермской системы, с глубины 29,0-29,5 м. Верхнепермские глины подстилают аллювиальные голоценовые пески мощностью до 18,0-20,0 м, слагающие разрез высокой поймы р.Волги, где в свою очередь перекрыты 6-ти метровой толщей намывных песков.

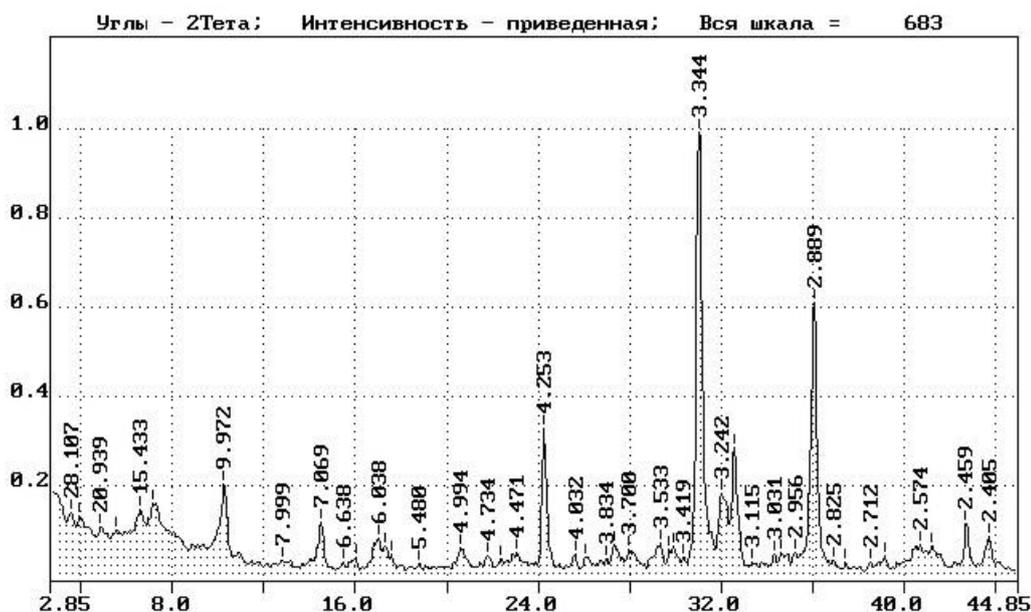


Рис.32. Дифрактограмма образца алевроита ((P<sub>2</sub>иг), г.Нижний Новгород

Минеральный состав образца (рис.32): кварц – 31 %, калиевый полевой шпат – 14 %, плагиоклаз – 10 %, доломит – 25 %, кальцит – 1 % (содержание карбонатов по методу В.Е.Соколовича – 23,3 %). Содержание глинистых минералов достигает – 19 %. В составе глинистой фракции диагностированы: смешаннослойный слюда-сметтит, неупорядоченный, с произвольным соотношением пакетов слюды и смектита – 2 %, смектит с Mg-Ca-обменным комплексом – 7 %, гидрослюда – 7 %, хлорит – 3 %. Количество водорастворимых солей – 0,004 %, емкость катионного обмена – 26,2 мг-экв/100 г, содержание органического вещества – 0,32 %, подвижные соединения полуторных окислов – 1,27 %, pH водной вытяжки – 8,65.

Таблица 17

#### Химический состав исследованных образцов глин

№ обр.	Содержание окислов, %										
	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	п.п.п.
1	55,75	0,53	6,99	2,77	0,04	7,82	6,70	3,04	1,26	-	17,92
2	54,78	0,76	11,67	5,92	0,01	8,43	1,06	1,59	1,87	2,47	19,82
3	3,38	0,06	0,87	0,13	-	2,75	58,52	0,39	0,-	-	35,68

1 – алевроит ((P<sub>2</sub>иг), г.Нижний Новгород; 2 – глина тяжелая (J<sub>3</sub>ох<sub>3</sub>-км<sub>1</sub>), г.Москва; 3 – брусит (Кульдурское месторождение).

Содержание песчаных частиц в образце – 30 % (с преобладанием мелкопесчаной фракции), пылеватых – 60 % (с преобладанием крупной пыли). Содержание глинистых частиц не превышает 10 %. Число пластичности – 10 %, при нижнем пределе пластичности – 22 %.

Химический состав образца (табл.17) характеризуется высокой потерей при прокаливании, что приблизительно соответствует содержанию карбонатов.

Плотность частиц – 2,73 г/см<sup>3</sup>, плотность скелета – 1,74 г/см<sup>3</sup>, природная влажность – 17 %, пористость – 36 %, предел пластичности – 15 %, число пластичности – 13 %, по классификации ГОСТ 25100-2011 [92] – суглинок тяжелый пылеватый.

**Глина тяжелая песчаная полиминеральная (Jзохз-кm<sub>1</sub>)** прибрежно-морского генезиса, отобрана в г.Москве (ул.Шеногина, вл.6), в левом борту долины р.Москвы, из разреза отложений верхнего отдела юрской системы, с глубины 13,0-13,2 м.

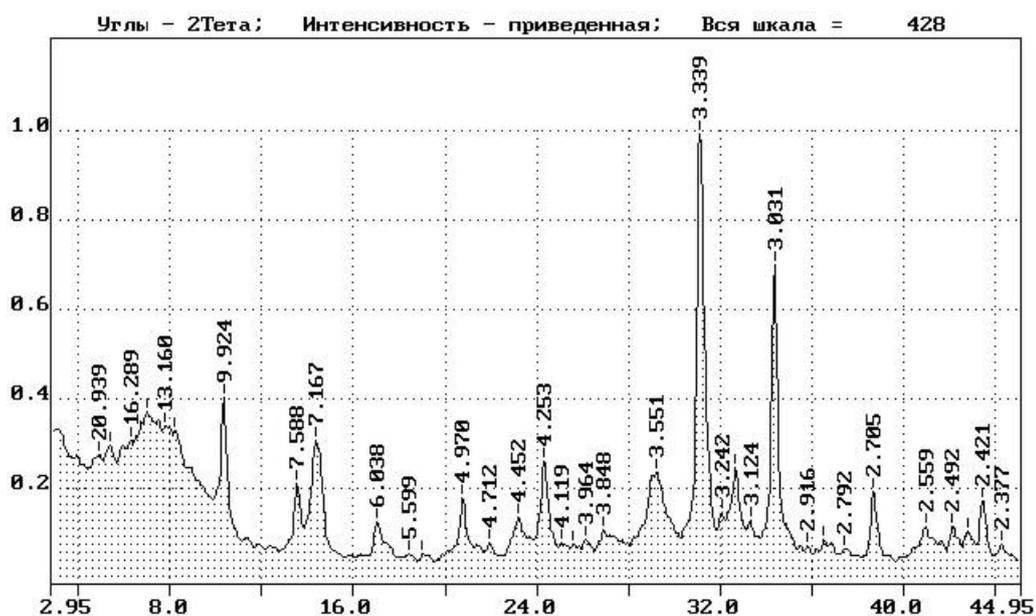


Рис.33. Дифрактограмма образца глины тяжелой (Jзохз-кm<sub>1</sub>), г.Москва

Минеральный состав (рис.33): кварц – 31 %, калиевый полевой шпат – 4 %, плагиоклаз – 8 %, кальцит – 8 % (содержание карбонатов по методу В.Е.Соколовича – 5,5 %), гипс – 5 %, ангидрит – 4 %, пирит – 6 %, глинистые минералы – 34 %. Среди глинистых минералов диагностированы: смешанослойный слюда-сметтит, неупорядоченный, с произвольным соотношением пакетов слюды и смектита – 2 %, смектит с Ca-Na-обменным комплексом – 9 %, гидрослюда – 6 %, хлорит – 8 %, каолинит – 9 %. Количество водорастворимых солей – 0,005 %, рН водной вытяжки – 7,54, емкость катионного обмена – 16,1 мг-экв/100 г, содержание органического вещества – 3,6 %, подвижные соединения полуторных окислов – 2,2 %, карбонаты – 5,5.

Содержание песчаных частиц – 53 % (преобладает пылеватый песок), пылеватых – 31 % (с преобладанием крупной пыли), глинистых – 16 %, число пластичности – 27 %, при нижнем пределе пластичности – 36 %, по классификации ГОСТ 25100-2011 [92] – глина тяжелая песчаная.

Химический состав образца (табл.17) характерен для загипсованного грунта (содержание сернистого газа – 2,47 %).

Плотность частиц – 2,70 г/см<sup>3</sup>, плотность скелета – 1,64 г/см<sup>3</sup>, природная влажность – 18 %, пористость – 39 %.

**Брусит (PZ), Кульдурское м-ние.** Месторождение находится в Хабаровском крае в 14 км к северу от ж/д станции Известковая. Участок месторождения, приуроченный к докембрийскому ядру Хинган-Буреинского антиклинория, сложен осадочно-метаморфическими образованиями игинчинской и мурандавской свит позднепротерозойского возраста, смятыми в опрокинутую складку и прорванными небольшим (500×200 м) палеозойским интрузивом гранитоидов. Бруситовая минерализация приурочена к экзоконтакту гранитоидного интрузива, преимущественно сложенного плагиогранитами и гранодиоритами, с магнезиальными карбонатными породами мурандавской свиты, в зоне экзоконтакта преобразованными в доломитовые мраморы, магнезиальные скарны, кальцифиры и брусититы [115].

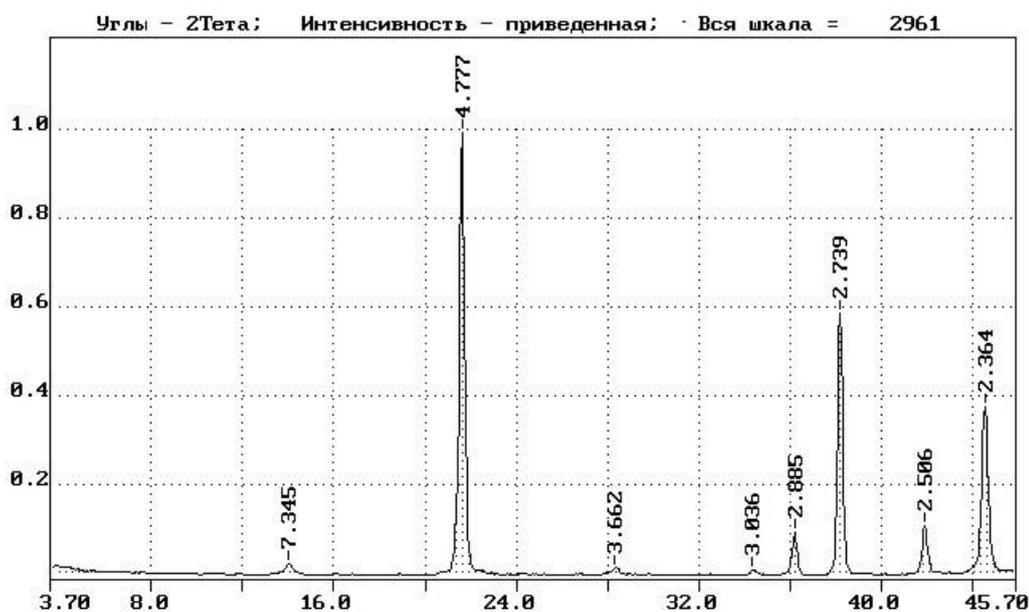


Рис.34. Дифрактограмма образца брусита (PZ), Кульдурское м-ние

Исследованный образец содержит в своем составе: брусит – 61 %, магнезит – 28 %, кальцит – 3 %, доломит – 4 %, лизардит – 4 % (рис.34). Валовой химический состав исходных образцов соответствует их минеральному составу (табл.17).

Для образца из Кульдурского м-ния (рис.35) на кривой ДТА фиксируются эндотермические пики с максимумами при 459, 650 и 820 °С, обусловленные присутствием в

составе брусита, магнезита и доломита соответственно. Потеря веса составляет 38,5 %, что хорошо коррелирует с результатами валового химического состава [139].

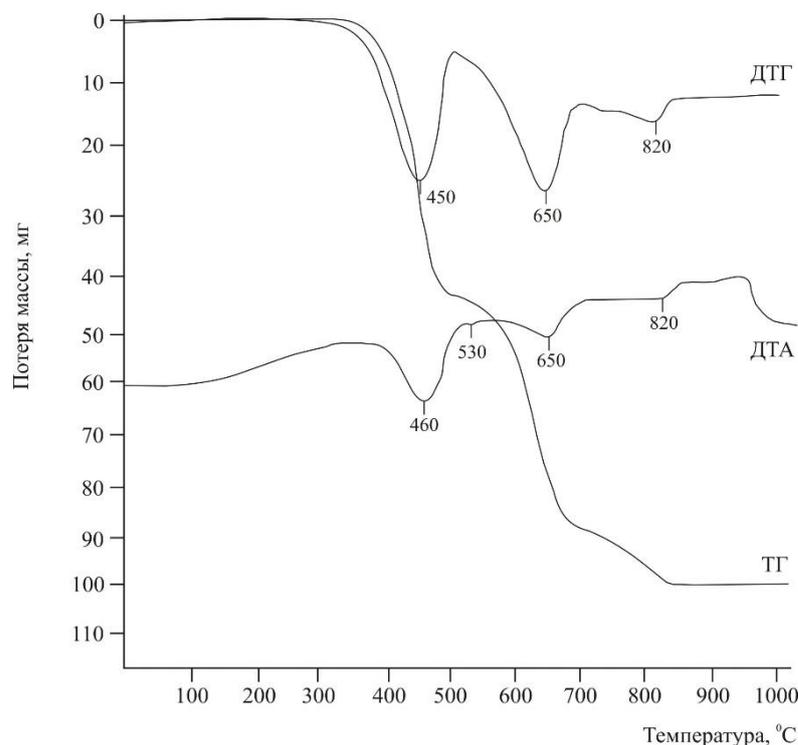


Рис.35. Результаты термического анализа образца брусита (PZ), Кульдурское м-ние

По результатам ареометрического анализа брусит отнесен к глине тяжелой. Для образца характерна повышенная гигроскопичность: величина гигроскопической влажности брусита составляет 2 %, максимальная гигроскопичность равна 8 %, а влажность максимально адсорбированная и капиллярно-конденсированная (конечная точка изотермы) равна 12 % [139]. рН водной вытяжки – 10,49.

Плотность частиц, измеренная пикнометрически – 2,44 г/см<sup>3</sup>.

#### 2.4. Выводы к главе 2

Грунты, отобранные для экспериментального определения кислотно-основной буферности, отличаются по возрасту, генезису и химико-минеральному составу. В настоящем исследовании при характеристике образцов основное внимание, в первую очередь, уделялось компонентам, которые оказывают влияние на «быструю буферность», то есть способные реагировать с кислотой в течение интервала времени, сопоставимого с длительностью проведения эксперимента.

Таблица 18

## Химико-минералогическая и гранулометрическая характеристика песчаных грунтов

Грунт	Минеральный состав, %	Содержание частиц по фракциям (мм), %						рН вытяжки т:ж – 1:10	Карбонаты, %	Гипс, %	Органика, %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %
		> 2	2,0-0,5	0,5-0,25	0,25-0,1	0,1-0,05	< 0,05					
Песок средней крупности ( <i>mJ<sub>3v2</sub></i> ), г.Люберцы	кварц - 99,5, КПШ - 0,5	-	-	81	18	1		7,43	0,06	н.о.	0,04	1,13
Песок мелкий ( <i>mK<sub>1a1</sub></i> ), г.Москва	кварц - 96, плагиоклаз - 2, пироксен - 0,5, мусковит - 1, Fe-хлорит - 0,5	-	-	-	89	6	5	6,76	н.о.	н.о.	н.о.	0,1
Песок мелкий ( <i>mQ<sub>1mk</sub></i> ), г.Сочи	кварц - 80, плагиоклаз - 5, КПШ – 6, пироксен - 3,5, мусковит - 1, Fe-хлорит - 0,5	-	-	1	75	19	5	8,62	4,0	н.о.	0,05	0,35
Песок крупный ( <i>aIQ<sub>IV</sub></i> ), г.Москва	кварц - 91, КПШ-9	21	49	21	9	-	-	7,12	0,05	следы	0,03	0,94
Песок пылеватый ( <i>fglQ<sub>1ms</sub><sup>2</sup></i> ), д.Апаринки	кварц - 67, КПШ – 9, плагиоклаз - 18, мусковит - 1, Fe-хлорит - 0,5	-	-	10	3	55	32	6,21	н.о.	4,0	0,01	0,23

Таблица 19

Химико-минералогическая и гранулометрическая характеристика глинистых грунтов четвертичного возраста

Грунт	Минеральный состав, %	Глинистые минералы во фракции < 0,001 мм, %	Содержание частиц, %			рН вытяжки т:ж - 1:10	ЕКО, мг-экв/100г	Карбонаты, %	Гипс, %	Органика, %	Подвижные Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %
			песок	пыль	глина						
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Суглинок легкий пылеватый ( <i>la<sub>3</sub>Q<sub>III</sub></i> ), г.Абакан	кварц – 47,9, микроклин - 15,8, плагиоклаз - 5,7, карбонаты - 6,9, пироксен - 4,8, слюда-3,5, глинистые-15,5	гидрослюда - 53, каолинит - 8, Fe-хлорит - 30, см.-слойные - 9	22	64,6	13,4	8,20	14	3,2	0,39	0,7	3,25
Суглинок легкий пылеватый ( <i>la<sub>3</sub>Q<sub>III</sub><sup>2-3</sup></i> ), г.Нижевартовск	кварц – 69,0, микроклин - 5,0, плагиоклаз - 9,0, пироксен - 1,5, глинистые-15,5	гидрослюда - 48, каолинит - 7, смектит – 10, Fe-хлорит - 9, см.-слойные – 25	8	69	27	7,90	19,8	0,64	0,5	1,18	2,4
Суглинок легкий песчанистый ( <i>gQ<sub>IIIms</sub></i> ), г.Москва	кварц – 83, микроклин - 4, плагиоклаз - 5, кальцит - 1 амфиболы - 1, глинистые – 7	гидрослюда - 70, каолинит - 17, смектит - 2, Fe-хлорит - 6, см.-слойные - 5	56,6	36,4	7	7,14	5,8	2,6	0,2	0,8	2,4

Продолжение таблицы 19

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Суглинок тяжелый пылеватый ( <i>gQшos</i> ), г.С.- Петербург	кварц – 52, плагиоклаз - 3, глинистые - 7	гидрослюда - 53, каолинит - 8, см.-слоиные - 39	7,3	52,4	37,3	5,48	4,2	0,9	н.о.	0,74	0,2
Супесь пылеватая ( <i>edQш-ш</i> ), г.Буденновск	кварц – 50, микроклин - 1, плагиоклаз - 19, карбонаты - 8, гетит - 3, гипс - 4,5, глинистые - 15,5	Гидрослюда-77, каолинит + хлорит - 20, см.-слоиные-3	37,1	37,6	15,5	7,93	8,3	7,8	4,35	0,12	0,8
Суглинок тяжелый пылеватый ( <i>p-dQш-IV</i> ), г.Магас	кварц – 37, микроклин - 4, плагиоклаз - 20, пироксен – 2, карбонаты - 8, гипс – 1, глинистые - 28	гидрослюда - 28, смектит - 29, Mg-хлорит - 24, см.-слоиные - 19	18,9	61,7	19,4	9,01	8,9	11,2	0,4	1,29	0,7

Классификационные названия здесь и далее даны по ГОСТ 25100-2011.

Таблица 20

Химико-минералогическая и гранулометрическая характеристика глинистых грунтов дочетвертичного возраста

Грунт	Минеральный состав*, %	Глинистые минералы во фракции < 0,001 мм, %	Содержание частиц, %			рН вытяжки т:ж - 1:10	ЕКО, мг-экв/100г	Карбонаты, %	Гипс, %	Органика, %	Подвижные Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %
			песок	пыль	глина						
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Глина легкая каолинового состава ( <b>e P<sub>1-2</sub></b> ), Аркалыкское м-ние	каолинит - 80,6, иллит - 6,5, хлорит - 2, муллит-5,8, бемит + гиббсит - 4,7, гематит - 1,6, кварц - 0,8	каолинит - 100				5,94	6,3	-	-	-	6,3
Глина легкая каолинового состава ( <b>e N<sub>1</sub></b> ), Положское м-ние	каолинит-91,5, кварц-8, гипс-0,5	каолинит - 100	2,2	48,1	49,7	6,14	5,1	-	0,5	0,45	н.о.
Глина тяжелая монтмориллонитового состава ( <b>K<sub>2 sn</sub></b> ), Крым	монтмориллонит - 95,8, андезин - 0,7, кварц - 0,4, кальцит - 3	монтмориллонит - 100	-	2	98	6,5 - 6,8**	131	3,0	н.о.	н.о.	н.о.
Суглинок тяжелый пылеватый кварц-гидрослюдистого состава ( <b>Є<sub>1 In</sub></b> ), г.С.-Петербург	кварц - 44, КПШ - 5, плагиоклаз - 1, глинистые - 50	гидрослюда - 52, каолинит - 22, Fe хлорит - 6, см.-слоиные - 20	12,2	38,6	49,2	9,46	12,5	2,6	1,0	0,43	н.о.

Продолжение таблицы 20

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Глина легкая кварц-гидроslюдистая ( <b>K1 a1-2</b> ), Крым	кварц – 37, микроклин-8, доломит-14 ярозит-8, глинистые-33.	гидроslюда - 90, Fe-хлорит – 1, см.-слоиные - 10	0,6	54,4	45	9,46	13	14	н.о.	н.о.	н.о.
Глина тяжелая ( <b>J3oxз-кm1</b> ), г.Москва	кварц – 31, микроклин-4, плагиоклаз-8, кальцит- 8, гипс-5, ангидрит-4, пирит-6, глинистые-34.	Гидроslюда-18, смектит-26, каолинит-26, Fe хлорит-24, см.-слоиные-6	53	31	16	7,54	16,1	5,5	7,2	3,6	2,2
Суглинок тяжелый полиминеральный ( <b>P2ur</b> ), г.Нижний Новгород	кварц – 31, микроклин-14, плагиоклаз-10, карбонаты-26, глинистые-19.	гидроslюда - 40, смектит - 10, Fe хлорит-40, см.-слоиные - 10	30	60	10	8,65	26,3	26,2	н.о.	0,32	1,21
Брусит ( <b>PZ</b> ), Кульдурское м-ние	брусит-61, магнезит-28, кальцит-3, доломит-4, лизардит-4.						н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.

\* - минеральный состав приведен по данным рентгеноструктурного анализа.

\*\* - pH водной вытяжки для Na- и Ca-форм монтмориллонита.

Песчаные грунты, отобранные для исследования, представлены морскими фациями и основными генетическими типами флювиальных континентальных отложений, аллювиальными и флювиогляциальными, и охватывают возрастной диапазон от верхней юры до голоцена (табл.18).

По гранулометрическому составу пески варьируют от пылеватого (песок  $fglQ_{Ims}^2$ , д.Апаринки) до крупного (песок  $alQ_{IV}$ , г.Москва).

Наибольшее содержание карбонатов присуще верхнеплейстоценовому песку ( $mQ_{IIIkr}$ , г.Сочи) – до 4,0 %, что больше всего отражается на значении рН водной вытяжки - 8,62. Даже очень маленькое содержание карбонатов – 0,05-0,06 % - выражается в щелочной реакции водной вытяжки (мелкий песок ( $mJ_{3v2}$ ) и крупный песок ( $alQ_{IV}$ )), тогда как их отсутствие характерно для песков с кислой реакцией водной вытяжки (мелкий песок ( $mK_{Ia1}$ ) и песок пылеватый ( $fglQ_{Ims}^2$ )). Содержание подвижных соединений железа изменяется для исследованных разностей также в широких пределах от 0,1 до 1,13 %, причем наименьшее их количество опять-таки обнаружено в песках с кислой реакцией водной вытяжки.

Глинистые грунты четвертичного возраста (табл.19) отобраны в различных климатических зонах, характеризующихся разными условиями увлажнения, что определяет тип гипергенного преобразования грунтов, а по числу пластичности варьируют от супеси (супесь ( $edQ_{II-III}$ ), г.Буденновск) до тяжелого суглинка (суглинок ( $p-dQ_{III-IV}$ ), г.Магас). Все грунты характеризуются полиминеральным составом с преобладанием в составе крупных фракций кварца (37-83 %), плагиоклазов (3-20 %) и калиевых полевых шпатов (0-16 %), а в глинистой фракции (7-28 %) – гидрослюды (28-77) и хлорита (6-30 %). В меньших количествах среди глинистых отмечены каолинит (7-17 %), смектит (2-29 %) и смешанно-слоистые неупорядоченные монтмориллонит-гидрослюдистого состава (3-39 %).

Все глинистые грунты четвертичного возраста имеют щелочную реакцию водной вытяжки, за исключением суглинка ( $gQ_{IIIos}$ ) (г.Санкт-Петербург) – 5,48, для которого также характерны весьма значимые величины обменной (до четверти состава обменного комплекса) и гидролитической кислотности. Значения емкости катионного обмена изменяются от 4,2 мг-экв/100 г грунта у суглинка ( $gQ_{IIIos}$ ) (г.Санкт-Петербург) до 19,8 мг-экв/100 г грунта у суглинка ( $la_3Q_{III}^{2-3}$ ) (г.Нижневартковск). Содержание карбонатов изменяется от 0,64-0,9 % у суглинков, отобранных в зоне избыточного увлажнения, до 7-8-11,2 % - у суглинков из районов недостаточной увлажненности. Содержание органического вещества составляет 0,12-1,29 %, гипса – 0,2-4,3 %, подвижных соединений железа – 0,2-3,25 %, и выраженных закономерностей не имеет.

Глинистые грунты дочетвертичного возраста представляют практически все фациальные обстановки осадконакопления. Глина легкая (е  $\text{P}_{1-2}$ ) из Аркалыкского месторождения

представляет собой типичную кору выветривания континентального типа, глина легкая (e N<sub>1</sub>) из Положского месторождения – элювиальные образования континентального типа, вторично переотложенные, глина тяжелая (K<sub>2</sub> sn) – продукт подводного выветривания на значительной глубине. Морской тип осадконакопления представлен также тремя образцами: глина тяжелая (J<sub>3ox3-km<sub>1</sub></sub>), суглинок тяжелый (C<sub>1</sub> ln) и глина легкая (K<sub>1</sub> a<sub>1-2</sub>), они отражают постепенное углубление бассейна от лагунных условий к глубоководному бассейну. Наконец, суглинок тяжелый полиминеральный (P<sub>2иг</sub>) представляет собой типичную молассу, а брусит (PZ) из Кульдурского месторождения – скарновое образование из зоны контактного метаморфизма.

Генетические особенности образцов оказывают основное влияние на их минеральный состав (табл.20): элювиальные грунты оказываются практически мономинеральными, с наименьшим содержанием аутигенных включений и органического вещества, и характеризуются кислой водной вытяжкой (исключение - глина тяжелая (K<sub>2</sub> sn) в природном залегании, поскольку находится в известково-мергелистом разрезе). Для остальных образцов характерен полиминеральный состав как крупнодисперсных фракций, так и глинистой, а также высокое содержание типоморфных минералов.

Таким образом, образцы, отобранные для анализа, характеризуют широкий генетический спектр природных образований, что позволяет получить обоснованный экспериментальный результат, который позволит достичь поставленной в исследовании цели.

### ГЛАВА 3. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

#### 3.1. Методы изучения состава и свойств образцов грунтов природного и искусственного сложения.

Валовой химический состав исследованных образцов грунтов определялся либо по общепринятой методике [13, 58, 280] в химической лаборатории геологического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова, либо анализировался нами рентгенофлюоресцентным методом [146], на приборе «СПЕКТРОСКАН МАХ-GV» производства НПО «СПЕКТРОН» г.Санкт-Петербург. Тарировка прибора выполнена по 4-м сериям стандартных образцов, изготовленных Уральским научно-исследовательским институтом метрологии:

- ГСО 2504-83:2506-83 – комплект стандартов почвы серозема карбонатного,
- ГСО 2507-83:2509-83 – комплект стандартов почвы чернозема типичного,
- ГСО 2501-83:2503-83 – комплект стандартов почвы красноземной,
- ГСО 2498-83:2500-83 – комплект стандартов почвы дерновоподзолистой.

Минеральный состав образцов изучался с помощью рентгеноструктурного и термического анализов на геологическом факультете МГУ им. М.В.Ломоносова.

Рентгеноструктурные исследования проведены на приборе ДРОН-3 ( $K_{\alpha}$  Cu – излучение, Ni - фильтр). Порошкограммы исследованы при скорости 1 град/мин в интервале углов  $2\Theta$  от  $2^{\circ}$  до  $60^{\circ}$ . Ориентированные препараты готовились из суспензий частиц меньше 0,001-0,002 мм на стеклянной подложке при толщине сухой пленки не менее 0,15 мм. Насыщенные препараты готовились обработкой образцов этиленгликолем, прокаливание проводилось при температуре  $600^{\circ}\text{C}$ . Ориентированные препараты исследованы при скорости 1 град/мин в интервале углов  $2\Theta$  от  $3^{\circ}$  до  $45^{\circ}$ . Исследования были выполнены на кафедре инженерной и экологической геологии В.Г.Шлыковым и на кафедре литологии и морской геологии В.Л.Косоруковым.

Термический анализ исследованных образцов выполнен на приборе «Дериваторграф» (Венгрия) на кафедре инженерной и экологической геологии М.В.Коптевой-Дворниковой. Предел чувствительности весов – 200 мг, чувствительность гальванометра ДТА – 1/15, гальванометра ДТГ – 1/10.

Изучение емкости катионного обмена проводилось гипсовым методом И.Н.Антипова-Каратаева и К.К.Гедройца [283] в модификации Р.И.Злочевской - предварительное насыщение обменного комплекса грунта катионами натрия из 1 н раствора NaCl с последующим вытеснением его кальцием из насыщенного раствора безводного CaSO<sub>4</sub> [119].

Микроагрегатный и гранулометрический составы исследованных образцов глинистых грунтов характеризовались по методике Н.А.Качинского – метод пипетки [127] – путем предварительного замачивания навески грунта в воде в течение суток – при микроагрегатном анализе и растиранием образца с 4 %-ным раствором пиррофосфата натрия по методике П.Ф.Мельникова – при гранулометрическом. Гранулометрический состав песчаных грунтов определялся ситовым методом с промывкой – согласно ГОСТ 12536-2014 [146].

Величина рН водной вытяжки (соотношение «грунт – вода» 1:5) образцов определялась на потенциометре рН-150М, электрод сравнения – ЭВЛ-1М4, измерительный электрод – ЭСЛ-45-11, крутизна электродной функции – 58,14. Содержание водорастворимых солей и состав водной вытяжки определялись по общепринятой методике [13, 280], содержание карбонатов – по методу В.Е.Соколовича [206], содержание гипса – рассчитано по результатам рентгеноструктурного и термогравиметрического анализов, либо определялось по анализу солянокислой вытяжки [13, 280], общее содержание органического вещества – умножением содержания органического углерода, определенного мокрым сжиганием по методу И.Н.Тюрина [13, 280] на 1,724 (коэффициент Э.Вольфа), содержание подвижных соединений железа - по анализу солянокислой вытяжки, подвижных соединений алюминия – по анализу щелочной вытяжки [13, 283].

Определение водно-физических свойств и показателей пластичности проводилось согласно ГОСТ 5180-84 [146].

Названия песчаных грунтов даны в соответствии с классификациями ГОСТ 25100-2011 и Е.М.Сергеева [99], название глинистых грунтов – по ГОСТ 25100-2011 [92].

### **3.2. Методика экспериментального исследования кислотно-основных свойств грунтов.**

Для определения кислотно-основной буферности (КОБ) исследованных грунтов использовался метод непрерывного потенциометрического титрования, при котором, как указывалось ранее, регистрируется зависимость рН анализируемой грунтовой суспензии от количества добавляемого к ней кислоты.

Суспензии исследованных грунтов готовились в химических стаканах объемом 100 мл в соотношении «грунт – вода» 1:10 (для песков) или 1:50 (для глинистых грунтов). В качестве дисперсионной среды использовались дистиллированная вода (для песков и цементного клинкера), 0,01 н раствор  $\text{NaNO}_3$  (для глинистых грунтов) и соляной кислоты с концентрацией 0,01 н  $\text{HCl}$  (для Са- Na-замещенных форм килевой глины). В последнем случае время старения

суспензии не превышало 30 минут. При исследовании КОБ цементного клинкера время старения суспензии составило 1 сутки, необходимые для начала реакции гидратации на большей части клинкерных минералов. Концентрация фоновго электролита -  $\text{NaNO}_3$  – подбиралась таким образом, чтобы ионная сила исходной суспензии не отличалась от таковой в конечной точке титрования более чем в 2 раза.

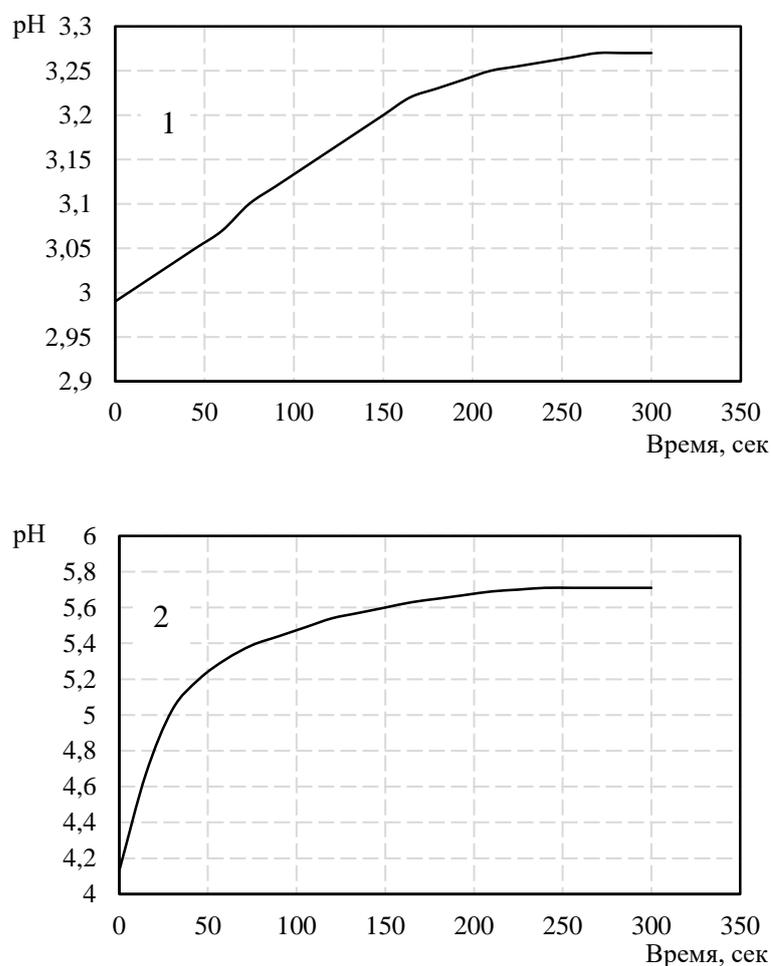


Рис.36. Изменение pH во времени после добавления 0,5 мл HCl с концентрацией 0,07 мг-экв/мл к 50 мл 2 %-ной суспензии суглинка  $p-dQ_{III-IV}$  (г.Магас). 1 – соответствует алюминиевой и железистой буферным зонам; 2 – соответствует карбонатной буферной зоне (табл.1)

Химический стакан помещался на магнитную мешалку, а добавление титранта производилось порциями по 0,1 мл через 5 мин. из бюретки объемом 50 мл при непрерывном перемешивании. Время выдерживания суспензии после добавления каждой порции титранта было установлено экспериментально. Как видно из полученных данных (рис.36), выбранное время взаимодействия порции титранта с суспензией грунта достаточно для установления локального равновесия.

Скорость перемешивания подбиралась таким образом, чтобы не допустить видимого оседания частиц грунта на дно химического стакана. Титрование проводилось растворами NaOH (концентрация 0,04-0,08 н.) и HCl (концентрация 0,07-0,10 н.).

Регистрация значения pH производилась на потенциометре pH-150M, электрод сравнения – ЭВЛ-1М4, измерительный электрод – ЭСЛ-45-11. Тарировка электродной системы производилась по набору фиксаналов завода «РИАП» (г.Киев) согласно ГОСТ 8.135-2004. «Стандартные титры для приготовления буферных растворов – рабочих эталонов pH 2-го и 3-го разрядов». Калибровка прибора проводилась по стандартным растворам в диапазоне значений: pH 1,65 – по стандартному раствору тетраоксалата калия ( $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ ) с концентрацией 0,05 М, pH 9,18 - по стандартному раствору натрия тетраборнокислого ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$ ) с концентрацией 0,01 М, pH 12,41 – по насыщенному раствору гидроксида кальция. Расхождение в показаниях прибора с фиксированными значениями pH стандартных растворов не превышали  $\pm 0,01$  ед. pH. Крутизна электродной функции – 56,48.

Большинство экспериментов по потенциометрическому титрованию выполнено с 2-х кратной, в некоторых случаях (обычно при высоких значениях буферности) – с 3-х кратной повторностью.

По результатам потенциометрического титрования строились кривые потенциометрического титрования в координатах  $pH = f(V_{\text{титранта}})$ , где  $V_{\text{титранта}}$  – объем кислоты или щелочи в мл.

В последующем, для оценки интенсивности кислотной буферности, обусловленной присутствием в составе образцов различных минеральных разностей, строились диаграммы вида [503]:

$$\beta = \frac{dC_i}{dpH \times P_{\text{грунта}}}; [\text{мг} - \text{экв} \cdot \text{мл}^{-1} \cdot \text{pH}^{-1} \cdot \text{г}]$$

где  $C_j$  – компонент или компоненты, для которых определяется буферность;  $C_i$  – обозначает, относительно какого реагента определяется буферность (например,  $C_A$  – кислота,  $C_B$  – основание);  $dC_i$  – число добавленных в систему эквивалентов сильной кислоты ( $C_A$ ) или сильного основания ( $C_B$ );  $dpH$  – изменение pH, которое при этом произошло;  $P_{\text{грунта}}$  – масса грунта, г.

Количество кислоты, добавленной в анализируемую систему для изменения значения pH на 0,1 единицы, рассчитывалось по разности между холостым опытом (титрование дистиллированной воды или чистого фонового электролита –  $\text{NaNO}_3$  с концентрацией 0,01 н) и экспериментом с суспензией грунта (рис.37).

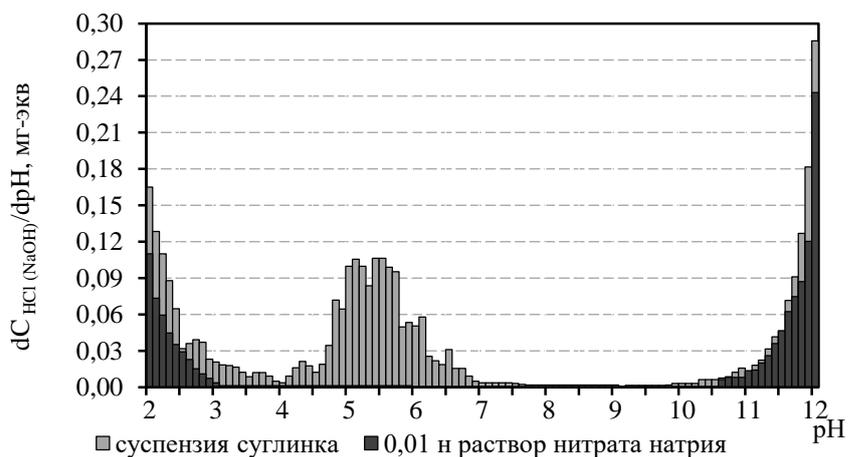


Рис.37. Гистограммы интенсивности кислотно-основной буферности 50 мл 2 %-ной суспензии суглинка  $p-dQ_{III-IV}$  (г.Магас) и 50 мл 0,01 н раствора  $NaNO_3$

Большая часть экспериментов выполнена нами, а также студентами и аспирантами кафедры инженерной и экологической геологии – Фомичевой Е.Н., Бражником И.А., Родькиной И.А., Морозовой Н.С., Шандрой А. - под нашим руководством. Отдельные эксперименты выполнены вед.н.с. кафедры инженерной и экологической геологии Н.А.Ларионовой и н.с. лаборатории «Влияние геологических факторов на физико-химическое закрепление грунтов» геологического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова В.И.Дивисиловой.

### 3.3. Методика изучения поглотительной способности грунтов и грунтовых композитов на основе вяжущих.

Поглотительная способность дисперсных грунтов и грунтовых композитов определялась как в статических условиях, так и в опытах по фильтрации растворов солей некоторых тяжелых переходных металлов. В экспериментах были задействованы соединения кадмия, свинца и цинка, которые относятся ко 2-3 классу опасности.

**Сорбция металлов в статических условиях.** В экспериментах использовались растворы нитрата свинца и хлорида цинка.

Рабочие растворы нитрата свинца, использованные в опытах, приготовлены последовательным разведением стандартных растворов  $Pb(NO_3)_2$  0,0992 н и 0,1943 н концентрации (титр устанавливался комплексонометрически) в  $m \times 10^n$  раз -  $n = 1, 2, 3, 4, 5$ .

Стандартные растворы свинца были приготовлен из двухводного нитрата свинца марки "ч.д.а." - массовая доля основного вещества 99,2 %. Титр стандартного раствора

устанавливался комплексометрически - концентрация титранта 0,1470 н - по хромогену черному в присутствии сегнетовой соли (0,5 г на аликвоту в 20 мл) и хлоридно-аммиачного буфера. Стандартная ошибка установления титра, рассчитанная по формуле [106]:

$$\left(\frac{\sigma_p}{P}\right)^2 = \frac{1}{\sqrt{3}} \sqrt{\left(\frac{\sigma_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_b}{b}\right)^2} \times 100\%,$$

где  $\left(\frac{\sigma_a}{a}\right)$  - относительная ошибка определения объема аликвоты,  $\left(\frac{\sigma_b}{b}\right)$  - относительная ошибка титрования, - составила для раствора с концентрацией 0,0992 н – 0,1 %.

Далее 50 мл рабочего раствора (рН раствора 1,2) смешивалось с 50 мл ацетатного буфера (с фиксированным значением рН 3,0, 4,0 и 5,0) в колбе на 100 мл, в которую впоследствии помещалась навеска образца весом приблизительно в 1 г (соотношение образец-раствор - 1:100).

Буферные растворы с рН 3,0; 4,0; 5,0; готовились смешением 0,6 н растворов уксусной кислоты марки "ч.д.а." и аммиака марки "ч.д.а." в соответствующих пропорциях [13] с последующим двойным разбавлением бидистиллированной водой. Рабочие концентрации буферных растворов равнялись 0,6 н, что обеспечивает их буферную емкость на уровне:  $\pi = 4,275 \cdot 10^{-2}$  мг-экв/50 мл. Концентрация ацетата аммония в буферных растворах составила соответственно: 0,02; 0,43; 1,12; мг-экв. Значение рН растворов определялось при помощи рН-метра.

Затем колбы с растворами и помещенными в них навесками оставлялись для взаимодействия, и периодически в них измерялась концентрация свинца. За конечное время взаимодействия контактирующего раствора с образцом принималась условная "точка насыщения", т.е. прекращение изменения концентрации свинца в растворе с течением времени. После окончания сорбции образец отделялся от контактирующего раствора фильтрованием через фильтр "синяя лента". В контактирующих растворах определялось содержание свинца. Количество адсорбированного свинца определялось по разности между исходной и равновесной концентрациями контактирующего раствора. Результаты выражались в мг/г или в мкг/г грунта. По полученным данным были построены изотермы адсорбции свинца при различных рН. Каждый опыт проводился с трехкратной повторностью.

Образцы грунтов или грунтовых композитов после отделения от контактирующего раствора отмывались от избытка реагента либо диализом через полупроницаемую мембрану, либо центрифугированием при скорости 7000 об./мин. с 3-4-х кратной сменой надосадочной жидкости. Степень чистоты образцов контролировалась качественно, по потере реакции промывочного раствора на обработку раствором сульфида натрия.

Рабочие растворы нитрата цинка, использованные в опытах, приготовлены последовательным разведением стандартных растворов ( $Zn(NO_3)_2$  0,0997 н и 0,1943 н концентрации (титр устанавливался комплексонометрически) в  $m \times 10^n$  раз -  $n = 1, 2, 3, 4, 5$ .

Стандартный раствор цинка был приготовлен из шестиводного нитрата цинка ( $Zn(NO_3)_2 \times 6H_2O$ ) марки "ч.д.а." - массовая доля основного вещества 99,3 %. Титр стандартного раствора устанавливался комплексонометрически - концентрация титранта 0,1470 н - по хромогену черному в присутствии хлоридно-аммиачного буфера. Стандартная ошибка установления титра составила 0,08 %. Вся остальная последовательность экспериментов по статической сорбции аналогична таковым для свинца и описана ранее.

Все эксперименты по сорбции металлов в статических условиях выполнены с 3-х кратной повторностью.

**Сорбция металлов в динамическом режиме.** В экспериментах использовались растворы нитратов кадмия, свинца и цинка.

В опытах по оценке эффективности щелочных вяжущих для увеличения поглотительной способности природные грунты в воздушно-сухом состоянии – навеска 15 г - растирались до размера частиц меньше 1,0 мм, после чего их использовали в дальнейшей работе. При влажности, соответствующей нижнему пределу пластичности, были приготовлены образцы природных грунтов и модифицированных грунтовых композитов, полученных методом перемешивания с добавками: 3 % гидравлической извести; 3 % извести + 10 % жидкого стекла без отвердителя. Из приготовленных водно-грунтовых смесей экспериментальные образцы готовились формованием в стандартном уплотнителе под нагрузкой 0,3 МПа в течение 10 минут. До начала фильтрационных испытаний образцы выдерживались в фильтрационной колонне в воздушно-влажных условиях в течение недели. Высота образцов 2,55 см, диаметр – 2 см, объем – 8 см<sup>3</sup> [37-39].

Коэффициент фильтрации приготовленных образцов легкого песчанистого суглинка ( $gQ_{IIIc}$ ) составил  $3 \times 10^{-4}$  м/сут, легкого пылеватого суглинка ( $J_{3v}$ ) -  $6 \times 10^{-4}$  м/сут, легкого пылеватого суглинка ( $laQ_{III}$ ) -  $1 \times 10^{-4}$  м/сут, легкого пылеватого суглинка ( $la_3Q_{III}^{2-3}$ ) -  $3 \times 10^{-4}$  м/сут. По классификации Н.Н.Маслова приготовленные образцы относятся к весьма слабопроницаемым грунтам, по классификации ГОСТ 25100-2011 – к водонепроницаемым [37-39]. Таким образом, проницаемость образцов соответствует нормам для материалов покрытий при устройстве полигонов ТБО (СП 2.1.7.1038-01; СНиП 2.01.28-85 [237, 253]).

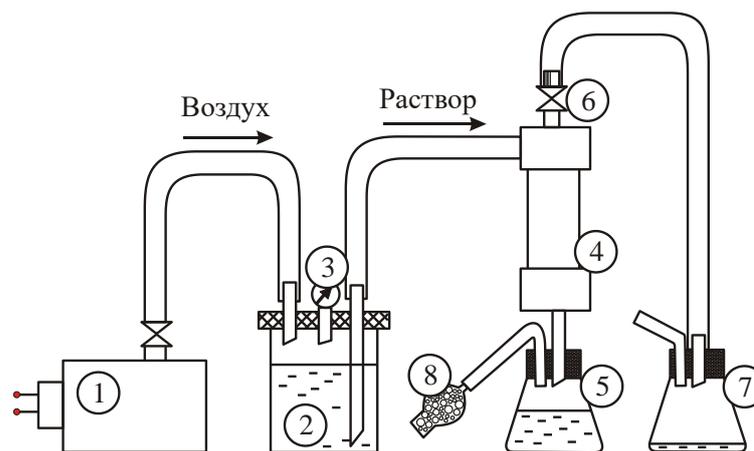


Рис.38. Схема лабораторной фильтрационной установки: 1 – компрессор; 2 – насос типа для перекачивания раствора под давлением; 3 – манометр; 4 – фильтрационная колонна с грунтом; 5 – приемная колба для раствора (фильтрата); 6 – вентиль для стравливания воздуха; 7 – колба для стравливания воздуха и сбора части выдавленного с воздухом раствора; 8 – хлор-кальциевая трубка с поглотителем CO<sub>2</sub> (аскаритом). По И.А.Бражнику [37-39]

Эксперимент выполнен на оригинальном фильтрационном стенде (рис.38), позволяющем изучать проницаемость грунтов нарушенного сложения по отношению к агрессивным растворам в стационарном режиме непрерывной фильтрации при постоянном градиенте, сконструированным И.А.Бражником. Во всех опытах давление жидкости составляло 0,3 МПа [37-39]. В ходе фильтрационных испытаний продолжительностью от двух суток до трех месяцев, в зависимости от проницаемости и сорбционной емкости исследуемых образцов, проводился периодический контроль за изменением коэффициента фильтрации образцов, а также за содержанием в фильтрате кадмия (методом инверсионной вольтамперометрии согласно ПНД Ф 14.1:2:149-99, НТФ «Вольта») [200], кальция, кремния, бикарбонат-иона, рН, - по общепринятым методикам [13].

Сорбция азотнокислого кадмия изучалась при стационарном режиме в условиях непрерывной фильтрации растворов нитрата кадмия с: а)  $C_{Cd^{2+}} = 0,5$  мг/л и рН = 2; б)  $C_{Cd^{2+}} = 0,5$  мг/л и рН = 3; в)  $C_{Cd^{2+}} = 1000$  мг/л и рН = 3. Значение рН растворов задавалось добавлением азотной кислоты. Все реактивы имели марку «ХЧ».

Длительность экспериментов иногда достигала трех месяцев, в силу чего эта часть экспериментальных исследований характеризуется однократной повторностью.

В опытах по оценке эффективности работы двухслойного защитного экрана на основе некатализованного аминопласта, во-первых, была изучена сорбционная емкость и особенности взаимодействия со свинцом каждого компонента, входящего в систему (песок,

монтмориллонит, карбамидная смола) [216, 218]; во-вторых, исследована эффективность работы предлагаемого грунтового композита (сорбционного барьера).

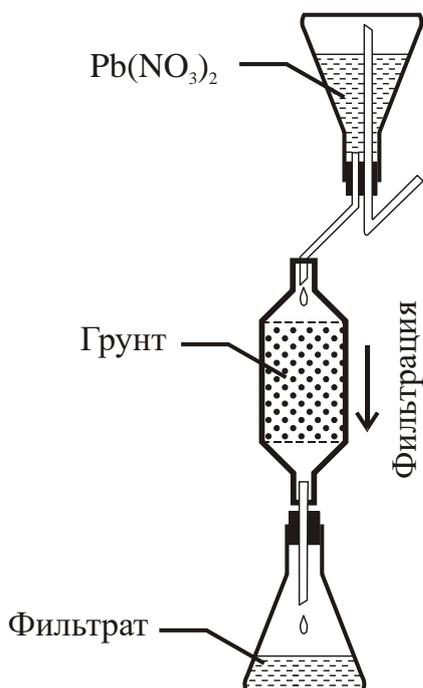


Рис.39. Фильтрационная установка [218]

Приготовление грунтовых композитов выполнено так, чтобы пространство между песчаными зернами было максимально заполнено карбамидной смолой без принудительного уплотнения образцов, поэтому использованы следующие объемные пропорции песка и аминопласта: 1:1 - в соответствии с коэффициентом заполнения пор примитивной кубической ячейки 0,52; 1,5:1 - в соответствии с моделью случайной плотной упаковки сферических частиц, коэффициент заполнения 0,61; 2:1 - в соответствии с коэффициентом заполнения объемно-центрированной кубической ячейки – 0,68; 3:1 – в соответствии с коэффициентом заполнения гранецентрированной кубической ячейки - 0,74 (для среднезернистого песка).

Таблица 21

Физические характеристики грунтовых композитов, использованных в экспериментах [218]

Состав композита: смола/песок	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Пористость, %	Влажность, %
1/1	1,92	33	10
1/1,5	2,06	28	8
1/2	2,16	23	6
1/3	2,28	28	5

Полученные грунтовые композиты без предварительного уплотнения помещали в фильтрационную установку (рис. 39): высота образца составляла 16 см при диаметре 8 см. Физические характеристики композитов приведены в таблице 21.

Через образцы фильтровался раствор нитрата свинца с концентрацией 0,0992 н. с  $\text{pH}=2,0$ , что соответствует приблизительно 330 ПДК для почвы (30,0 мг/кг [29]), поскольку именно таких концентраций, а именно 10 г/л, достигает содержание свинца в локальных участках полигонов захоронения отходов [166].

Эксперименты проводились при 3-х скоростях фильтрации:  $10^{-6}$  см/с,  $10^{-5}$  см/с,  $10^{-4}$  см/с, задаваемых посредством фильтров «синяя лента», обработанных 1н раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (для предотвращения выделения формальдегида), размещенных в нижней части обоймы, и градиенте напора  $I=10$ .

После окончания эксперимента, грунтовые композиты были подвержены постадийной экстракции по методикам Тессье [493], Евросоюза «Стандарты, меры и испытания» (BCR) [332] и ГОСТ Р 50686-94 [91].

Для оценки сорбционной емкости *двуслойного защитного экрана*, был проведен ряд экспериментов с использованием монтмориллонита в качестве малопроницаемого слоя толщиной 3 см. Скорость фильтрации в этих экспериментах составила приблизительно  $8 \times 10^{-4}$  см/с.

Для однократного анализа фильтрата отбиралась аликвота, равная объему смолы в данном образце (здесь и далее «поровый объем»), в которой определяли  $\text{pH}$ , содержание свинца и формальдегида. Концентрация  $\text{Pb}^{2+}$  в растворе определялась атомно-адсорбционным методом - согласно ПНД Ф 14.1:2.21-95 [199], НПО «КОРТЭК», г. Москва - и методом инверсионной вольтамперометрии - согласно ПНД Ф 14.1:2:149-99 [200], НПО «Вольта», г. Санкт-Петербург [95, 97]; в образцах - рентгенофлюоресцентным методом (согласно М049-П/04, НПО «Спектрон», г Санкт-Петербург). Содержание формальдегида в фильтрате определялось уротропиновым методом [58]. Количество свинца, оставшегося на фильтрах, определялось по методике Н.К. Крупского и Л.М. Александровой (ГОСТ Р 50686-94) [91]. Количество сорбированного свинца, рассчитанное по разности концентраций в исходном и равновесном растворах и определенное по анализу твердой фазы, различалось не более чем на 3 %.

Эксперименты по сорбции-десорбции свинца грунтовыми композитами на основе некатализованной аминопластовой смолы выполнены с 2-х и 3-х кратной повторностью, а в качестве результата приведены усредненные значения по параллельным определениям.

В опытах по оценке поглотительной способности грунтовых композитов, модифицированных гелями на основе коллоидного кремнезема, использована следующая

методика. Мелкозернистый кварцевый песок ( $K_1 a_1$ ) морского генезиса, отобранный в южной части г.Москвы (ул.Чертановская) с глубины 21,0-21,4 м, засыпался в стеклянную фильтрационную трубку диаметром 3,3 см и высотой 7 см. Объем образца составил 49,46 см<sup>3</sup>. Масса песка 66,76 г, плотность 1,35 г/см<sup>3</sup>, плотность твердых частиц – 2,65 г/см<sup>3</sup>, пористость – 46 %, коэффициент пористости – 0,86, сложение рыхлое, коэффициент фильтрации 12 м/сут.

Через образец инъецировали раствор коллоидного кремнезема марки MEYCO с содержанием коллоидного кремнезема 30 %, с 15 % добавкой 10 %-ого раствора хлорида натрия и пластификатора СПГ-3 (смесь сульфонафтяных кислот и их солей) в количестве 3 % об. Вязкость рабочего раствора 1,12 сП, плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>. Объем рабочего раствора, пропущенного через образец, составлял 200 мл, причем на последней стадии инъекции нижний торец фильтрационной трубки затыкался пробкой для достижения наибольшего заполнения порового пространства формирующимся гелем. Обработанный раствором коллоидного кремнезема образец хранился в эксикаторе в воздушно-влажной среде в течение 1 года.

Через образец фильтровался раствор сульфата цинка с концентрацией 0,1 мг-экв/мл с рН=5,82 по схеме, изображенной на рис.39 при градиенте фильтрации около 3. Объем пропущенного раствора составил приблизительно 1 л. Коэффициент фильтрации составил  $2,31 \times 10^{-5}$  см/сек.

В ходе фильтрационных испытаний проводился периодический контроль за изменением коэффициента фильтрации образцов, а также за содержанием в фильтрате цинка – комплексонометрически - и рН - потенциометрически [13].

Описанный опыт носил пионерный характер, поэтому на данной стадии исследований выполнен без повторностей.

### **3.4. Выводы к главе 3.**

Основной целью исследования является разработка теоретических основ применения вяжущих для позитивного регулирования поглотительной способности дисперсных грунтов. Выполненный теоретический анализ показал, что поглотительная способность существенным образом зависит как от кислотно-основных свойств дисперсных грунтов, так и от кислотности. Из этого следует, что в методологическом плане исследование распадается на две части.

С одной стороны, это исследование кислотно-основных свойств грунтов и грунтовых композитов, модифицированных вяжущими. В принципе, в грунтоведении и почвоведении существует значительное количество показателей, при помощи которых возможно выполнить

их описание. Однако, именно кислотно-основная буферность, являясь интегральным показателем, позволяет решить задачу в динамике и в связи с изменениями минерального состава дисперсных грунтов. Тем более, методика ее определения разработана весьма детально, хотя, к сожалению, достаточно сильно забыта в практике грунтоведения. Поэтому использование указанного метода анализа не только позволяет достичь поставленной цели, но и является попыткой привлечения внимания специалистов, работающих в области грунтоведения, к чрезвычайной информативности таких исследований.

Методика оценки поглотительной способности дисперсных грунтов по отношению к тяжелым и переходным металлам также достаточно традиционна. Выбор же конкретных концентраций растворов и суспензий, соотношений грунт - раствор, а также градиентов фильтрации преследовал две цели: получения контрастного результата и сокращения времени эксперимента, насколько это возможно. Автор никоим образом не ставил перед собой задачу разработки конкретных проницаемых барьеров на основе модифицированных грунтов; речь идет о разработке методологических основ для таких разработок на основе использования технологий технической мелиорации.

Что же касается методов определения показателей состава и свойств исследованных грунтов, то в исследовании задействованы традиционные методики, широко используемые в практических и исследовательских целях.

## ГЛАВА 4. КИСЛОТНО-ОСНОВНАЯ БУФЕРНОСТЬ ДИСПЕРСНЫХ ГРУНТОВ КАК ИХ ФУНДАМЕНТАЛЬНАЯ КОМПЛЕКСНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Расчет кислотно-основной буферности дисперсных грунтов, основанный на принципах равновесной термодинамики, представляет собой предельный случай, отвечающий полной буферности грунтов, в то время как при анализе кривых потенциметрического титрования возможно адекватно оценивать наиболее быстрые буферные реакции. Очевидно при этом, что чем меньше грунты содержат в своем составе первичных алюмосиликатов, тем точнее можно предсказать величину их кислотно-основной буферности на основе потенциметрического титрования. Глинистые минералы в этом смысле занимают промежуточное положение между первичными силикатами и типоморфными минералами: с одной стороны, они обеспечивают быструю нейтрализацию кислоты за счет обменных реакций и сверхэквивалентного протонирования минеральной поверхности, а, с другой стороны, обеспечивают медленное поглощение взаимодействующей кислоты при гидролизе алюмосиликатной кристаллической решетки. В последнем случае скорость реакций будет определяться, главным образом, степенью кристалличности глинистого вещества [302, 463, 484]. При этом существует значительная разница между четвертичными глинистыми грунтами и алевритами и глинами дочетвертичного возраста, что выражается в различиях кристалличности глинистых минералов, разном физическом состоянии карбонатов, которые могут быть аутигенными или слагать скелеты бентосных и планктонных организмов и т.д..

### 4.1. Песчаные грунты

*Морской песок верхнеюрского возраста (J<sub>3v2</sub>)*, как было показано в главе 2, характеризуется практически мономинеральным составом. Кислотную буферность грунта будут обеспечивать следующие компоненты:

- полевой шпат – содержание 0,5 %, что в пересчете на альбит -  $NaAlSi_3O_8$  (молекулярная масса 262) эквивалентно 5,73 мг-экв/100 г (выщелачивание  $Al^{3+}$ ), плюс 1,91 мг-экв/100 г (выщелачивание  $Na^+$ );
- карбонаты – содержатся в количестве 0,06 %, что эквивалентно 1,20 мг-экв/100 г;
- органическое вещество – содержание 0,07 %, в пересчете на гуминовую кислоту, используя значение 3,0 мг-экв/г для карбоксильных радикалов [256], эквивалентно 0,21 мг-экв/100 г;

- подвижные соединения железа – оценены при анализе в 0,60 %, что эквивалентно 22,58 мг-экв/100 г;
- водорастворимый кальций - 0,15 мг-экв/100г.

Таким образом, общую кислотную буферность исследованного песка можно оценить в 31,78 мг-экв/100 г, при этом так называемая «быстрая буферность» [333] может составлять приблизительно 24,14 мг-экв/100 г и будет определяться степенью кристалличности карбонатов и аутигенных железистых пленок на поверхности песчаных зерен.

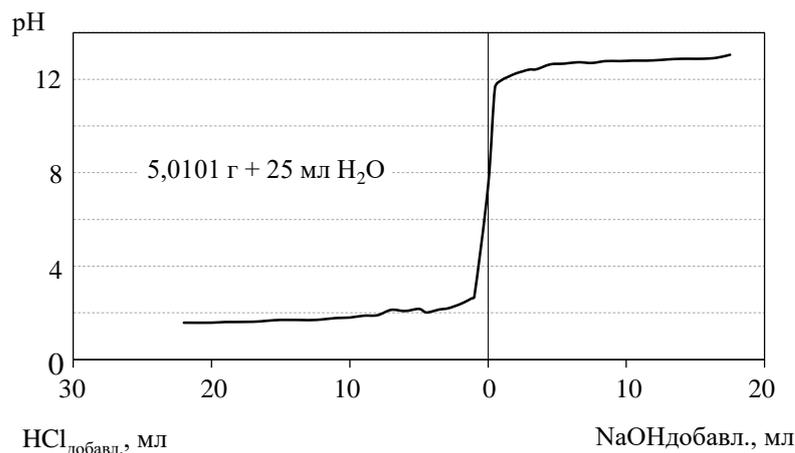


Рис.40. Кривая потенциметрического титрования кварцевого песка, J<sub>3v</sub> (Люберецкий карьер, Московская область)

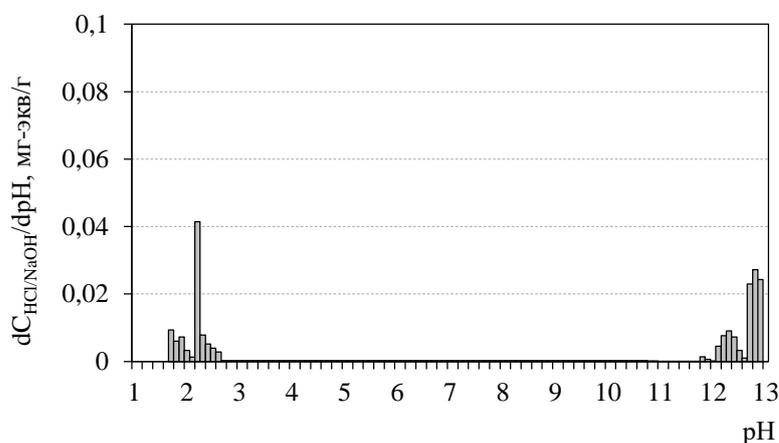


Рис.41. Интенсивность кислотно-щелочной буферности кварцевого песка, J<sub>3v</sub> (Люберецкий карьер, Московская область)

Потенциметрическое титрование проводилось растворами NaOH (концентрация 0,0848 н.) и HCl (концентрация 0,0735 н.) при соотношении грунт: раствор – 1:5, причем кривая потенциметрического титрования в данном случае оказывается малоинформативной, в виду малой буферности грунта (рис.40). В результате титрования диагностируется единственный хорошо выраженный скачок титрования в интервале значений pH 2,65-11,65.

В свою очередь, на диаграмме интенсивности буферности (рис.41) в условиях эксперимента в кислой области проявляется только реакция нейтрализации, обусловленная частичным растворением соединений железа, которые присутствуют в виде аутигенных пленок на поверхности песчаных зерен [220], что обеспечивает нейтрализацию кислоты в количестве 6,65 мг-экв/100 г грунта. Это приблизительно четвертая часть от количества подвижного железа, определенного по методике Тамма. Карбонаты, представленные преимущественно обломками раковин двустворок, в условиях проведения эксперимента с кислотой не реагируют. Суммарная кислотная буферность образца при снижении рН до 2 составляет приблизительно 7,67 мг-экв/100 г грунта, что существенно ниже величины, полученной расчетным методом. Это, видимо, обусловлено тем фактом, что большая часть железа присутствует в виде оксида, вследствие чего для его полного растворения требуется гораздо более длительная обработка кислотой.

При снижении рН ниже 2,0 активно проявляется растворение полевых шпатов, что выражается в поглощении кислоты в количестве 2,26 мг-экв/100 г грунта, что составляет около 40 % от общего количества альбита, находящегося в образце.

Кроме этого, в образце фиксируется буферный интервал в диапазоне рН 12,1-12,6 емкостью 3,27 мг-экв/100 г грунта, что обусловлено растворением гипса, содержание которого можно оценить в 0,3 %.

*Морской песок нижнемелового возраста (К<sub>1а1</sub>)* также отличается практически мономинеральным составом (смотри главу 2). Кислотная буферность грунта обеспечивается следующими компонентами:

- полевой шпат – содержание 2,0 %, что эквивалентно 30,65 мг-экв/100 г (в пересчете на альбит);
- пироксены – содержание 0,5 %, что эквивалентно 2,33 мг-экв/100 г (в пересчете на железо);
- хлорит и мусковит – содержание 1,5 %, что эквивалентно 6,75 мг-экв/100 г [259];
- подвижные соединения железа – 0,10 %, что эквивалентно 3,76 мг-экв/100 г.

Таким образом, общую кислотную буферность нижнемелового песка можно оценить в 43,38 мг-экв/100 г, при этом «быстрая» буферность, видимо, не превышает 4 мг-экв/100 г грунта.

На гистограмме интенсивности КОБ исследованного образца (рис.42) в кислой области выделяется один буферный интервал, который регистрируется в диапазоне значений рН 1,7-2,6, имеет емкость 2,54 мг-экв/100 г и соответствует совокупному выносу в раствор соединений железа, растворению полевого шпата и слюдоподобных минералов, общая «быстрая» буферность, обусловленная составляет 3,57 мг/экв/100 г.

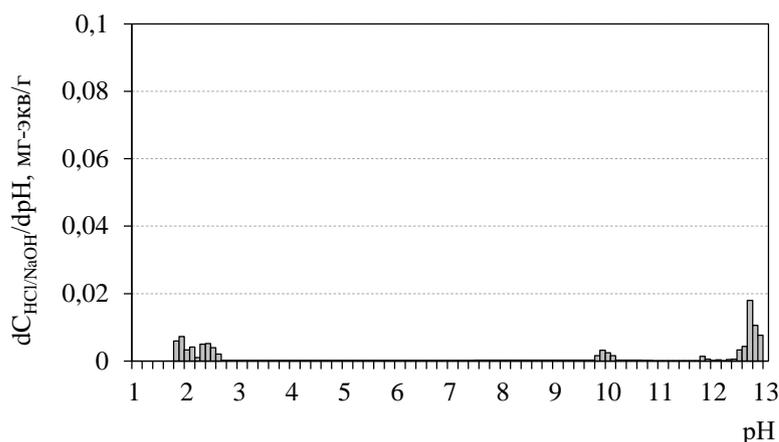


Рис.42. Интенсивность кислотно-щелочной буферности кварцевого песка, К<sub>1а1</sub> (г.Москва)

В щелочной области проявляется два буферных интервала – в области pH 9,8-10,1, емкостью 0,09 мг-экв/100 г грунта, обусловленный переходом бикарбонат-ионов в карбонат-ионы, и при pH больше 12,6, проявившийся вследствие растворения прежде всего кварца, емкостью 4,07 мг-экв/100 г грунта.

*Морской песок верхнеплейстоценового возраста (mQ<sub>IIIkr</sub>)* характеризуется полиминеральным составом, что обусловлено его генезисом, а именно близостью источников сноса денудационного материала. Кислотная буферность песка обеспечивается следующими компонентами минерального состава:

- полевой шпат – содержание 5,0 %, что эквивалентно 76,33 мг-экв/100 г (в пересчете на альбит);
- калиевый полевой шпат – содержание 6,0 %, что эквивалентно 77,48 мг-экв/100 г (в пересчете на микроклин);
- пироксены – содержание 3,5 %, что эквивалентно 16,31 мг-экв/100 г (в пересчете на железо);
- хлорит и мусковит – содержание 1,5 %, что эквивалентно 6,75 мг-экв/100 г [256];
- карбонаты – содержание 4,0-4,7 % (по разным методам), что эквивалентно 80,0-94,0 мг-экв/100 г (в пересчете на кальцит);
- водорастворимый кальций – содержание 0,84 мг-экв/100 г грунта.
- водорастворимый бикарбонат-ион – содержание 1,37 мг-экв/100 г.

Таким образом, общую кислотную буферность нижнемелового песка можно оценить в 259,23 мг-экв/100 г грунта, при этом «быстрая» буферность должна составлять приблизительно 82-96 мг-экв/100 г грунта, главным образом за счет высокого содержания карбонатов.

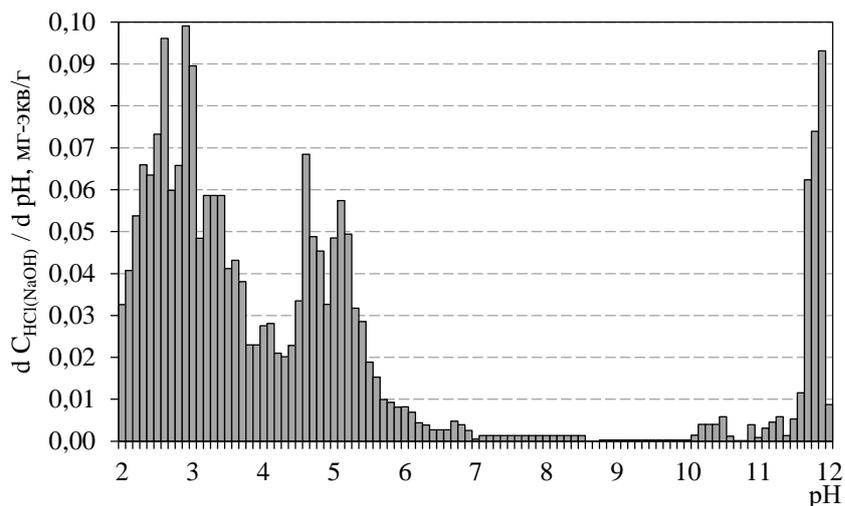


Рис.43. Интенсивность кислотно-щелочной буферности морского песка,  $mQ_{IIIkr}$ , из разреза III (карангатской) террасы Черного моря (г.Сочи)

Гистограмма интенсивности КОБ карангатского образца (рис.43) в некотором смысле совершенно нехарактерна для песков. В кислой области последовательно выделяются: буферный интервал в диапазоне pH 7,0-4,3 с емкостью 59,23 мг-экв/100 г грунта, обусловленный растворением карбонатов; буферный интервал в диапазоне pH 4,2-3,8 с емкостью 12,26 мг-экв/100 г грунта, видимо, обусловленный выщелачиванием алюминия; буферный интервал в диапазоне pH 3,8-2,0 с емкостью 108,69 мг-экв/100 г грунта, видимо, обусловленный выщелачиванием железа и частичным растворением каркасных алюмосиликатов. Общая «быстрая» буферность образца при снижении pH до 2 составляет 182,14 мг/экв/100 г. Следует отметить, что такое высокое значение буферности обусловлено реакционным состоянием как большей части карбонатов – до 75 % от общего их количества, - так и первичных алюмосиликатов.

Исследованный образец характеризуется также очень высокой щелочной буферностью – 299,5 мг-экв/100 г грунта, обусловленной выщелачиванием алюминия – буферный интервал в диапазоне pH 10,1-10,6, растворением магнезита – буферный интервал в диапазоне pH 10,9-11,4 и растворением гипса - буферный интервал в диапазоне pH 11,5-11,9. Основной вклад в щелочную буферность принадлежит гипсу, содержание которого можно оценить приблизительно в 2 %.

**Флювиогляциальный песок среднелейстоценового возраста ( $fglQ_{IIms}^2$ ),** также характеризуется полиминеральным составом. Кислотная буферность песка обеспечивается следующими компонентами минерального состава:

- полевым шпат – содержание 18,0 %, что эквивалентно 276,81 мг-экв/100 г (в пересчете на альбит);

- калиевый полевой шпат – содержание 9,0 %, что эквивалентно 116,21 мг-экв/100 г (в пересчете на микроклин);
- подвижные соединения железа – 0,23 %, что эквивалентно 8,66 мг-экв/100 г;
- органическое вещество – содержание 0,05 %, что эквивалентно 0,15 мг-экв/100 г.

Таким образом, общую кислотную буферность флювиогляциального песка может достигать 400 мг-экв/100 г грунта при условии полного растворения плагиоклазов и калиевых полевых шпатов, однако реально «быстрая» буферность должна составлять не более 8,81 мг-экв/100 г грунта, главным образом за счет подвижных окислов железа, составляющих поверхностные пленки на песчаных зернах.

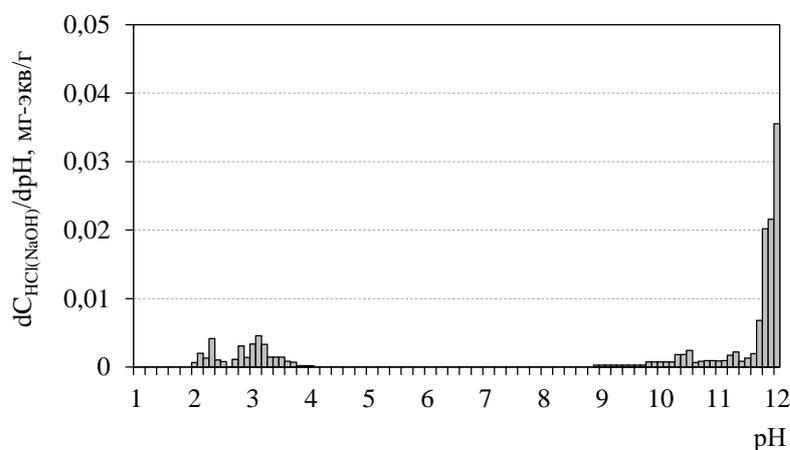


Рис.44. Интенсивность кислотной буферности флювиогляциального среднеплейстоценового песка, ( $\text{fglQ}_{\text{IIms}^2}$ ) (д.Апаринки, Московская обл.)

На гистограмме интенсивности КОБ исследованного образца (рис.44) выделяются два буферных интервала. Первый регистрируется в диапазоне значений pH 2,7-3,8, имеет емкость 2,32 мг-экв/100 г и обусловлен растворением железистых пленок. Второй – в диапазоне значений pH 2,0-2,6, имеет емкость 1,0 мг-экв/100 г и характеризует как растворение железистых пленок, так и начавшийся гидролиз алюмосиликатов. Общая «быстрая» буферность образца при снижении pH до 2 составляет 3,32 мг-экв/100 г.

**Аллювиальный песок голоценового возраста ( $Q_{IV}$ )** характеризуется биминеральным составом. Кислотная буферность грунта обеспечивается следующими компонентами:

- полевой шпат – содержание 8,0 %, что эквивалентно 122,13 мг-экв/100 г (в пересчете на альбит);
- карбонаты – содержатся в количестве 0,05 %, что эквивалентно 1,20 мг-экв/100 г;
- органическое вещество – содержание 0,05 %, в пересчете на гуминовую кислоту, эквивалентно 0,15 мг-экв/100 г;
- подвижные соединения железа – содержание 0,80 %, что эквивалентно 30,11 мг-экв/100 г.

Подвижные соединения алюминия в данном случае не рассматриваются, поскольку соотношение растворимых форм алюминия и кремния в пересчете на окисные формы приблизительно соответствует их содержанию в полевом шпате. Таким образом, общую кислотную буферность голоценового песка можно оценить в 153,55 мг-экв/100 г, «быструю» буферность – в 31,41 мг-экв/100 г.

На гистограмме интенсивности КОБ исследованного образца (рис.45) выделяются два буферных интервала. Первый регистрируется в диапазоне значений pH 6,1-6,4, имеет емкость 1,20 мг-экв/100 г и обусловлен, видимо, сидеритом. Второй – в диапазоне значений pH 2,1-2,9, имеет емкость 14,68 мг-экв/100 г и определяется наличием в образце аморфных гидроокислов железа. Общая «быстрая» буферность образца при снижении pH до 2 составляет 18,02 мг-экв/100 г.

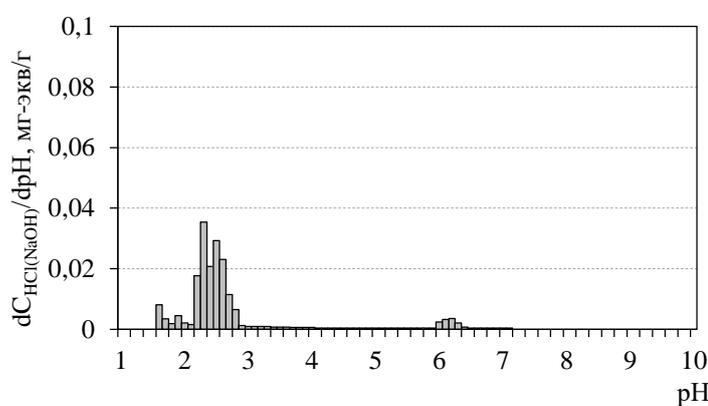


Рис.45. Интенсивность кислотной буферности голоценового песка, (а Q<sub>IV</sub>) (г.Москва)

Полученные результаты дают основание сделать по крайней мере три вывода.

Во-первых, разница между «теоретической», рассчитанной по данным минерального и химического составов, величиной «быстрой» буферности и ее экспериментальным значением для четвертичных песков оказалась гораздо меньше, чем для верхнеюрского и нижнемелового, главным образом, вследствие большей подвижности аутигенных соединений.

Во-вторых, общую буферность песчаной фракции для мономинерального верхнеюрского песка можно оценить в 7,67 мг-экв/100 г, нижнемелового – в 3,56 мг-экв/100 г грунта, тогда как для образца верхнеплейстоценового морского песка, содержащего значительную примесь полевых шпатов, плагиоклазов и карбонатов, она достигает 400 мг-экв/100 г грунта. Даже для голоценового аллювиального песка кислотная буферность должна составлять 18,02 мг-экв/100, главным образом, за счет поверхностных железистых пленок.

Наконец, проведенные исследования показывают, что аутигенные минеральные пленки достаточно уверенно определяются методом потенциометрического титрования, что можно использовать при анализе химического и минерального состава природных образцов грунтов.

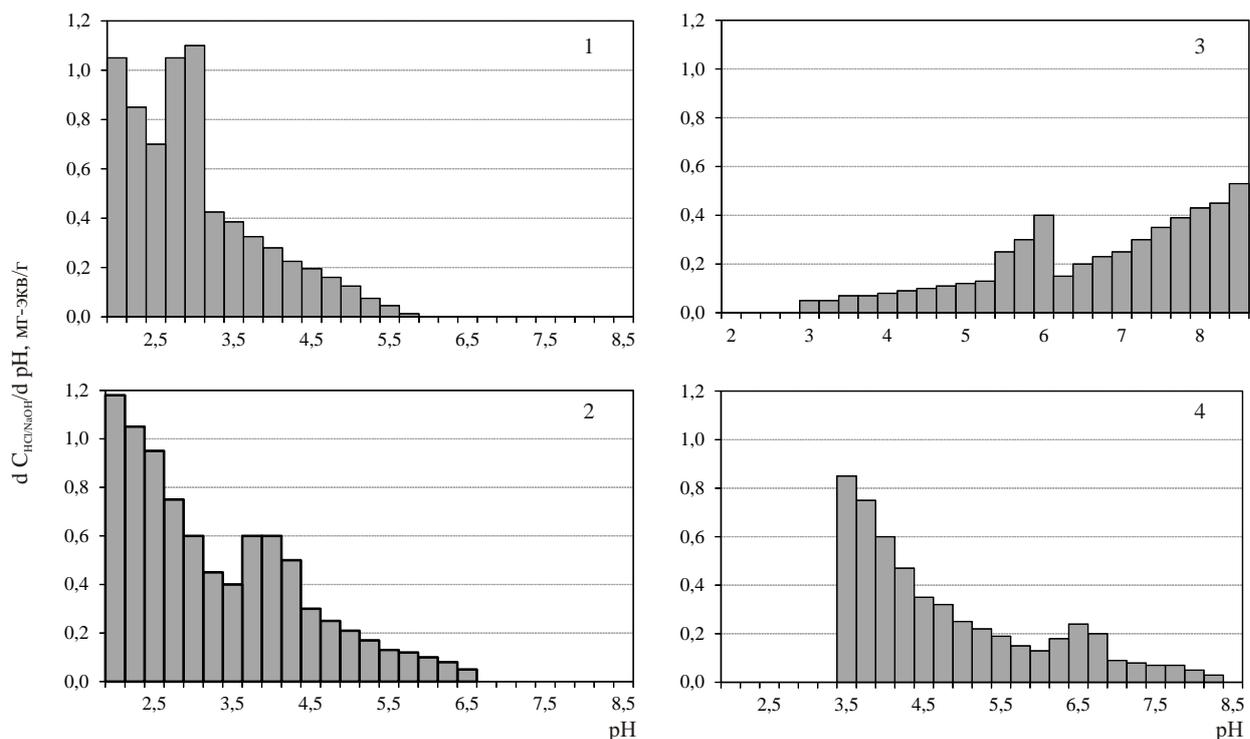


Рис.46. Интенсивность кислотной буферности кварцевого песка, J<sub>3v</sub> (Люберецкий карьер, Московская область) с искусственными поверхностными пленками разного состава: 1 – железистая, 2 – алюминий-содержащая, 3 – органическая, 4 – карбонатная

В качестве примера приведем результаты титрования кварцевого песка (J<sub>3v</sub>) с искусственно сформированными поверхностными пленками (рис.46): железистой (общее содержание Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 3,00 %), алюминий-содержащей (общее содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1,53 %), органосодержащей (содержание гумата калия - 0,18 %) и карбонатной (содержание – 1,68 %). Методика приготовления образцов описана в [220]. Титрование проводилось 0,1 н соляной кислотой 10 %-ных суспензий со временем экспозиции 5 минут; при анализе песка с органической пленкой – 0,1 н раствором NaOH.

При титровании кварцевого песка с железистой пленкой (рис.46.1) основной буферный интервал фиксируется в диапазоне pH 2,75-3,25, что находится в хорошем соответствии с теоретическими представлениями [498, 499]. Зафиксированная буферная емкость образца составляет 1,05 мг-экв/г, причем теоретически рассчитанное значение должно составлять 1,13 мг-экв/г.

Для песка с алюминий-содержащей пленкой (рис.46.2) буферный интервал фиксируется в диапазоне pH 3,75-4,50, буферная емкость образца составляет 0,50 мг-экв/г, теоретически рассчитанное значение - 0,57 мг-экв/г.

Для песка с органической пленкой (рис.46.3) буферный интервал фиксируется в диапазоне pH 5,50-6,25, буферная емкость образца составляет 0,55 мг-экв/г, теоретически рассчитанное значение - 0,54 мг-экв/г.

Для песка с карбонатной пленкой (рис.46.4) буферный интервал фиксируется в диапазоне рН 5,75-6,25, буферная емкость образца составляет 0,30 мг-экв/100 г, теоретически рассчитанное значение - 0,34 мг-экв/100 г.

Такая высокая сходимость значений обусловлена прежде всего очень коротким периодом старения вещества поверхностных пленок, которое не превышает периода подготовки образцов. Следовательно, точность определения буферной емкости уменьшается по ряду: модельный образец – четвертичный песок из зоны активного гидрообмена – верхнеюрский песок.

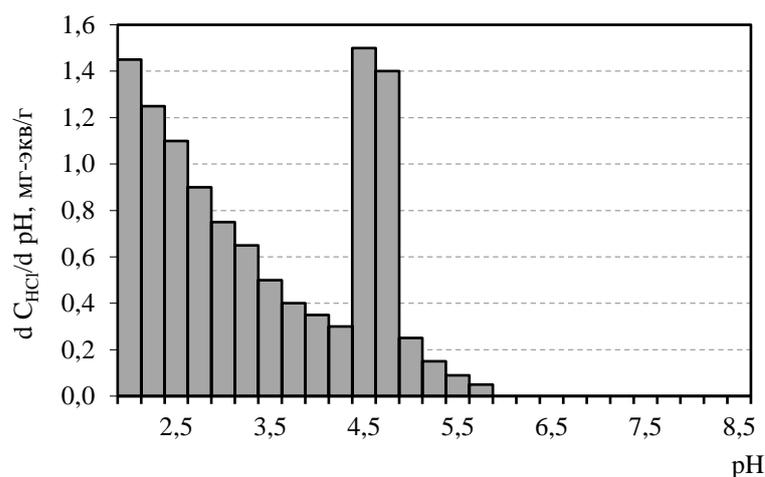


Рис.47. Интенсивность кислотной буферности кварцевого песка, J3v (Люберецкий карьер, Московская область) с искусственно приготовленными железистыми поверхностными пленками. Титрование раствором Тамма

Более того, значимую роль в потенциометрическом определении состава поверхностных пленок играет химический состав раствора, используемого для потенциометрического титрования. Так, например, при титровании образца песка с искусственно нанесенной на песчаные зерна железистой пленкой реактивом Тамма, представляющего собой оксалатно-аммонийный буфер с рН = 3,2, основной интервал буферности для свежеприготовленной гидроокиси железа фиксируется в диапазоне значений рН 4,5-5,0 (рис.47).

Более того, кислотная буферность образца в этом случае составляет 1,15 мг-экв/100 г, что свидетельствует о практически полном растворении искусственной пленки гидроксида железа. Прежде всего это обусловлено более высокой реакционной способностью оксалатного буфера по отношению к аморфным железистым соединениям по сравнению с чистой децинормальной кислотой. Тем не менее, указанным методом извлекаются только слабо окристаллизованные соединения несиликатного железа.

## 4.2. Глинистые грунты четвертичного возраста

Суглинок озерно-аллювиальный верхнеплейстоценого возраста ( $laQ_{III}$ ), разрез «Большая Салба». Суспензия суглинка, приготовленная в соотношении 1:10, титровалась 0,0735 н раствором HCl и 0,0848 н раствором NaOH - время экспозиции составило 5 мин. - после чего строилась единая кривая титрования.

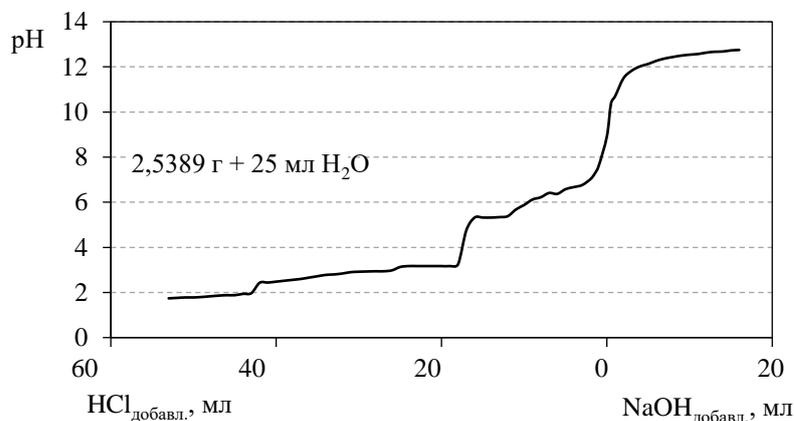


Рис.48. Кривая потенциометрического титрования суглинка ( $laQ_{III}$ ), разрез «Большая Салба»

На кривой потенциометрического титрования суспензии суглинка (рис.48) отчетливо выделяются 4 скачка потенциала с точками эквивалентности при pH 2,20, 4,25, 5,99 и 9,30. Первый из них обусловлен растворением окислов и гидроокислов  $Fe^{3+}$ , очевидно, находящихся в аморфном состоянии, поскольку они не проявляются на рентгенограмме. Второй скачок обусловлен растворением окислов и гидроокислов  $Al^{3+}$ . Несмотря на то, что аналитически количество подвижного железа и алюминия нами не определялось, этот вывод вполне обоснован на основе классификации кислотных буферных зон [498, 499], тем более что отмеченные скачки потенциала являются типичными для дисперсных почв и грунтов [254]. Третий скачок потенциала связан с обменными реакциями и растворением карбонатов; четвертый, находящийся в щелочной области, - вероятно, растворением гипса и последующим осаждением портландита [232, 233].

Интенсивная нейтрализация кислоты при pH меньше 2 обусловлена растворением глинистых минералов. При уменьшении pH до 1,7 за счет этого нейтрализуется 0,33 мг-экв кислоты на грамм образца. Остальные буферные интервалы соответствуют ранее указанным реакциям (рис.49) и находятся в следующих диапазонах значений pH: 2,6-3,3 - растворение соединений закисного железа (0,59 мг-экв/г грунта); 3,5-4,1 – растворение подвижных соединений алюминия; (0,08 мг-экв/г грунта); широкий интервал 4,8-7,5 с двумя ярко выраженными максимумами при pH 5,3-5,4 (0,13 мг-экв/г грунта), 5,5-6,8 (0,24 мг-экв/г

грунта), что обусловлено вытеснением обменного кальция и растворением карбонатов; также широкий интервал при рН 11,0-12,2 - частичным растворением карбонатов  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  и гипса (0,10 мг-экв/г грунта). При последующем увеличении рН наблюдается растворение алюмосиликатных минералов уже в щелочной среде, которое в данном эксперименте нейтрализует 0,76 мг-экв/г щелочи.

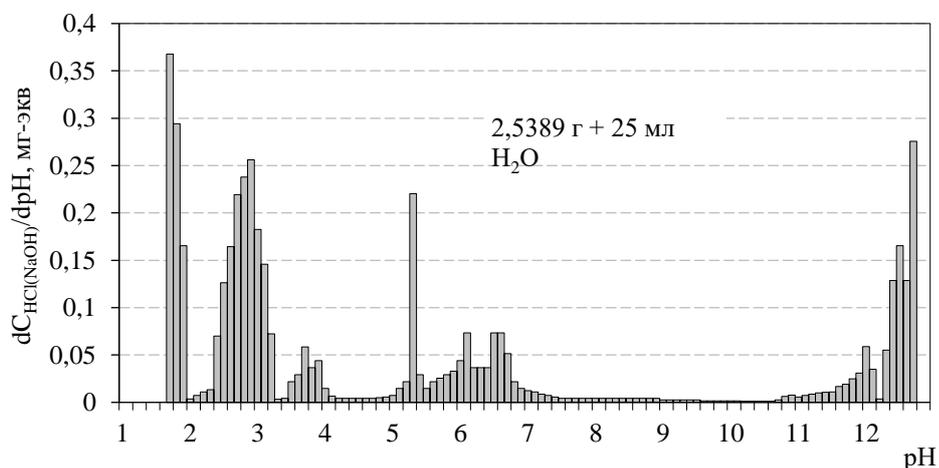


Рис.49. Интенсивность кислотно-основной буферности суглинка ( $IaQ_{III}$ ), разрез «Большая Салба»

Таким образом, кислотная буферность исследуемого грунта, обусловленная преимущественно подвижными формами Fe и Al, карбонатами и обменными катионами, при уменьшении рН до 2,0 составляет 1,05 мг-экв/г грунта, а щелочная, проявляющаяся в основном за счет карбонатов и гипса - 0,10 мг-экв/г грунта, что несколько меньше емкости поглощения, полученной для исследованного образца по методике В.Е.Соколовича (21 мг-экв/100 г) [206]. Обращают на себя внимание очень низкие значения карбонатной буферности, что, вероятно, является следствием степени его кристалличности или агрегированности, а также буферности, связанной с подвижными соединениями железа и алюминия. Последнюю, видимо, лишь частично можно относить к «быстрой», поскольку скорость растворения соединений полуторных окислов невысока и зависит в основном от природы экстрагента.

Кислотная буферность, определенная методом потенциометрического титрования, как отмечено, составляет 1,07 мг-экв/г суглинка (табл.22) и относится к быстрой буферности [333]. С учетом содержания глинистой фракции – 13,4 % - и естественной плотности грунта можно предположить, что полная буферность исследованного суглинка по отношению к кислоте должна увеличиваться за счет силикатной буферности, обусловленной преимущественно растворением глинистых минералов [253, 257], и, исходя из содержания глинистых минералов в 13,4 %, может быть оценена в 1,31-1,49 мг-экв/г. Обычно реализуемая в условиях эксперимента скорость поглощения кислоты дисперсным грунтом в диапазоне рН 3-4

составляет приблизительно  $2,8 \times 10^{-5}$  мг-экв/мин, поэтому оценить экспериментально вклад алюмосиликатной составляющей грунтов в общую буферность вряд ли возможно. Кроме того, вряд ли необходимо оценивать вклад минералов пылеватой и песчаной фракций в общую кислотную буферность, так как они обладают несравнимо меньшей удельной поверхностью, чем глинистые минералы и, следовательно, будут реагировать в последнюю очередь.

Таблица 22

Результаты определения кислотной буферности суглинка ( $laQ_{III}$ ) из разреза «Большая Салба»

Компонент, определяющий буферность	Кислотная буферность, мг-экв/г грунта	
	титрование	анализ состава
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,59	0,87
Органическое вещество	?	0,02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,08	0,26
Обменный кальций	0,13	0,14
Карбонаты	0,24	1,38
Бикарбонаты	0,007	0,003
Итого	1,05	2,67

**Суглинок озерно-аллювиальный верхнеплейстоценового возраста  $la_3Q_{III}^{2-3}$** , отобран из разреза III надпойменной террасы р.Вах (Самотлорское месторождение, Западная Сибирь).

Как следует из результатов исследования химико-минерального состава, кислотная буферность озерно-аллювиального суглинка  $la_3(Q_{III}^{2-3})$  будет определяться следующими компонентами:

- плагиоклаз – 7,3 %, что в пересчете на альбит -  $NaAlSi_3O_8$  эквивалентно 83,59 мг-экв/100 г;
- микроклин – 1,46 %, что эквивалентно 15,76 мг-экв/100 г;
- глинистые минералы – 27 %, что при плотности скелета 1,46 г/см<sup>3</sup>, используя значение 0,03 кмоль-экв/м<sup>3</sup> на 1 % глины [257] эквивалентно 54 мг-экв/100 г;
- карбонаты – 0,64 %, что эквивалентно 12,80 мг-экв/100 г;
- органическое вещество – 1,18 % в пересчете на гуминовую кислоту, используя значение 3,0 мг-экв/г для карбоксильных радикалов [254] эквивалентно 3,54 мг-экв/100 г;
- гетит  $FeO(OH)$  – 0,24 %, что в пересчете на  $Fe^{3+}$  эквивалентно 7,30 мг-экв/100 г;
- гидрокарбонаты – 0,05 %, что эквивалентно 0,82 мг-экв/100 г.;
- обменный  $Ca^{2+}$  - 18,0 мг-экв/100 г.

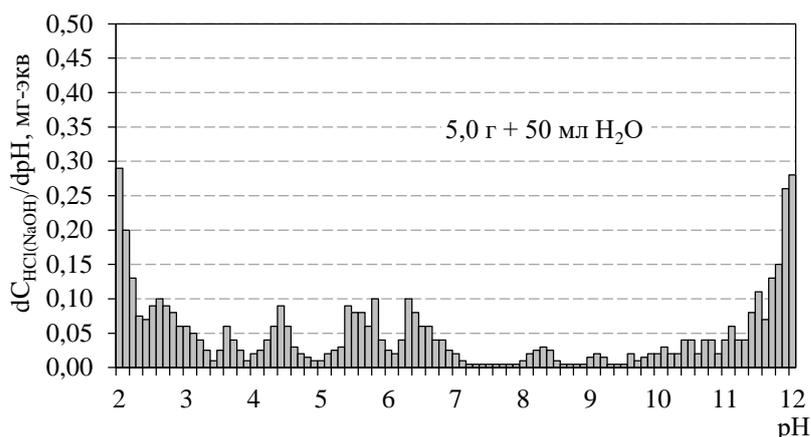


Рис.50. Интенсивность кислотно-щелочной буферности озерно-аллювиального суглинка  $la_3(Q_{III}^{2-3})$

Таким образом, общую кислотную буферность исследованного грунта можно оценить в 195,80 мг-экв/100 г, при этом так называемая «быстрая буферность» [333] может составлять приблизительно 42,46 мг-экв/100 г.

Суспензия суглинка, приготовленная в соотношении 1:10, титровалась 0,1 н растворами HCl и NaOH, время экспозиции составило 5 мин.

Результаты потенциометрического титрования суглинка  $la_3(Q_{III}^{2-3})$  представлены на диаграмме кислотно-щелочной буферности (рис.50) и сведены в таблицу 23.

Таблица 23

Результаты определения кислотной буферности суглинка  $la_3(Q_{III}^{2-3})$  из разреза III надпойменной террасы р.Вах

Компонент, определяющий буферность	Кислотная буферность, мг-экв/г грунта	
	титрование	анализ состава
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,119	0,081
Органическое вещество	0,030	0,035
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,072	-
Обменный кальций	0,118	0,180
Карбонаты	0,126	0,128
Бикарбонаты	0,007	0,0082
Итого	0,472	0,425

Таким образом очевидно, что определение кислотной буферности дисперсных грунтов по кривым потенциометрического титрования является достаточно обоснованной методикой, позволяющей получить результаты, сопоставимые с химико-минеральным составом

глинистых грунтов, по крайней мере, для буферных реакций, протекающих с высокой скоростью. К последним можно отнести: обменные реакции, реакции протонирования поверхности минералов и органического вещества, растворение карбонатов, растворение подвижных аутигенных соединений полуторных элементов. Вместе с тем не вызывает сомнений, что такая оценка, как правило, оказывается существенно заниженной, причем разница в реальном и экспериментально определенном значении будет тем выше, чем больше содержание в грунтах глинистых минералов и чем выше степень кристалличности аутигенных минералов. Последняя, видимо, находится в прямой зависимости от условий гипергенного преобразования дисперсных грунтов. Так, для суглинка ( $laQ_{III}$ ), разрез «Большая Салба», находящегося в зоне аэрации грунтового массива в зоне с недостаточным увлажнением, характерна большая разница между «теоретической», обусловленной химико-минеральным составом, и экспериментально полученной «быстрой» буферностью (табл.19), чем для суглинка  $la_3(Q_{III}^{2-3})$  из разреза III надпойменной террасы р.Вах, находящегося ниже уровня грунтовых вод в зоне избыточного увлажнения.

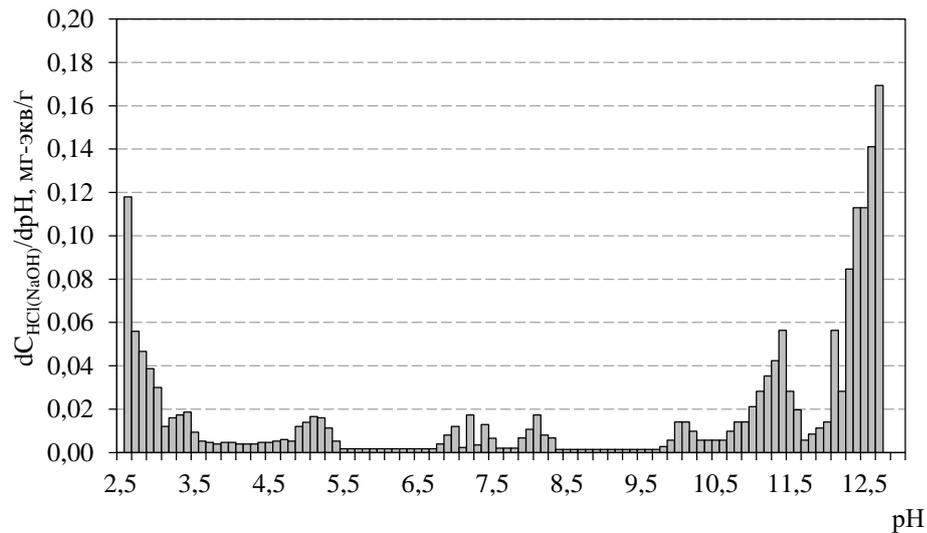


Рис.51. Интенсивность кислотно-щелочной буферности суглинка ( $gQ_{II}$ ), г.Москва

Буферная емкость образца **моренного суглинка  $gQ_{IIms}$ , г.Москва**, исходя из химико-минерального состава (глава 2) определяется следующими компонентами:

- плагиоклаз – 4,75 %, что в пересчете на альбит эквивалентно 54,39 мг-экв/100 г;
- микроклин – 3,8 %, что эквивалентно 41,01 мг-экв/100 г;
- глинистые минералы – 5 %, что при плотности скелета 1,91 г/см<sup>3</sup>, используя значение 0,03 кмоль-экв/м<sup>3</sup> на 1 % глины [254] эквивалентно 10 мг-экв/100 г;
- карбонаты – 2,6 %, что эквивалентно 52,0 мг-экв/100 г;
- подвижные соединения закисного железа – 2,4 %, что в пересчете на гетит эквивалентно 81,19 мг-экв/100 г;

- органическое вещество – 0,8 % в пересчете на гуминовую кислоту, используя значение 3,0 мг-экв/г для карбоксильных радикалов [254] эквивалентно 2,4 мг-экв/100 г;
- гидрокарбонаты – 0,03 %, что эквивалентно 0,49 мг-экв/100 г.;
- обменный  $\text{Ca}^{2+}$  - 7,8 мг-экв/100 г.

Таким образом, общую кислотную буферность исследованного грунта можно оценить в 267,61 мг-экв/100 г, при этом «быстрая буферность» может составлять приблизительно 143,89 мг-экв/100 г, главным образом за счет содержания карбонатов и подвижных окислов железа при условии их полного растворения.

На гистограмме кислотной буферности суглинка ( $gQ_{\text{IIms}}$ ), отобранного на территории г.Москвы (рис.51), отчетливо выделяются буферные интервалы, обусловленные: растворением карбонатов (0,07 мг-экв/г), обменными реакциями (0,09 мг-экв/г), протонированием активных радикалов органического вещества (0,02 мг-экв/г), растворением соединений закисного железа (0,15 мг-экв/г). Обращает на себя внимание буферный интервал в диапазоне рН 7,8-8,3 (0,05 мг-экв/г), обусловленный как растворением карбонатов, так и нейтрализацией бикарбонатов. Неравномерность кинетики растворения карбонатов проявляется и при более высокой кислотности (буферный интервал в диапазоне рН 6,5-7,7), что согласно исследованиям И.А.Бражника [38, 39], видимо, связано с различиями в их дисперсности. Буферный интервал в диапазоне рН 9,8-10,3 связан, с осаждением брусита, видимо, за счет обменного магния и доломита, а интервал в диапазоне рН 10,7-11,7 отражает осаждение портландита за счет обменного кальция и кальция, освобожденного при растворении гипса [232, 233].

Сопоставление экспериментальных значений буферности отдельных компонентов состава и их теоретического вклада приведено в таблице 24.

Таблица 24

Результаты определения кислотной буферности суглинка ( $gQ_{\text{II}}$ ), г.Москва

Компонент, определяющий буферность	Кислотная буферность, мг-экв/г грунта	
	титрование	анализ состава
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,15	0,81
Органическое вещество	0,02	0,024
Обменный кальций	0,09	0,08
Карбонаты	0,12	0,52
Итого	0,38	1,44

Как видно из полученных данных, наибольшие расхождения связаны также с карбонатами и подвижными соединениями железа.

Буферная емкость образца **суглинка моренного осташковского горизонта верхнего плейстоцена gQшюс (г.Санкт-Петербург)** определяется следующими компонентами минерального состава (глава 2):

- плагиоклаз – 3,0 %, что в пересчете на альбит -  $NaAlSi_3O_8$  эквивалентно 34,35 мг-экв/100 г;
- глинистые минералы – 45,0 %, что при плотности скелета  $1,71 \text{ г/см}^3$ , используя значение  $0,03 \text{ кмоль-экв/м}^3$  на 1 % глины [254] эквивалентно 202,5 мг-экв/100 г;
- карбонаты – 0,9 %, что эквивалентно 18,0 мг-экв/100 г;
- подвижные соединения закисного железа – 0,2 %, что в пересчете на гетит эквивалентно 7,53 мг-экв/100 г;
- органическое вещество – 0,43 % в пересчете на гуминовую кислоту, используя значение 3,0 мг-экв/г для карбоксильных радикалов [254] эквивалентно 1,29 мг-экв/100 г.

Таким образом, общую кислотную буферность исследованного грунта можно оценить в 275,02 мг-экв/100 г грунта при условии полного гидролиза плагиоклаза и глинистых минералов. «Быстрая» буферность может быть оценена в 26,82 мг-экв/100 г грунта.

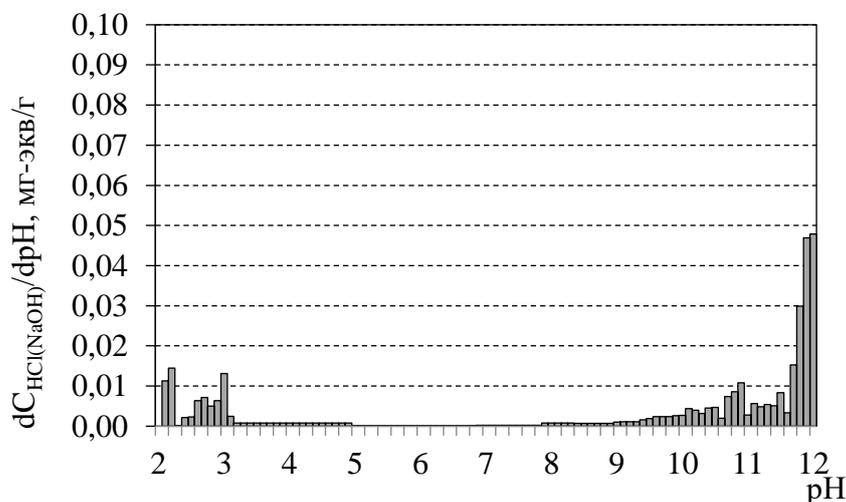


Рис.52. Интенсивность кислотно-щелочной буферности суглинка (gQшюс), г.Санкт-Петербург

На гистограмме кислотной буферности суглинка (gQшюс), отобранного на территории микрорайона Южный (рис.52), отчетливо выделяются буферные интервалы, обусловленные: растворением алюмосиликатов и непрореагировавших ранее гидроокислов железа (2,57 мг-экв/г), растворением железистых пленок (4,50 мг-экв/г), а также очень слабое поглощение

кислоты в диапазоне pH от 3,2 до 5,0, обусловленное, видимо, протонированием органического вещества, емкостью до 1,0 мг-экв/100 г грунта.

Сопоставление экспериментальных значений буферности отдельных компонентов состава и их теоретического вклада приведено в таблице 25.

Таблица 25

Результаты определения кислотной буферности суглинка ( $gQ_{\text{шос}}$ ), г.Санкт-Петербург

Компонент, определяющий буферность	Кислотная буферность, мг-экв/г грунта	
	титрование	анализ состава
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,07	0,08
Органическое вещество	0,01	0,01
Карбонаты	?	0,18
Итого	0,08	0,26

Как видно из полученных данных, карбонаты, входящие в состав образца и уверенно диагностируемые по химическому анализу, на гистограмме интенсивности буферности отражения не имеют. Возможно, это связано с тем, что они, с одной стороны, имеют обломочное происхождение, а, с другой стороны, покрыты поверхностными пленками.

Щелочная буферность образца равна 24,65 мг-экв/100 г грунта (рис.52).

Буферная емкость образца **делювиальной супеси  $edQ_{\text{п-ш}}$ , г.Буденновск**, исходя из химико-минерального состава (глава 2) определяется компонентами:

- плагиоклаз – 19,0 %, что в пересчете на альбит эквивалентно 217,56 мг-экв/100 г;
- микроклин – 1,0 %, что эквивалентно 10,76 мг-экв/100 г;
- глинистые минералы – 15,5 %, что при плотности скелета 1,49 г/см<sup>3</sup>, используя значение 0,03 кмоль-экв/м<sup>3</sup> на 1 % глины [254] эквивалентно 31,0 мг-экв/100 г;
- карбонаты – 7,8 %, что эквивалентно 156,0 мг-экв/100 г;
- подвижные соединения закисного железа – 0,8 %, что в пересчете на гетит эквивалентно 27,06 мг-экв/100 г;
- органическое вещество – 0,12 % в пересчете на гуминовую кислоту, используя значение 3,0 мг-экв/г для карбоксильных радикалов [254] эквивалентно 0,36 мг-экв/100 г;
- гидрокарбонаты – 0,25 %, что эквивалентно 4,10 мг-экв/100 г.;
- обменный Ca<sup>2+</sup> - 8,3 мг-экв/100 г.

Таким образом, общую кислотную буферность исследованного грунта можно оценить в 454,17 мг-экв/100 г, при этом «быстрая буферность» может составлять приблизительно 195,82 мг-экв/100 г, главным образом за счет содержания карбонатов.

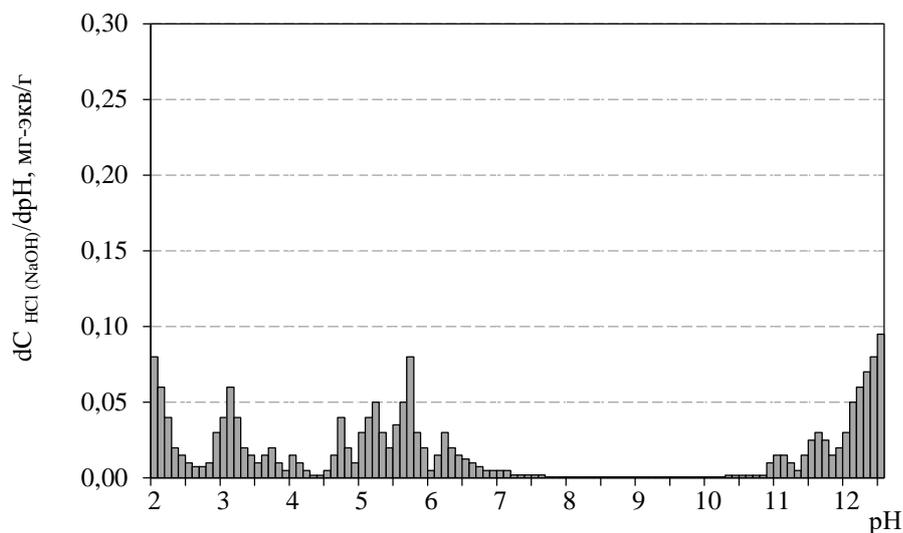


Рис.53. Интенсивность кислотно-щелочной буферности делювиальной супеси  $ed(Q_{II-III})$ , г.Буденновск

Гистограмма кислотной буферности супеси ( $edQ_{II-III}$ ), отобранной на территории г.Буденновск, имеет более классический вид, отражающий последовательный набор реакций нейтрализации: от наиболее реакционного минерального компонента до наиболее устойчивого (в области быстрой буферности). Данные, представленные на рис.53, показывают, что общая кислотная буферность супеси ( $edQ_{II-III}$ ) обусловлена наличием в ее составе: аморфных соединений  $Fe^{2+}$  (0,22 мг-экв/г), карбонатов (0,57 мг-экв/г), обменных катионов (0,07 мг-экв/г), активных радикалов органических кислот (0,08 мг-экв/г), растворимых гидрокарбонатов (0,22 мг-экв/г). Щелочная буферность супеси ( $d-pQ_{III}$ ) обусловлена обменным магнием (0,03 мг-экв/г) и гипсом (0,10 мг-экв/г). Суммарная щелочная буферность образца – 0,15 мг-экв/г.

Таблица 26

Результаты определения кислотной буферности делювиальной супеси  $ed(Q_{II-III})$ , г.Буденновск

Компонент, определяющий буферность	Кислотная буферность, мг-экв/г грунта	
	титрование	анализ состава
$Fe_2O_3$	0,215	0,271
Органическое вещество	0,08	0,004
Обменный кальций	0,07	0,083
Карбонаты	0,57	1,56
Гидрокарбонаты	0,025	0,041
Итого	0,96	1,96

Основные различия в экспериментально полученном значении «быстрой» кислотной буферности и ее теоретической величины объясняются неполным растворением карбонатов (табл.26). Во-первых, этот факт обусловлен большой долей доломита – 2,2 %, а, во-вторых, видимо, сказывается различная дисперсность минерала, на что, в частности, указывает наличие нескольких локальных пиков на диаграмме интенсивности буферности (рис.53).

Буферная емкость образца **пролювиально-делювиального суглинка  $p-dQ_{III-IV}$ , г.Магас**, исходя из химико-минерального состава (глава 2) определяется компонентами:

- плагиоклаз – 20,0 %, что в пересчете на альбит эквивалентно 305,35 мг-экв/100 г;
- микроклин – 4,0 %, что эквивалентно 51,66 мг-экв/100 г;
- пироксены – 2,0 %, что эквивалентно 9,32 мг-экв/100 г;
- глинистые минералы – 29,0 %, что при плотности скелета 1,53 г/см<sup>3</sup>, используя значение 0,03 кмоль-экв/м<sup>3</sup> на 1 % глины [254] эквивалентно 130,5 мг-экв/100 г;
- карбонаты – 11,2 %, что эквивалентно 224,0 мг-экв/100 г;
- подвижные соединения закисного железа – 0,7 %, что в пересчете на гетит эквивалентно 26,34 мг-экв/100 г;
- органическое вещество – 1,29 % в пересчете на гуминовую кислоту, используя значение 3,0 мг-экв/г для карбоксильных радикалов [254] эквивалентно 3,87 мг-экв/100 г;
- гидрокарбонаты – 0,06 %, что эквивалентно 1,0 мг-экв/100 г.;
- водорастворимый  $Ca^{2+}$  - 4,0 мг-экв/100 г.; обменный  $Ca^{2+}$  - 8,9 мг-экв/100 г.

Таким образом, общую кислотную буферность исследованного грунта можно оценить в 764,93 мг-экв/100 г, при этом «быстрая буферность» может составлять приблизительно 265,11 мг-экв/100 г, как и в предыдущем образце, главным образом за счет содержания карбонатов.

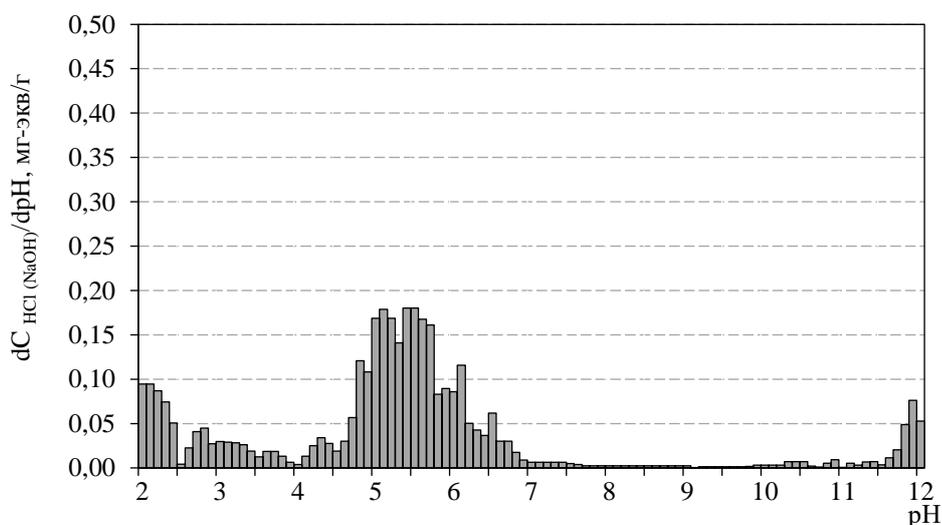


Рис.54. Интенсивность кислотно-щелочной буферности образца пролювиально-делювиального суглинка  $p-dQ_{III-IV}$ , г.Магас

На гистограмме кислотной буферности пролювиально-делювиального суглинка ( $p-dQ_{III-IV}$ ), отобранного на территории г.Магас, выделяется следующий последовательный набор реакций нейтрализации: буферный интервал при  $pH < 2,5$  с емкостью 0,41 мг-экв/100г грунта (растворение алюмосиликатов), при  $pH 2,5-3,5$  с емкостью 0,34 мг-экв/100г грунта (растворение гидроокислов полуторных элементов), при  $pH 3,6-3,7$  с емкостью 0,04 мг-экв/100г грунта (протонирование органики), при  $pH 4,1-4,4$  с емкостью 0,1 мг-экв/100г грунта (обменные реакции), при  $pH 4,7-6,9$  с емкостью 2,28 мг-экв/100г грунта (растворение карбонатов), при  $pH 7,0-9,6$  с емкостью 0,7 мг-экв/100г грунта (растворение гидрокарбонатов). Суммарная «быстрая буферность» образца по отношению к кислоте составляет таким образом 277,0 мг-экв/100 г грунта, причем практически все компоненты минерального состава вносят соответствующий вклад в ее значение, что и определяет высокую сходимость с данными определения минерального состава (табл.27).

Таблица 27

Результаты определения кислотной буферности делювиальной супеси  $ed(Q_{II-III})$ , г.Буденновск

Компонент, определяющий буферность	Кислотная буферность, мг-экв/г грунта	
	титрование	анализ состава
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,34	0,263
Органическое вещество	0,04	0,039
Обменный кальций	0,10	0,089
Карбонаты	2,28	2,24
Гидрокарбонаты	0,01	0,01
Итого	2,77	2,68

Щелочная буферность супеси ( $d-pQ_{III}$ ) обусловлена гидрокарбонатами (0,012 мг-экв/г), обменным магнием (0,03 мг-экв/г) и гипсом (0,042 мг-экв/г). Суммарная щелочная буферность образца – 8,4 мг-экв/100 г грунта.

#### 4.3. Глинистые грунты дочетвертичного возраста

Глина легкая каолинитового состава, е N<sub>1</sub> (Положское месторождение, Украина) - образец отличается высокой чистотой и практически не содержит примесей. «Быстрая» кислотная буферность определяется по сути только емкостью катионного обмена – 5,1 мг-экв/100 г и органическим веществом - 1,35 мг-экв/100 г (при содержании органики 0,45 %). pH водной вытяжки – 5,97.

Потенциометрическое титрование 5 %-ной суспензии образца в 0,01 н растворе нитрата калия (фоновый электролит) проводилось 0,1 раствором HCl с экспозицией 3 минуты.

В целом, гистограмма интенсивности буферности (рис.55) отражает монотонно возрастающую в кислой области зависимость, с двумя интервалами повышенной буферности. Первый отмечается в диапазоне значений pH 4,0-6,0, с емкостью 1,54 мг-экв/100 г, и обусловлен, видимо, поглощением ионов водорода обменным комплексом. Однако, это существенно меньше полной емкости обмена образца – 2,75 мг-экв/100 г. То есть, поглощение ионов водорода обменным комплексом каолинита не дает полного нейтрализующего эффекта.

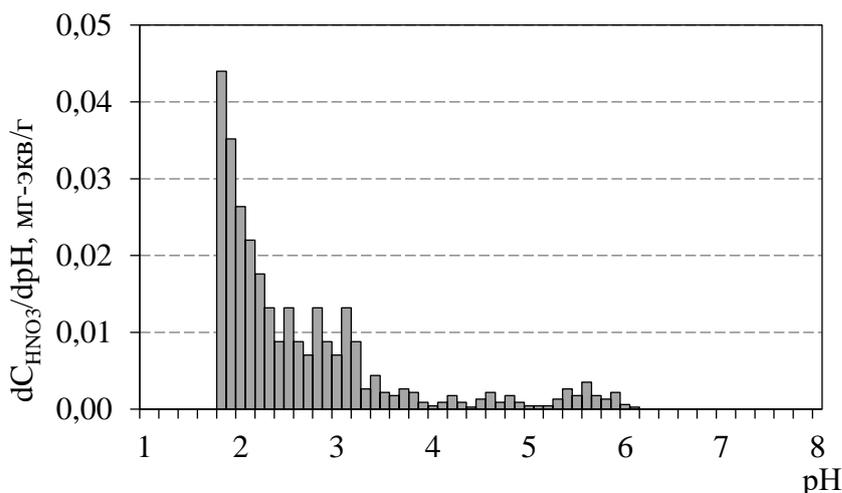
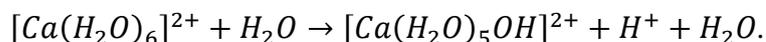


Рис.55. Интенсивность кислотной буферности каолинита,  $e_{N_1}$  (Положское месторождение)

Это, в первую очередь, обусловлено гидролизом вытесняемых из обменного комплекса катионов щелочноземельных металлов – в данном случае преимущественно кальция - после попадания в контактирующий раствор. В разбавленных растворах хлорида кальция негидрализованные катионы находятся в виде гексааквакомплексов типа  $[Ca(H_2O)_6]^{2+}$ , имеющих структуру правильного октаэдра, а гидролиз протекает по схеме [182]:



Как следствие, образующийся ион водорода снижает буферный эффект каолинита по отношению к кислоте при потенциометрическом титровании. Для разбавленных растворов хлорида кальция указанный эффект гидролиза катиона можно оценить согласно [182]:

$$pH = 7 - 0,5 \cdot \lg C_{\text{соли}} + 0,5 \cdot \lg K_b,$$

где  $\lg C_{\text{соли}}$  – концентрация соли,  $\lg K_b$  – константа диссоциации гидроксокомплекса кальция по первой ступени.

Так как это общий эффект для глинистых минералов, то с точки зрения буферности предпочтительно заполнение обменного комплекса одновалентными катионами, которые, будучи вытесненными в раствор, образуют с наиболее распространенными анионами пару,

соответствующую соли сильной кислоты и сильного основания, а буферный эффект проявляется в полной мере.

Второй явный буферный эффект – 3,46 мг-экв/100 г. - фиксируется в диапазоне значений рН 2,3-3,2 и по классификации .Б.Ульриха (1983) и У.Швертманна (1987) должен соответствовать выщелачиванию катионов железа из минеральной матрицы. Однако, согласно анализам состава исходного образца, положский каолинит не содержит аморфных гидроокисных соединений железа, хотя содержание  $Fe_2O_3$  в образце составляет 1,45 % (табл.15). Было бы заманчиво связать выделенный интервал только с выщелачиванием железа, но тогда останется необъясненным факт, что алюминий, являясь более чувствительным к кислотной обработке и содержание оксида которого в образце превышает 30 %, практически дает слабо выраженный буферный интервал в диапазоне значений рН 3,3-4,2. Таким образом, вид гистограммы интенсивности буферности следует рассматривать применительно к общему гидролизу кристаллической решетки, интенсивность которого возрастает с увеличением кислотности контактирующего раствора. Общая кислотная буферность положского каолина при снижении рН от 6,14 (рН водной вытяжки) до 2 составляет 21,26 мг-экв/100 г.

**Глина легкая каолинитового состава (е Р<sub>1-2</sub>)** Аркалыкского месторождения (Кустанайская обл., Казахстан). Этот каолинит отличается от положского несколько меньшей толщиной кристаллитов – не более 30 элементарных слоев, а также существенным содержанием окислов и гидроокислов полуторных элементов – до 6,3 %, причем 2/3 от этого количества приходится га бемит и гиббсит.

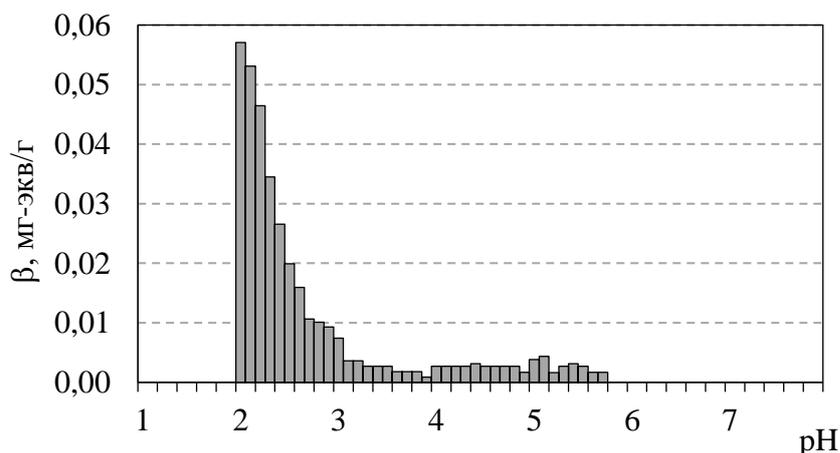


Рис.56. Интенсивность кислотной буферности огнеупорной глины каолинитового состава (е Р<sub>1-2</sub>), Аркалыкское месторождение

Потенциометрическое титрование 5 %-ной суспензии образца в 0,01 н растворе нитрата калия (фоновый электролит) проводилось 0,1 раствором HCl с экспозицией 3 минуты.

Несмотря на высокую потенциальную буферность указанных соединений - содержание 1,5 % бемита эквивалентно кислотной буферности в 75,0 мг-экв/100 г; содержание 3,2 % гиббсита - кислотной буферности в 121,5 мг-экв/100 г; содержание 1,6 % гетита - кислотной буферности в 54,1 мг-экв/100 г, - экспериментально определенное значение кислотной буферности невелико (рис.56).

Гистограмма интенсивности буферности аркалыкской огнеупорной глины подобна таковой для просяновского каолинита (рис.56). Ионообменная буферность проявляется в диапазоне рН 4,0-5,8 и составляет 4,83 мг-экв/100 г., общая кислотная буферность при снижении рН от 5,74 (рН водной вытяжки) до 2 составляет 36,09 мг-экв/100 г. Обе характеристики выше, чем у положского каолинита, что закономерно обусловлено меньшим совершенством кристаллической решетки каолинита, на который приходится 80 % минерального состава образца, а также большим количеством соединений полуторных окислов. Однако, ни одно из них не проявляется в виде четкого интервала на гистограмме, что, видимо, следует отнести за счет хорошей окристаллизованности минералов (проявляются на рентгенограмме) и, как следствие, медленной растворимости в кислых условиях [302].

**Глина тяжелая монтмориллонитового состава (K<sub>2</sub> sn).** Для оценки кислотно-основной буферности (КОБ) Са-монтмориллонита выполнено потенциометрическое титрование 10 %-ной суспензии добавлением 0,1 н растворов NaOH и HCl по 0,5-1,0 мл через каждые 3 минуты. Результаты представлены в виде гистограммы интенсивности КОБ (рис.57).

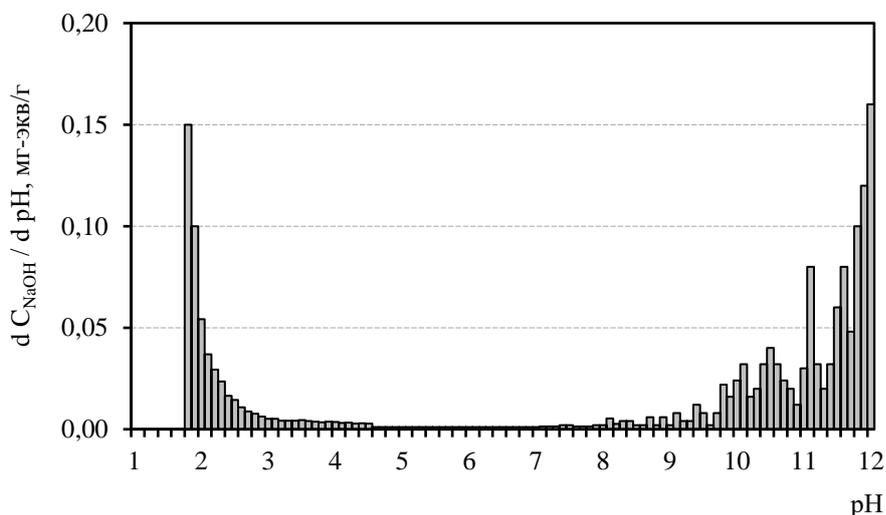


Рис.57. Интенсивность кислотно-основной буферности Са-формы монтмориллонита K<sub>2</sub> sn (Бахчисарайский район, Крым), 10 % водная суспензия

В кислой области гистограмма интенсивности буферности похожа на таковые для каолинитов и практически не содержит явно выраженных интервалов, которые можно было бы сопоставить с известными реакциями. При этом общая кислотная буферность

монтмориллонита при уменьшении рН с 6,1 до 1,8 составляет 53,56 мг-экв/100 г. Это свидетельствует о комплексном механизме взаимодействия минерала с кислотой, который можно представить следующим образом. На первой стадии взаимодействия начинается обменное поглощение ионов водорода, которое сопровождается, как указано ранее, выносом в контактирующий раствор ионов кальция с последующим его гидролизом по кислому типу. При дальнейшем падении рН начинается гидролиз кристаллической решетки минерала с освобождением ионов алюминия, железа и магния (рис.5), которые в свою очередь сначала частично поглощаются обменным комплексом, а с увеличением кислотности среды также замещаются на ионы водорода. В результате параллельного протекания процесса индивидуальный характер реакций затушевывается.

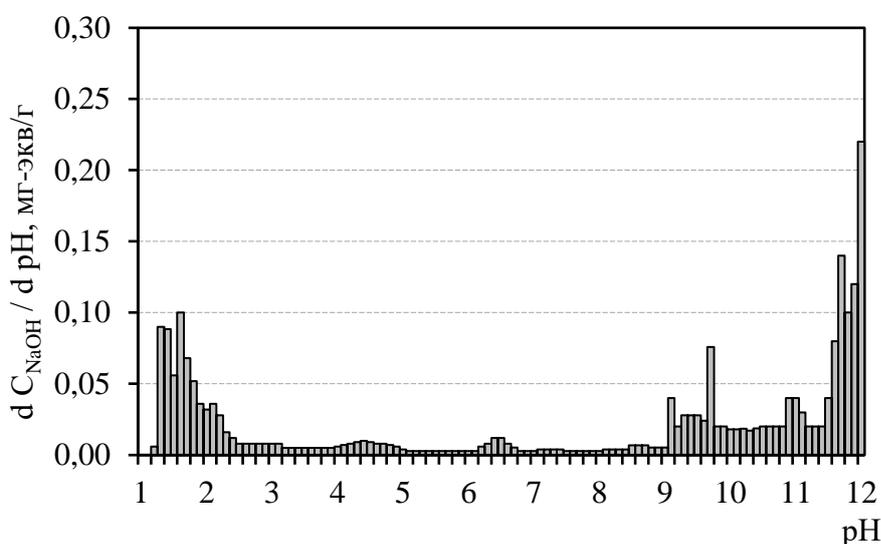


Рис.58. Интенсивность кислотно-основной буферности Са-формы монтмориллонита  $K_2Sn$  (Бахчисарайский район, Крым), 10 % суспензия в 0,01 н растворе HCl

Для конкретизации структуры кислотно-основной буферности (КОБ) Са-монтмориллонита было выполнено потенциометрическое титрование 1 %-ной суспензии в 0,01 н растворе HCl (срок старения 1 сутки) добавлением 0,1 н NaOH по 0,5-1,0 мл через каждые 3 минуты. Результаты представлены в виде гистограммы интенсивности КОБ (рис.58). В этом случае трансформация обменного комплекса уже завершена, поэтому гистограмма буферности кислой суспензии выгодно отличается от буферности водной.

Строго говоря, потенциометрическое титрование кислых суспензий глинистых минералов достаточно хорошо изученный процесс. Кратко результаты этих исследований можно свести к нескольким следующим положениям. На потенциометрических кривых титрования Н- Н-Al- и Al-форм монтмориллонита и вермикулита наблюдается три [458, 465, 469, 470] или даже четыре [436] скачка потенциала. Первый обусловлен нейтрализацией свободной кислоты, второй - нейтрализацией обменного  $Al^{3+}$ , третий - осаждением

полигидроксокатионов алюминия [458, 470, 510] или нейтрализацией алюмосиликатных соединений за счет частичного кислотного растворения кристаллической решетки [465]. Четвертый перегиб авторы объяснили взаимодействием гидроксил-ионов с октаэдрическим алюминием или группами Si-O-Al на боковых сколах глинистых кристаллитов.

Суспензия Са-монтмориллонита на основе 0,1 н HCl со сроком старения в 1 сутки изначально предполагает, что в суспензионную среду частично вынесены обменные катионы, а также продукты гидролиза кристаллической решетки минерала, среди которых можно в той или иной степени предполагать присутствие  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Si(OH)_4$ ,  $Al^{3+}$ . Гистограмма интенсивности буферности (рис.42) показывает соответствующие буферные интервалы, обусловленные:

- 1,0-3,1 – нейтрализацией свободной кислоты, на фоне которой проявляется рефлекс при рН 1,6-2,3 с интенсивностью не более 0,380 мг-экв/г, соответствующий осаждению  $Fe(OH)_3$ ;
- 4,1-5,0 - осаждением  $Al(OH)_3$  с интенсивностью 0,072 мг-экв/г;
- 6,2-7,0 - осаждением  $Fe(OH)_2$  или осаждением полигидроксокатионов алюминия емкостью 0,060 мг-экв/г;
- 8,9-9,1 - частичным растворением аморфного кремнезема, емкостью 0,04 мг-экв/г;
- 9,1-9,2 – переходом бикарбонат-ионов в карбонат-ионы, емкостью 0,10 мг-экв/г;
- 9,3-11,1 – обменным поглощением натрия, емкостью 0,504 мг-экв/г;
- 11,3-11,8 - осаждением портландита за счет кальция, вытесненного ранее из обменного комплекса, емкостью 0,38 мг-экв/г.

Совершенно очевидно, что монтмориллонит является великолепным материалом для создания геохимических барьеров, реализованных на принципах ионно-обменной иммобилизации. Более того, предварительная кислотная обработка минерала с последующей нейтрализацией привела к увеличению сорбционного потенциала монтмориллонита приблизительно на 0,26 мг-экв/г (приблизительно на 20 %) за счет ухудшения степени кристалличности его структурной решетки: количество поглощенного натрия составляет 1,14 мг-экв/г, тогда как количество кальция, остающегося в обменном комплексе, равно приблизительно 0,38 мг-экв/г. Такое увеличение как раз и объясняется появлением аморфных гидроокислов железа и алюминия, также обладающих высоким сорбционным потенциалом. Этот принцип, например, предлагает к реализации Е.В.Кормош [135] для очистки сточных вод, или В.М.Кнатько с соавторами [133] - для повышения эффекта экобетонирования.

Для сравнения приведем также гистограмму интенсивности буферности для 5 %-ной кислой суспензии Na-формы монтмориллонита (рис.59).

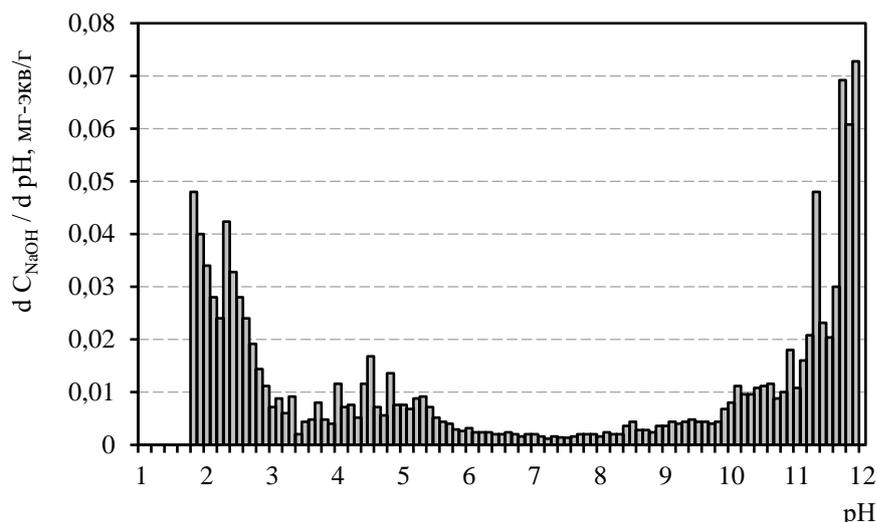


Рис.59. Интенсивность кислотно-основной буферности Na-формы монтмориллонита  $K_2$  sp (Бахчисарайский район, Крым), 5 % суспензия в 0,01 н растворе HCl

Гистограмма интенсивности буферности (рис.42) показывает соответствующие буферные интервалы, обусловленные:

- 1,8-3,4 – нейтрализацией свободной кислоты, на фоне которой проявляется рефлекс при pH 2,3-3,3 с интенсивностью не более 0,203 мг-экв/г, соответствующий осаждению  $Fe(OH)_3$ ;
- 3,5-6,3 - осаждением  $Al(OH)_3$  и, видимо, частичным вытеснением ионов водорода из обменного комплекса с интенсивностью 0,189 мг-экв/г;
- 8,4-8,5 – переходом бикарбонат-ионов в карбонат-ионы, емкостью 0,01 мг-экв/г;
- 8,9-11,1 – обменным поглощением натрия, емкостью 0,168 мг-экв/г;
- 11,3-11,8 - осаждением портландита за счет кальция, вытесненного ранее из обменного комплекса, емкостью 0,280 мг-экв/г (содержание  $Ca^{2+}$  в обменном комплексе 26 мг-экв/100 г).

Таким образом, положение основных буферных интервалов практически не зависит от начального состава обменного комплекса.

Для обеих катионозамещенных форм монтмориллонита, рН<sub>тэ</sub>, отвечающая середине второго скачка потенциала, практически не изменяется, равняясь 7,97 - для Ca-формы и 7,96 - для Na-формы. Эти значения в принципе соответствуют полученным Л.К.Танкаевой с соавторами [277] – 8,3-8,4, которые считали вслед за П.Н. Грабаровым и З.А.Уваровой [98], что указанное значение рН соответствует полной нейтрализации Н-формы глины, то есть достижению точки нулевого заряда.

**Суглинок тяжелый пылеватый, «синяя глина», лонтоваская свита нижнего кембрия (Є1 In), Ленинградская область.** Синяя глина, образовавшаяся в условиях эпиконтинентального моря, характеризуется преимущественно кварц-гидроалюминатным

составом (содержание минералов 44,7 и 24,6 % соответственно), хотя в составе глинистой фракции отмечаются еще каолинит, смешаннослойные минералы иллит-сметитового ряда и железистый хлорит, при полном отсутствии карбонатов. В целом состав отражает генетические особенности осадконакопления – присутствие смешаннослойных минералов для фаций открытого моря нехарактерно.

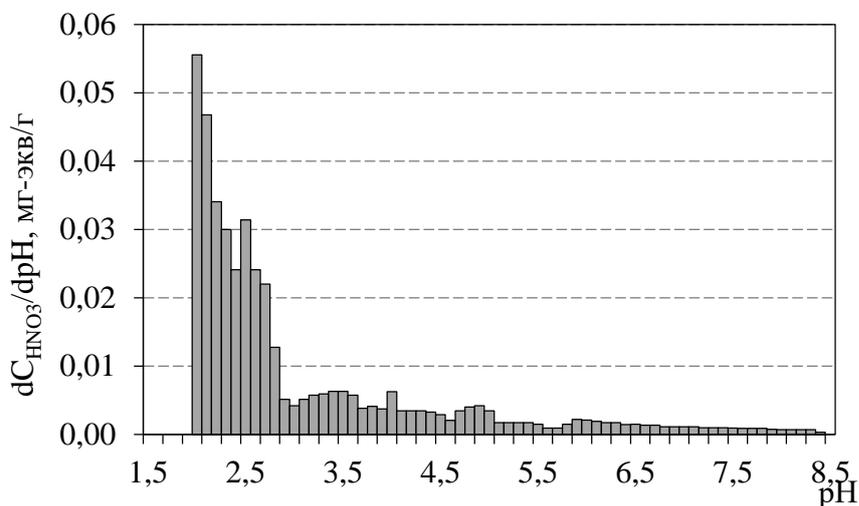


Рис.60. Интенсивность кислотно-основной буферности синей кембрийской глины ( $C_1$  In), Ленинградская область. 5 % суспензия в 0,001 н  $KNO_3$  Время экспозиции - 3 мин

Высокое начальное значение рН – 8,45 обусловлено присутствием бикарбонатов щелочноземельных элементов в количестве 0,010 мг-экв/100 г, нейтрализация которых протекает до рН 7,1 (рис.60). Обменные реакции в диапазоне рН 4,6-7,1, растянутые на весьма широкий интервал кислотности, видимо, вследствие полиминерального состава образца, выражаются в буферности величиной 0,047 мг-экв/100 г., что приблизительно в три раза меньше емкости катионного обмена. Широкий буферный интервал без явно выраженных максимумов – диапазон значений рН 3.1-4,6 – обусловлен выщелачиванием преимущественно алюминия. Этот интервал характеризуется интенсивностью буферности в 12,90 мг-экв/100 г и, возможно, алюминий попадает в раствор транзитом через обменный комплекс глинистых минералов. Наконец, последний буферный интервал в диапазоне значений рН 2,5-3,0, наиболее характерный, обусловлен выносом закисного железа и имеет емкость 9,54 мг-экв/100 г. Таким образом, общая кислотная буферность синей кембрийской глины в диапазоне рН от 8,45 до 2 составляет 41,9 мг-экв/100 г.

**Суглинок тяжелый пылеватый гидрослюдистого состава ( $K_1 a_{1-2}$ ).** Несмотря на высокое содержание доломита – 14 %, что обуславливает высокое значение рН исходной суспензии – 9,10, его растворения в условиях эксперимента не происходит, а соответствующий буферный интервал практически не выражен (рис.61). В этом случае проявляется такой же

эффект, как для образца кварцевого песка,  $J_{3v}$ , так как карбонатная часть образца нацело представлена скелетами фораменифер [48], требующих более жесткой обработки. Общая буферность карбонатного интервала составила 1,23 мг-экв/100 г., что эквивалентно количеству карбонатов в 0,06 %.

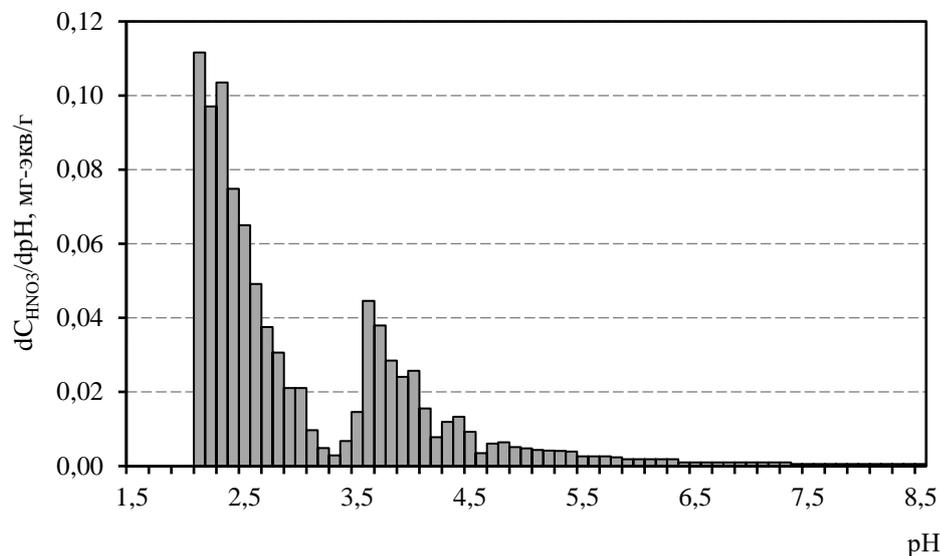


Рис.61. Интенсивность кислотно-основной буферности гидрослюдистой глины ( $K_1 a_{1-2}$ ), Бахчисарайский район. 5 % суспензия в 0,001 н  $KNO_3$  Время экспозиции - 3 мин

Буферный интервал в диапазоне значений pH 4,2-5,8 общей емкостью 13,80 мг-экв/100 г обусловлен главным образом растворением карбонатов и обменным поглощением ионов водорода. Если учесть, что емкость поглощения исходного образца составляет 13 мг-экв/100 г., то, видимо, присутствие в контактирующем растворе гидрокарбонат-ионов частично подавляет гидролиз ионов кальция.

Буферный интервал в диапазоне значений pH 3,4-4,1 емкостью 19,78 мг-экв/100 г. возникает вследствие экстракции алюминия из кристаллической решетки глинистых минералов. Отметим, что интенсивность буферности в этом случае выше, чем для образца синей кембрийской глины ( $\epsilon_1 ln$ ). Поскольку дисперсность гидрослюды в обоих образцах сопоставима, определяющим фактором, видимо, является общее содержание минерала: 30 % против 24,6 % в синей кембрийской глине ( $\epsilon_1 ln$ ). Хотя, учитывая высокое содержание доломитизированных скелетов фораменифер, возможно, повышенная интенсивность буферности обусловлена их частичным растворением.

Наконец, последний буферный интервал в диапазоне значений pH 2,3-3,2 емкостью 59,1 мг-экв/100 г. обусловлен выщелачиванием катионов закисного железа и по емкости практически сопоставим с образцом синей кембрийской глины ( $\epsilon_1 ln$ ).

Общая кислотная буферность суглинка ( $K_1 a_{1-2}$ ) в диапазоне рН от 9,10 до 2 составляет 95,3 мг-экв/100 г., что более чем в два раза превышает кислотную буферность аналогичного по составу образца суглинка ( $C_1 In$ ).

**Алеврит полиминерального состава ((P<sub>2ur</sub>)).** Титрование 10 % суспензии образца проводилось раствором HCl с концентрацией 0,1 мг-экв/мл, дискретно по 0,5-1,0 мл с экспозицией 5 минут. Гистограмма интенсивности буферности показывает хорошо интерпретируемую серию буферных превращений (рис.46).

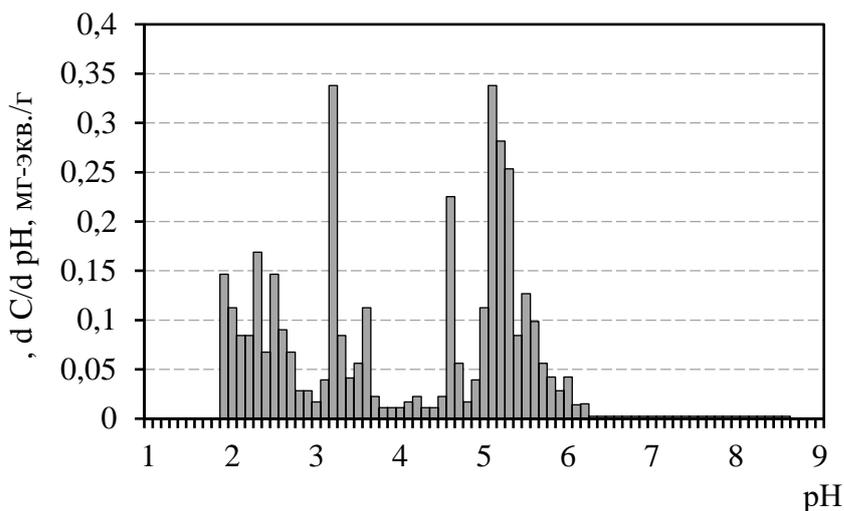


Рис.62. Интенсивность кислотно-основной буферности алеврита полиминерального состава ((P<sub>2ur</sub>), г.Нижний Новгород. Время экспозиции - 5 мин

Как видно из диаграммы (рис.62) кислотная буферность суглинка (P<sub>2ur</sub>) определяется:

- растворением карбонатов – буферный интервал в диапазоне рН 4,8-6,2 с интенсивностью 155,02 мг-экв/100 г. Это эквивалентно приблизительно 14,3 % доломита. Снижение крутизны скачка титрования в диапазоне значений рН 3,7-4,5 также может быть обусловлено продолжающимся растворением карбонатов. Можно предположить, что увеличение времени установления равновесия после подачи порции титранта позволит реализовать реакцию практически до конца;
- реакциями ионного обмена – буферный интервал в диапазоне рН 4,5-4,7 с интенсивностью 30,42 мг-экв/100 г, что вполне согласуется с высоким содержанием в образце смешаннослойных минералов;
- растворением аморфных соединений алюминия и, возможно, частичным гидролизом полевых шпатов – буферный интервал в диапазоне рН 3,0-3,8 с интенсивностью 72,30 мг-экв/100 г;

- растворением аморфных соединений железа и, возможно, частичным гидролизом гидрослюд и хлорита – буферный интервал в диапазоне рН 2,2-2,9 с интенсивностью 68,17 мг-экв/100 г.

Таким образом, суммарная кислотная буферность алеврита (P<sub>2ur</sub>) составляет 373,2 мг-экв/100 г при снижении рН с 8,6 до 2, что значительно превосходит аналогичные показатели для мономинеральных глин.

**Глина тяжелая песчанистая полиминеральная (J<sub>3ox3-km1</sub>).** Титрование также проводилось раствором HCl с концентрацией 0,1 мг-экв/мл, дискретно по 0,5-1,0 мл, время установления равновесия после добавления титранта 5 минут.

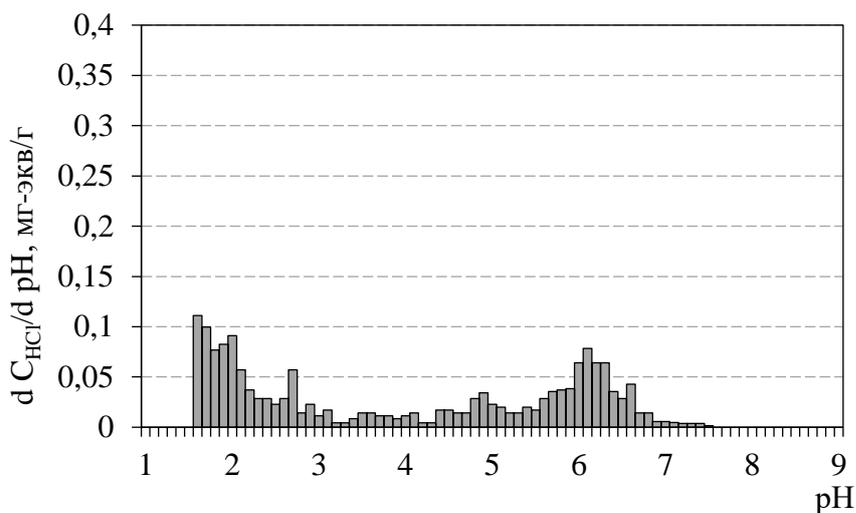


Рис.63. Интенсивность кислотно-основной буферности глины тяжелой полиминеральной (J<sub>3ox3-km1</sub>), г.Москва. Время экспозиции - 5 мин

Как видно из диаграммы (рис.63), все основные реакции нейтрализации кислоты проявляются убедительно, а кислотная буферность глины (J<sub>3ox3-km1</sub>) определяется:

- растворением карбонатов – буферный интервал в диапазоне рН 5,3-7,5 с интенсивностью 62,54 мг-экв/100 г. Это эквивалентно приблизительно 3,13 % кальцита;
- реакциями ионного обмена – буферный интервал в диапазоне рН 4,4-5,2 с интенсивностью 18,23 мг-экв/100 г, что хорошо согласуется с емкостью катионного обмена исходного образца;
- растворением аморфных соединений алюминия и, возможно, частичным гидролизом полевых шпатов – буферный интервал в диапазоне рН 3,3-4,3 с интенсивностью 6,41 мг-экв/100 г;
- растворением аморфных соединений железа и, возможно, частичным гидролизом гидрослюд и хлорита – буферный интервал в диапазоне рН 1,9-3,2 с интенсивностью 50,29 мг-экв/100 г.

Таким образом, суммарная кислотная буферность тяжелой полиминеральной глины ( $J_{30x3-km1}$ ) составляет 133,48 мг-экв/100 г при снижении pH с 7,5 до 1,8, что также существенно превосходит аналогичные показатели для мономинеральных глин.

**Брусит (PZ), Кульдурское м-ние.** Существенный интерес представляет потенциометрическое титрование скарна, содержащего в составе только карбонаты и гидроксид магния, с небольшой примесью лизардита (см. главу 2). Титрование проводилось раствором HCl с концентрацией 0,0985 мг-экв/мл, дискретно по 0,5-1,0 мл, время установления равновесия после добавления титранта 3 минуты.

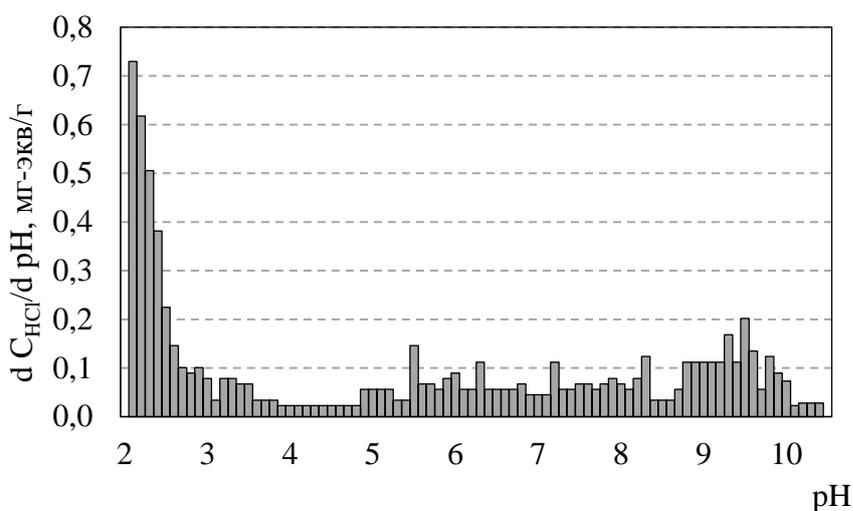


Рис.64. Интенсивность кислотно-основной буферности брусита (PZ), Кульдурское м-ние. Время установления равновесия - 3 мин

На гистограмме интенсивности кислотно-основной буферности выделяется три основных буферных интервала (рис.64), при этом скачки титрования также характеризуются снижением крутизны, что является верным признаком растянутости реакций по интервалам кислотности. Кислотная буферность образца определяется следующими реакциями:

- нейтрализацией свободной щелочи - буферный интервал в диапазоне pH 10,1-10,5 с интенсивностью 10,66 мг-экв/100 г;
- растворением брусита - буферный интервал в диапазоне pH 8,5-10,0 с интенсивностью 171,71 мг-экв/100 г, что эквивалентно приблизительно 5 % минерала. В данном случае существенную роль в реакционной способности брусита играют кристаллическая структура минерала и гранулометрический состав зерен, поскольку ранее нами было показано, что осаждение гидроксида магния наблюдается в интервале значений pH 10,0-10,4 [232, 233];
- растворением кальцита и магнезита - буферный интервал в диапазоне pH 4,9-8,4 с интенсивностью 236,80 мг-экв/100 г, что эквивалентно приблизительно 10 %-ному

содержанию минералов в образце. Оба минерала являются вторичными по отношению к бруситу и, как следствие, в большей мере реагируют с кислотой в условиях эксперимента; – видимо, растворением лизардита - буферный интервал в диапазоне рН 3,2-3,8 с интенсивностью 39,28 мг-экв/100 г, что эквивалентно приблизительно 1,8 %-ному содержанию минерала.

Суммарная кислотная буферность брусита (PZ) составляет 774,38 мг-экв/100 г.

#### 4.4. Сравнительная характеристика кислотной буферности дисперсных грунтов

Сравнительный анализ полученных результатов показывает, что кислотная буферность песчаных грунтов практически не зависит от дисперсности, а по-существу полностью определяется их генезисом (табл.28).

Таблица 28

Общая кислотная буферность песчаных грунтов (в сравнении с дистиллированной водой)

Грунт	рН <sub>исх</sub> суспензии	Кислотная буферность, мг-экв/100г.							Сумма
		Текущее значение рН							
		> 8 <sup>1</sup>	8-7 <sup>2</sup>	7-6 <sup>3</sup>	6-5 <sup>4</sup>	5-4 <sup>5</sup>	4-3 <sup>6</sup>	3-2 <sup>7</sup>	
Песок средней крупности ( <i>mJ3v2</i> )	7,43		0,11	0,23	0,23	0,23	0,23	6,65	7,67
Песок мелкий ( <i>mK1a1</i> )	6,76		0,11	0,23	0,23	0,23	0,23	2,54	3,56
Песок мелкий ( <i>mQmkp</i> )	8,62	0,78	1,23	4,28	27,71	34,82	48,23	65,06	182,14
Песок крупный ( <i>alQIV</i> )	7,12		0,08	1,41	0,42	0,44	0,77	14,89	18,02
Песок пылеватый ( <i>fglQims<sup>2</sup></i> )	6,21					0,02	1,75	1,56	3,32

Примечание: расшифровка буферных интервалов соответствует таблице 31.

Пылеватый флювиогляциальный песок (*fglQims<sup>2</sup>*) характеризуется наименьшей кислотной буферностью, поскольку он накапливался как результат водного переотложения обломочного материала, образовавшегося в результате гляциального переноса, то есть, по Н.М.Страхову [цит. по: 120], представляющего собой самый бедный, химически незрелый тип литогенеза. Как следствие, все минеральные компоненты состава оказываются относительно устойчивыми к кислотному воздействию. Более того, кислая реакция порового раствора практически исключает накопление типоморфных соединений щелочноземельных элементов,

да и вклад соединений полуторных элементов оказывается невелик на фоне остальных образцов.

Напротив, мелкий песок из разреза верхнеплейстоценовой морской террасы (*mQmkr*, г.Сочи), накапливавшийся в пляжной зоне в условиях теплого моря, недалеко от источников сноса, характеризуется пестрым минеральным составом и существенным количеством соединений, обеспечивающих существенную величину «быстрой буферности» (табл.28).

Остальные образцы - средний песок (*J3v2*), г.Люберцы, мелкий песок (*mK1a1*), г.Москва, крупный аллювиальный песок (*alQIV*), г.Москва - залегают в зоне аэрации, в областях с достаточным увлажнением, в силу чего оказываются хорошо промытыми. В результате выноса подвижных элементов из всех соединений, которые могут обеспечивать кислотную буферность, в сколько-нибудь значимом количестве в их составе остаются только соединения закисного железа (2,54-14,89 мг-экв/100 г) при суммарной кислотной буферности на уровне 3,56-18,02 мг-экв/100 г (табл.28).

Экспериментальные данные для всей совокупности глинистых грунтов показывают, что наибольшие расхождения в значениях кислотной буферности грунтов, полученной по кривым потенциометрического титрования и рассчитанной по результатам химико-минерального анализа, как правило, не совпадают по причине занижения первой из указанных величин. Причем можно считать установленным факт коренного влияния гранулометрического состава грунтов: чем больше дисперсность грунта, тем больше теоретически рассчитанное значение кислотной буферности превышает экспериментальную величину. Очевидно, что это отличие обусловлено вкладом силикатной буферной зоны, возникающей за счет гидролиза алюмосиликатной составляющей грунтов, поскольку что скорость протекания реакций гидролиза глинистых минералов – иллита и каолинита – существенно медленнее буферных реакций, обычно оцениваемых при потенциометрическом титровании с дискретностью подачи титранта 3-10 мин. Некоторый вклад в это вносят и полевые шпаты, также легко подвергающиеся гидролизу в сильноокислых обстановках.

В этой связи возникает закономерный вопрос, насколько будут соотноситься друг с другом величины кислотной буферности, определенные в статическом режиме и в динамическом режиме (при прямой фильтрации кислого раствора). Эксперименты, проведенные на образцах озерно-аллювиального суглинка *la3(QIII<sup>2-3</sup>)*, отобранного из разреза III надпойменной террасы р.Вах (Самотлорское месторождение, Западная Сибирь), позволили получить следующие результаты:

- кислотная буферность, определенная потенциометрическим титрованием 0,1 н раствором соляной кислоты до  $pH = 2,0$  10 %-ной суспензии при скорости подачи титранта 1

мл/5 мин., составляет 0,472 мг-экв/г и 0,356 мг-экв/г при уменьшении рН до 2 и 3 соответственно (табл.29);

- кислотная буферность, определенная фильтрованием 0,001 н раствора  $\text{HNO}_3$  через образец грунта массой 15,0 г ( $K_f - 5 \times 10^{-4}$  м/сут) при градиенте 1000 до рН фильтрата 3,0, составляет 0,178 мг-экв/г [38], то есть в два раза меньше, чем в статическом режиме;

- кислотная буферность, определенная фильтрованием 0,01 н раствора  $\text{HNO}_3$  через образец грунта массой 15,0 г ( $K_f - 5 \times 10^{-4}$  м/сут) при градиенте 1000 до рН фильтрата 2,0, составляет 0,593 мг-экв/г [38], что приблизительно на 25 % больше, чем в статическом режиме.

Таблица 29

Общая кислотная буферность четвертичных глинистых грунтов разного генезиса (в сравнении с дистиллированной водой)

Грунт	рН <sub>исх</sub> суспензии	Кислотная буферность, мг-экв/100г.							Сумма
		Текущее значение рН							
		> 8 <sup>1</sup>	8-7 <sup>2</sup>	7-6 <sup>3</sup>	6-5 <sup>4</sup>	5-4 <sup>5</sup>	4-3 <sup>6</sup>	3-2 <sup>7</sup>	
суглинок ( $laQ_{III}$ ), разрез "Большая Салба", гл.5,5-5,7 м	8,32	0,7	2,4	18,3	16,5	2,2	23,8	45,6	109,5
суглинок ( $la_3Q_{III}^{2-3}$ ) из разреза III н. т. р.Вах, гл.10,8-10,9 м	7,90	-	0,8	9,8	10,7	7,4	6,9	23,7	59,3
суглинок ( $gQ_{II}$ ), г.Москва, гл.8,8-9,0 м	8,30	4,2	6,7	2,6	7,2	5,4	12,2	14,1	52,4
суглинок ( $gQ_{IIIos}$ ), г.Санкт-Петербург, гл.4,2-4,4 м	5,48	-	-	-	--	0,80	2,20	5,53	8,53
супесь ( $d-pQ_{III}$ ), г.Буденновск, гл.5,0- 5,2 м	7,93	0,9	2,2	12,5	38,5	15,8	28,0	32,0	129,9
суглинок ( $p-dQ_{III-IV}$ ), г.Магас, гл.3,7-,9 м	9,01	3,2	4,7	47,9	151,9	43,9	20,1	54,03	325,7

Примечание: расшифровка буферных интервалов соответствует таблице 31.

Очевидно, что опыты, реализующие режим прямой фильтрации, характеризуются существенной большей вариабельностью, которая достигается при изменении градиента фильтрации или концентрации кислоты в фильтрующемся растворе.

Так как отдельные буферные реакции часто перекрываются или протекают одновременно (главу 1), то интегральная буферности (табл.29) по всему диапазону изменения рН всегда оказывается выше, чем дифференциальная (табл.30). Наибольшее влияние на величину указанной разности оказывают, как правило, реакции растворения алюмосиликатной части состава грунтов (отражением их протекания является в частности экспоненциальное возрастание интенсивности буферности с увеличением кислотности),

которые проявляются тем ярче, чем ниже степень кристалличности прежде всего глинистых минералов, входящих в их состав (глава 1).

Таблица 30

Кислотная буферность отдельных компонентов состава четвертичных глинистых грунтов разного генезиса

Грунт	рН <sub>тех</sub> суспензии	Кислотная буферность, мг-экв/100г.						Сумма
		Обусловленная присутствием в составе грунтов						
		*	CaCO <sub>3</sub>	Ca <sub>обм.</sub>	**Al <sup>3+</sup>	гумус	**Fe <sup>3+</sup>	
суглинок ( <i>laQ</i> <sub>III</sub> ), разрез "Большая Салба", гл.5,5-5,7 м	8,32	0,7	24,0	13,0	8,1	-	59,0	105
суглинок ( <i>la<sub>3</sub>Q</i> <sub>III<sup>2-3</sup></sub> ), разрез III н. т. р.Вах, гл.10,8-10,9 м	7,90	0,7	12,6	11,8	7,2	3,0	11,9	47,2
суглинок ( <i>gQ</i> <sub>II</sub> ), г.Москва, гл.8,8-9,0 м	8,30	-	12,1	8,8	-	2,1	15,2	38,2
суглинок ( <i>gQ</i> <sub>IIIos</sub> ), г.Санкт-Петербург, гл.4,2-4,4 м	5,48	-	-	0,80		-	7,07	7,87
супесь ( <i>d-pQ</i> <sub>III</sub> ), г.Буденновск, гл.5,0-5,2 м	7,93	2,5	57,0	7,0	-	8,0	21,5	96,0
суглинок ( <i>p-dQ</i> <sub>III-IV</sub> ), г.Магас, гл.3,7- ,9 м	9,01	7,3	228,3	10,0	-	3,7	34,0	282,3

Примечание: \* - буферность преимущественно обусловлена: нейтрализацией бикарбонатов, растворением соединений Fe<sup>++</sup> и протонизацией минеральных поверхностей с рН-зависимым зарядом. \*\* - подвижные формы.

Сравнительные данные по изученным образцам глинистых грунтов, представленные в табл.29 и табл.31, показывают, что их кислотно-основная буферность (как общая величина, так и спецификация отдельных зон) существенно варьирует. Отмеченные различия являются отражением индивидуального минерального состава грунтов, который, с одной стороны, определяется генезисом, а, с другой стороны, отражает специфику и направленность современного выветривания грунтов. Выдвинутый тезис хорошо иллюстрируется сравнительными диаграммами кислотной буферности исследованных грунтов, представленными на рисунках 65 и 67. Для четвертичных грунтов диаграмма отражает изменение кислотной буферности с уменьшением увлажнения районов, в которых отобраны образцы (рис.65), а для дочетвертичных глинистых грунтов – с изменением фациальной обстановки осадконакопления (рис.67).

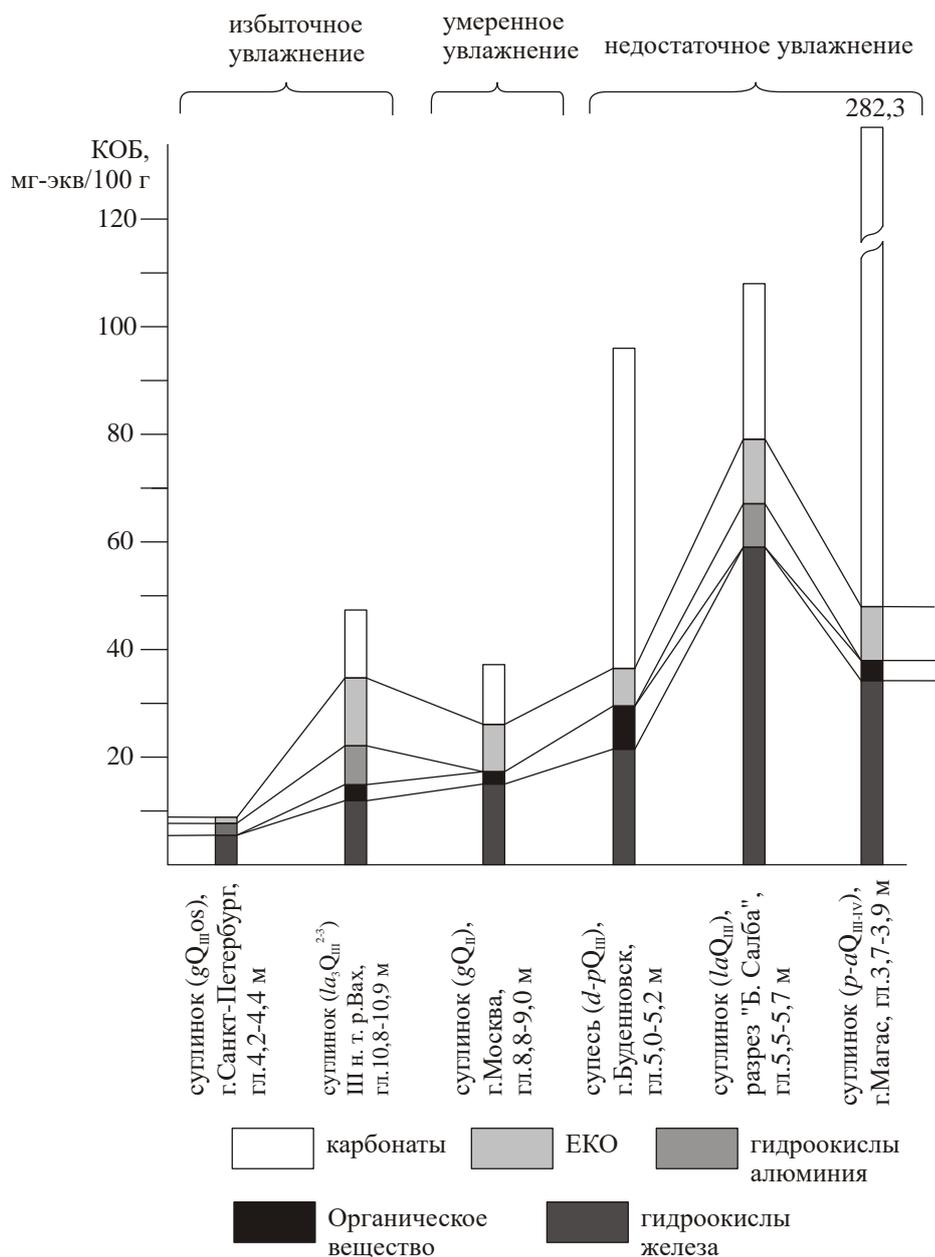


Рис.65. Сравнительная характеристика кислотной буферности глинистых грунтов четвертичного возраста

Так, для четвертичных глинистых грунтов континентального генезиса (рис.65) минеральный состав определяется климатическими особенностями в области денудации элювиального материала, длительностью пути и механизмом переноса дисперсного материала [120,153, 202] до места осадконакопления. Для коренных глинистых грунтов морского генезиса особенности минерального состава зависят от фациальной обстановки и климатических особенностей осадконакопления [120]. После отложения грунты продолжают подвергаться процессам выветривания [202], специфика которых обусловлена климатической и гидрогеохимической зональностью [107, 108, 121, 215], определяющей состав подвижных соединений и их распределение по разрезу.

Например, суглинок ( $laQ_{III}$ ), разрез «Большая Салба» и супесь ( $d-pQ_{III}$ ), разрез г.Буденновска, залегают в зоне обыкновенных и южных черноземов, для которой характерен умеренно-континентальный климат с частой повторяемостью лет с недостаточным увлажнением – на западе Европейской части России, или жаркий резко континентальный климат с недостаточным увлажнением – в Сибири. Лето жаркое и сухое, зима сравнительно продолжительная и холодная. Количество осадков составляет от 450-600 на западе, до 310-330 мм/год на востоке [108, 286]. Коэффициент увлажнения за год изменяется от 0,44 до 0,77 [108]. Коэффициент фильтрации супеси ( $d-pQ_{III}$ ), г.Буденновск, составляет 1 м/сут. [56], суглинка ( $laQ_{III}$ ), разрез «Большая Салба», - 0,5-1,8 м/сут. [150]. Тем не менее в их составе отмечается большое количество типоморфных минеральных соединений из-за преобладания испарения над увлажнением – непромывной тип водного режима с умеренным и неглубоким промачиванием по классификации А.А.Роде [215]. В результате, грунты промачиваются только на некоторую глубину, после чего влага испаряется: в разрезе происходит накопление продуктов выветривания преимущественно в форме соединений железа и алюминия, а также выделение трудно- и среднерастворимых солей [108]. Как следствие, минеральный состав указанных грунтов оказывается весьма чувствителен к изменению кислотно-основных условий, а величины «быстрой» кислотной буферности превышают 100 мг-экв/100 г (табл.29).

Еще большая кислотная буферность характерна для суглинка ( $p-dQ_{III-IV}$ ), г.Магас – 325,6 мг-экв/100 г грунта, что является следствием как климатических условий (зона недостаточного увлажнения), так и специфики накопления. Суглинок формировался в межгорной долине, борта которой сложены терригенно-карбонатными образованиями. Короткий путь переноса и близость источника карбонатного материала в условиях непромывного водного режима при достаточной глубине подземных вод и являются теми факторами, которые предопределили высокую кислотную буферность данного грунта.

Моренный суглинок ( $gQ_{II}$ ) из района Московской агломерации. Гранулометрический и минеральный состав основной морены определяются механическим соотношением продуктов разрушения ледникового ложа, дроблением и истиранием их при движении ледника [300]. Н.М.Страхов [цит. по: 120] назвал этот тип литогенеза самым бедным, поскольку петрографически ледниковые отложения только обломочные, несортированные, химически незрелые (невыветрелые). Московская агломерация расположена в поясе умеренно-континентального климата с достаточным или умеренным увлажнением: годовая сумма осадков составляет 500-650 мм [122, 171]. Несмотря на достаточное количество влаги и низкие фильтрационные свойства грунта –  $K_f = 0,002-0,08$  м/сут [126], первоначальный минеральный состав, обедненный глинистыми минералами – их содержание не превышает 5 % - и органикой – не более 0,1 % [38, 39], и обломочная природа карбонатов – определяет низкую кислотную

буферность суглинка (43,5 мг-экв/100 г), большая часть которой – 26,4 мг-экв/100 г. – приходится на силикатную и железистую буферные зоны.

Моренный суглинок ( $gQ_{шос}$ ), (г. Санкт-Петербург) находится в зоне избыточного увлажнения, что, вместе с низкими фильтрационными свойствами грунтов, приводит частичному заболачиванию территории и, как следствие, к подкислению грунтов и формированию обменной и гидролитической кислотности. По этой причине, даже несмотря на более высокое содержание глинистых минералов по сравнению с моренным суглинком московского горизонта, этот грунт характеризуется очень низким значением кислотной буферности (табл.30), которая определяется исключительно растворением алюмосиликатной части грунта и подвижных соединений закисного железа.

Суглинки ( $laзQ_{ш}^{2-3}$ ) распространены в разрезе III надпойменной террасы в междуречье р.р. Аган-Вах. Они сформировались в результате многократного перемыва и переотложения осадков практически без привноса свежего кластического материала. Этот район также расположен преимущественно в подзоне средней тайги и характеризуется континентальным климатом с избыточным атмосферным увлажнением: годовая сумма осадков составляет 400-550 мм, при испарении за год в 350-400 мм, и недостаточной теплообеспеченностью [107, 123, 221, 284]. Замедленные процессы гипергенеза, а также особенности минерального состава – подавляющее преобладание кварца в песчаной и пылевой фракциях (до 90 %), высокое содержание глинистых минералов (27 %), подвергавшихся деградации при транспортировке и переотложении, присутствие соединений закисного железа (как следствие заболачиваемости территории) и наличие дисперсных карбонатов – определяют специфику кислотной буферности, значение которой приблизительно в 1,5 раза выше, чем у моренного суглинка.

Сравнительная характеристика исследованных образцов глинистых грунтов дочетвертичного возраста приведена в таблице 31.

Прежде всего, обращают на себя внимание достаточно низкие значения кислотной буферности мономинеральных глин. Для каолиновых глин суммарная кислотная буферность при уменьшении рН до 2 составляет 21,3-36,1 мг-экв/100 г., причем на интервал значений рН от 3,0 до 2,0 приходится соответственно 13,9 и 28,4 мг-экв/100 г. Аналогичные значения буферности отмечаются для катионозамещенных форм монтмориллонита – 28,6 и 20,8 мг-экв/100 г, и суглинка ( $С_1 In$ ) и глины ( $K_1 a_{1-2}$ ) кварц-гидроалюидного состава – 41,9 и 28,6 – для глины  $С_1 In$ , (Ленинградская обл.). Таким образом, кислотная буферность мономинеральных глин в основном соответствует железистой буферной зоне [498, 499] и определяется выносом ионов железа в контактирующий раствор и вхождением его в обменный комплекс [470]. Суммарная буферность при снижении рН до 5,0 не превышает

Таблица 31

Общая кислотная буферность дисперсных грунтов дочетвертичного возраста (в сравнении с дистиллированной водой)

Грунт	рН <sub>исх</sub> суспензии	Кислотная буферность, мг-экв/100г.							
		В интервале значений рН							Сумма
		> 8 <sup>1</sup>	8-7 <sup>2</sup>	7-6 <sup>3</sup>	6-5 <sup>4</sup>	5-4 <sup>5</sup>	4-3 <sup>6</sup>	3-2 <sup>7</sup>	
Глина легкая каолинитовая, е N <sub>1</sub> (Положское мест-ние, Украина)	6,14	-	-	0,09	1,6	1,1	4,6	13,9	21,3
Глина легкая каолинитовая, е P <sub>1-2</sub> (Аркалыкского мест-ние)	5,84	-	-	-	2,2	2,7	2,9	28,4	36,1
Глина тяжелая монтмориллонитовая, K <sub>2</sub> sn (Бахчисарайский район).	6,06			0,1	1,1	2,3	4,2	20,8	28,6
Суглинок тяжелый кварц- гидрослюдистый, C <sub>1</sub> ln (Ленинградская обл.)	8,45	0,3	1,0	1,5	1,7	3,7	5,1	28,6	41,9
Глина легкая кварц-гидрослюдистый, K <sub>1</sub> a <sub>1-2</sub> (Бахчисарайский район)	9,10	0,9	0,7	1,3	3,3	10,5	19,5	59,1	95,3
Суглинок тяжелый полиминеральный, P <sub>2</sub> ug (г.Нижний Новгород).	8,67	1,8	2,8	11,8	150,4	43,4	73,4	89,6	373,2
Глина тяжелая полиминеральная, J <sub>3</sub> ox <sub>3</sub> - km <sub>1</sub> (г.Москва)	7,54	-	2,3	41,1	24,8	16,0	10,5	38,8	133,5
Брусит, PZ (Кульдурское м-ние, Хабаровский край)	10,49	211,0	65,1	65,1	65,1	25,8	52,8	289,6	774,4

Примечание: Буферность грунтов преимущественно обусловлена: 1 – нейтрализацией бикарбонатов; 2 – растворением соединений Fe<sup>++</sup> и протонизацией минеральных поверхностей; 3 – растворением карбонатов; 4 – растворением карбонатов и обменными реакциями; 5 – протонизацией органического вещества, растворением глиноземистых соединений и выносом алюминия из структуры глинистых минералов; 6 – выносом октаэдрических катионов из структуры глинистых минералов и протонизацией сульфоновых радикалов органических кислот; 7 – растворением соединений Fe<sup>+++</sup> и дальнейшим гидролизом глинистых минералов и первичных силикатов.

1,2-3,2 мг-экв/100 г. Это означает, что буферность глинистых минералов значимо проявляется только при кислотности контактирующих растворов ниже значения начала рН осаждения основных переходных металлов, традиционно выступающих загрязнителями окружающей среды. Следовательно, мономинеральные глины можно использовать эффективно только как сорбенты, обладающие высокой удельной поверхностью. В этом случае сорбционная емкость будет определяться физико-химическими особенностями глины – то есть ее минеральным составом, рН контактирующего раствора и концентрацией в нем сорбируемого иона.

«Структура» кислотной буферности будет определять различия в поглотительной способности грунтов по отношению к тяжелым и переходным металлам. Эти различия касаются как общей величины поглотительной способности, так и механизмов ее реализации. Очевидно, что при  $\text{pH} > 6,5$  поглощение катионов металлов преимущественно будет протекать путем осаждения гидроксидов на поверхности раздела фаз [367, 368]. При  $\text{pH} < 6,5$  поглотительная способность грунтов реализуется, главным образом, путем хемосорбции при депротонировании поверхности минералов с переменным зарядом и обменных реакций. Доля последних обычно не превышает 15-20 % [495], а в реакциях поверхностного комплексообразования значимая роль принадлежит аутигенным соединениям закисного железа, поскольку они оказываются наиболее устойчивыми в кислых условиях [470, 498, 499]. Это хорошо подтверждается нашими опытами на кварцевом песке ( $\text{J}_3\text{V}_2$ ), отобранном из Люберецкого карьера, сорбционная емкость которого по отношению к свинцу, практически целиком обусловленная наличием аутигенных пленок закисного железа, изменяется от 62 мкг/г при рН 3 до 520 мкг/г при рН 5 [220].

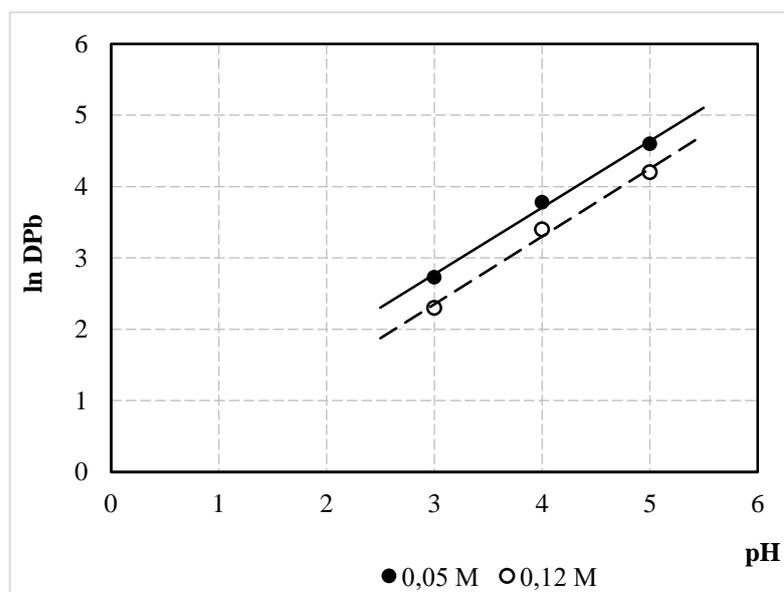


Рис.66. Зависимость количества сорбированного свинца на Ca-монтмориллоните ( $\text{K}_2\text{sn}$ ) (Бахчисарайский район) его концентрации в контактирующем растворе (График Курбатова). Определение  $\ln D_{\text{Pb}}$  дано в разделе 1.1

Таким образом, глинистые грунты нельзя признать удовлетворительным сорбентами в условиях длительной фильтрации сильно кислых растворов, поскольку наиболее устойчивые сорбированные формы тяжелых и переходных металлов связаны с соединениями железа, сорбция на которых начинается при весьма низких значениях рН фильтрующегося раствора, когда все остальные связанные металлические комплексы начинают активно десорбироваться. Более того, в этом случае оценка сорбционной емкости глинистых грунтов должна производиться строго при рН фильтрующегося раствора, и она тем меньше, чем ниже значение рН анализируемого раствора.

В качестве иллюстрации приведем диаграмму Курбатова для сорбции свинца на Са-замещенной «киловой» глине (рис.66).

Экспериментальные данные свидетельствуют, что при снижении рН контактирующего раствора ниже 3,0 сорбционная емкость монтмориллонита существенно снижается за счет конкуренции со стороны ионов водорода. Так, при снижении рН с 5,0 до 3,0, сорбционная емкость монтмориллонита по отношению к свинцу уменьшается с 250 мг/г до 19 мг/г при концентрации свинца 0,12 моль/л в контактирующем растворе, и с 41 мг/г до 10 мг/г при концентрации свинца 0,025 моль/л.

Обменные реакции мономинеральных глин сопровождаются буферным эффектом, существенно меньшим, чем следует ожидать, исходя из величины емкости обмена. Это, видимо, обусловлено гидролизом вытесняемых из обменного комплекса катионов кальция после их попадания в контактирующий раствор. С другой стороны, глинистые минералы самопроизвольно и достаточно быстро переходят в Al-насыщенные формы, которые и являются основным продуктом реакции. В присутствии в контактирующем растворе гидрокарбонат-ионов, ионообменная буферность проявляется практически в полном объеме.

Для полиминеральных глинистых грунтов, содержащих в своем составе большое количество карбонатов, суммарная буферность при уменьшении рН до 2,0 составляет 95,3-371,5 мг-экв/100 г, причем существенная ее часть приходится на карбонатную и ионообменную зоны – 68,2 мг-экв/100 г для глины полиминеральной, J<sub>3</sub>ox<sub>3</sub>-km<sub>1</sub> (г.Москва) и 165,0 мг-экв/100 г для алевролита полиминерального, P<sub>2</sub>ur (г.Нижний Новгород). Следовательно, их сорбционная емкость имеет двойную природу: сначала сорбция металлов будет происходить за счет осаждения их в виде гидроокислов, и затем путем адсорбции на поверхности раздела фаз.

Если карбонаты представлены преимущественно скелетами нанопланктона (фораменифер), то карбонатная буферность проявляется при рН существенно ниже, чем считается традиционно [470, 498, 499], как это проявилось для образца глины кварц-

гидролюдистого состава,  $K_1 a_{1-2}$  (Бахчисарайский район), или в условиях эксперимента не проявляется вовсе, как, например, для образца песка  $J_3 v_3$  (Люберецкий карьер).

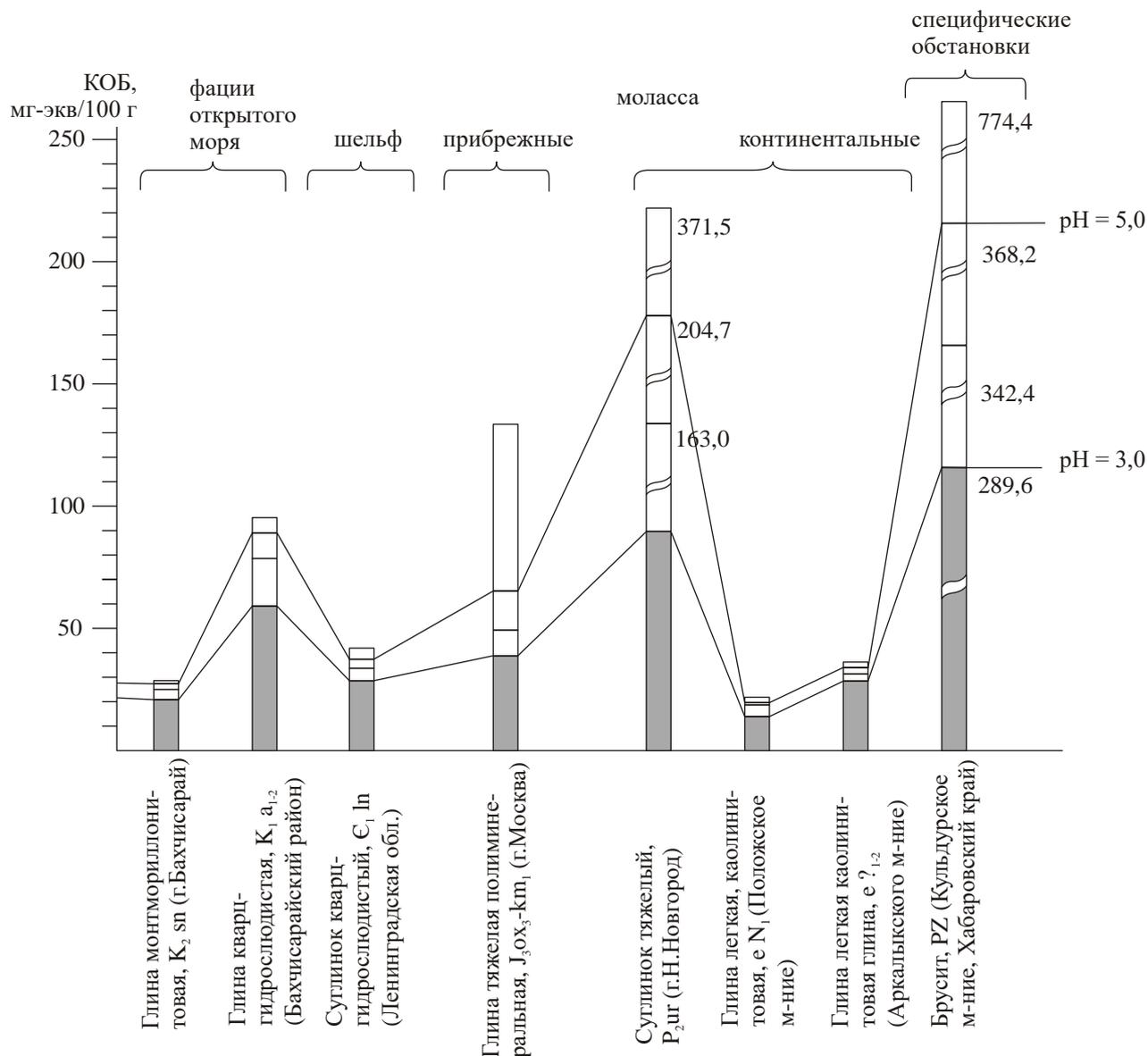


Рис.67. Сравнительная характеристика кислотной буферности глинистых грунтов дочетвертичного возраста

Сравнение структуры кислотной буферности для глинистых грунтов дочетвертичного возраста показывает (см. раздел 4.3), что крайне редко удается идентифицировать отдельные реакции, поэтому более логично оперировать реперными значениями pH, которые в соответствии с представлениями Б.Ульриха [498, 499] и У.Швертманна [470], отвечают определенной стадии кислотной деградации грунта: например, значение pH, равное 5, соответствующее растворению карбонатов, и значение pH, равное 3, при котором еще не происходит массового растворения подвижных соединений закисного железа. Выполненный по такому принципу сравнительный анализ показал (рис.67), что кислотная буферность

дочетвертичных глинистых грунтов очень тесно зависит от их генезиса. Наибольшей кислотной буферностью обладают глинистые грунты прибрежных фаций и молассовых формаций. Для них характерно высокое содержание карбонатов, гипса, органического вещества, подвижных гидроокислов полуторных элементов, и, как следствие, кислотная буферность, значительно превышающая 100 мг-экв/100 г грунта. При удалении от береговой линии содержание карбонатов в грунтах падает, да и представлены они преимущественно скелетами планктонных организмов, более устойчивыми к кислотному воздействию, и гидратные соединения железа также отличаются большей устойчивостью. В указанном ряду несколько выделяется глина легкая ( $K_{1a_{1-2}}$ ) из Бахчисарайского района Крыма, видимо, за счет высокого содержания органогенных карбонатов, за счет постоянного растворения которых все интервалы буферности оказываются увеличенными.

Элювиальные образования, представленные в исследовании тремя образцами, являются практически мономинеральными глинами разного состава и характеризуются наименьшей кислотной буферностью, которая практически целиком зависит от устойчивости преобладающего глинистого минерала к кислотному воздействию.

Уникальные минеральные образования типа брусита (Кульдурское м-ние, Хабаровский край), с высокой буферной емкостью – 406,3 мг-экв/100 г при снижении рН до 5,0 – возможно использовать в качестве высоко эффективного сорбента для очистки сточных вод [139].

Для скарна, каковым является брусит Кульдурского месторождения, характерен буферный интервал в диапазоне рН 8,5-10,0 с интенсивностью в условиях эксперимента 171,71 мг-экв/100 г, что эквивалентно 5 %-ному содержанию минерала. Это дает право дополнить схемы Б.Ульриха (табл.1) и У.Швертманна (табл.3) новой буферной зоной, которая может быть названа бруситовой.

#### **4.5. Выводы к главе 4**

Проведенные исследования позволили установить следующее.

Кислотно-основная буферность дисперсных грунтов в наибольшей степени определяется генезисом и последующими гипергенными процессами, что и составляет суть **1-го защищаемого положения**:

**Кислотно-основная буферность – важнейшая характеристика природных дисперсных грунтов, позволяющая поставить емкость поглощения в количественную зависимость от величины рН контактирующих растворов, обусловлена их генезисом и условиями гипергенного преобразования: генезис определяет первоначальный химико-**

**минеральный состав грунтов, а характер выветривания – состав и содержание типоморфных подвижных минералов, наиболее чувствительных к изменению кислотно-основных условий среды.**

Гранулометрический состав практически не влияет на кислотную буферность даже для песчаных грунтов (см. табл.28), однако для глинистых грунтов в определенном смысле сказывается на различиях между теоретически посчитанными и определенными экспериментально значениями, поскольку при повышении дисперсности увеличивается площадь удельной поверхности минеральных частиц, а, следовательно, и скорость их взаимодействия с кислыми и щелочными растворами.

Кристалличность глинистых минералов отрицательно влияет на кислотную буферность глинистых грунтов, поскольку приводит к уменьшению скорости взаимодействия минеральной основы грунтов с кислыми растворами, что с достаточной очевидностью подтверждают результаты потенциометрического титрования двух легких глин каолинитового состава.

Влияние состава обменных катионов проявляется комплексно. Наличие обменной кислотности, обуславливаемой, как правило, присутствием в обменном комплексе ионов водорода не приводит к нейтрализации контактирующего раствора, а алюминий вытесняется при значительной кислотности ( $pH < 4,2$ ), что с точки зрения поглотительной способности грунтов вряд ли играет значимую роль. В случае вытеснения из обменного комплекса щелочноземельных катионов, нейтрализация контактирующей кислоты ослабляется кислым гидролизом соответствующих катионов в растворе.

Повышение агрегированности грунтов должно приводить к уменьшению кислотной буферности, на что указывает сравнение результатов экспериментов по потенциометрическому титрованию суспензий и по фильтрации кислого раствора через образец глинистого грунта. Очевидно, что агрегация частиц грунта сопровождается уменьшением доступной для взаимодействия удельной поверхности минеральных частиц.

Увеличение плотности грунтов в общем случае приводит к увеличению кислотной буферности, вследствие ухудшения проницаемости, увеличивая тем самым время взаимодействия кислого раствора с грунтом. С другой стороны, увеличение плотности грунтов должно неизбежно отражаться на доступности удельной поверхности минералов.

Влажность дисперсных грунтов влияет на результат взаимодействия с кислотными растворами только до момента полной замены порового электролита, то есть, на начальной стадии приводит к снижению скорости взаимодействия.

Концентрация и состав кислого раствора, контактирующего с грунтом, также имеет значение, в первую очередь, изменяя кинетические параметры взаимодействия.

## ГЛАВА 5. КИСЛОТНО-ОСНОВНАЯ БУФЕРНОСТЬ ГРУНТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ВЯЖУЩИМИ МАТЕРИАЛАМИ

Как известно, большинство традиционных вяжущих, используемых в строительстве, имеет щелочную среду. Инженерно-строительная деятельность человека тесно связана с использованием таких веществ, как известь, цементы, жидкое стекло, алюмосиликатные клеи, а также разнообразные материалы на их основе. Они, в частности, применяются в качестве активных добавок при обработке грунтов в целях получения материалов с заданными свойствами. Нормальный ход реакций, обеспечивающих соответствующие показатели состава, структуры и свойств продукта, реализуется, как правило, исключительно в щелочной среде [76]. Таким образом очевидно, что активные добавки упомянутых материалов к грунтам будут пропорционально увеличивать их кислотную буферность. Из этого следует, что традиционные классификации компонентов, определяющие кислотную буферность грунтов и почв, разработанные Б.Ульрихом [498, 499] и У.Швертманном с соавторами [470], вряд ли возможно адекватно использовать для искусственно модифицированных грунтовых композитов.

### 5.1. Кислотно-основная буферность цементного клинкера

Как известно, выявление механизмов отдельных реакций при титровании глинистых суспензий обычно проводится на основе кривых титрования простых соединений [203]. В этой связи принципиально важно выявить отдельные буферные реакции, которые способен обеспечить цементный клинкер. Для эксперимента был использован ординарный портландцемент марки 500. Титрование 0,5 %-ной водной суспензии клинкера при сроке старения 1 сутки проводилось 0,1 н раствором соляной кислоты порциями по 0,2 мл при времени установления равновесия 5 мин. Кривая потенциометрического титрования в этом случае оказывается малоинформативной (рис.67), поскольку сама по себе реакция гидратации цементного клинкера, основу которого составляет двухкальциевый силикат, сопровождающаяся образованием тоберморитового геля, с одной стороны, развивается во времени относительно медленно, а с другой, - является комплексной. В начальные моменты времени гидратации клинкера одновременно начинается образование первичного гидросиликата состава  $C_3SH$  (или  $C_2SH$ ) (здесь и далее для обозначения гидросиликатов

кальция использована аббревиатура по Р.Боггу), вторичного гидрата типа  $CSH$  и третичного гидросиликата, приблизительно отвечающего валовой формуле  $C_2SH_2$ , причем последний кристаллизуется как вторичный продукт из раствора, пересыщенного по кремнекислоте и извести. В результате, присутствие в системе нескольких минеральных фаз переменного состава выражается в наличии на кривой титрования серии мелких скачков титрования, каждый из которых вряд ли возможно идентифицировать конкретной минеральной фазой.

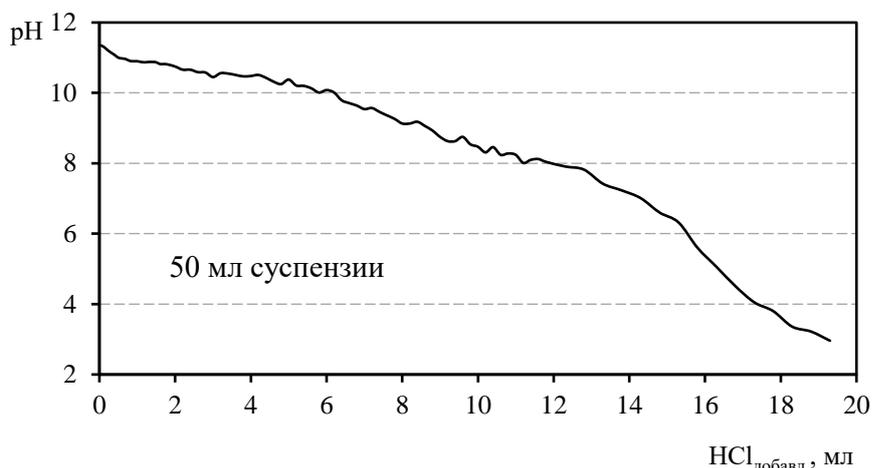


Рис.68. Кривая потенциометрического титрования 0,5 %-ной водной суспензии портландцемента на сроке твердения 1 сутки

Гораздо более полезной в данном случае оказывается гистограмма интенсивности кислотной буферности (рис.68). Для адекватной интерпретации полученных данных необходимо принять во внимание некоторые сведения по кинетике гидратации цементного клинкера. Все клинкерные минералы по величине отрицательного значения изобарно-изотермического потенциала реакций гидратации располагаются в ряд, согласующийся с их гидратационной активностью:  $C_3A \approx C_4AF < C_3S < C_2S$  [19]. Основные клинкерные минералы-силикаты -  $C_3S$  и  $C_2S$  - при взаимодействии с водой образуют гидросиликаты кальция - слабозакристаллизованные соединения, имеющие переменный состав. При гидратации в суспензии, когда концентрация  $CaO$  не превышает 0,08 - 1,12 г/л, образуются гидраты с пониженной основностью типа  $CSH(I)$  по Х.Тейлору или  $CSH(B)$  по Р.Боггу с молярным отношением  $Ca:Si = 0,8-1,5$  [190]. Степень гидратации  $C_2S$  через 1 сутки составляет 5-10 %, тогда как для  $C_3S$  через 1 сутки – 25-30 %. Высокой гидратационной активностью характеризуются алюминаты кальция, первичными продуктами гидратации которых являются преимущественно гексагональные гидроалюминаты кальция типа  $C_4AH_{14}$  [190]. Кристаллы  $Ca(OH)_2$ , образующиеся на поверхности зерен частично гидратированного клинкера с окончанием индукционного периода (приблизительно через 0,5-3 часа), вырастают до 50-100 мкм и обволакивают их поверхность. Таким образом, очевидно, что в суспензии через сутки

взаимодействия должны присутствовать портландит, низкоосновные тоберморитоподобные гидраты и непрореагировавшие зерна клинкера, представленные преимущественно двух- и трех кальциевым силикатом. В контактирующем растворе находятся  $Ca^{2+}$ ,  $OH^-$  и  $H_nSi_4^{-(4-n)}$  в различной степени полимеризации.

Как следует из опытных данных, на диаграмме интенсивности кислотной буферности отчетливо выделяются несколько интервалов, для которых характерно повышенное поглощение ионов водорода (рис.69).

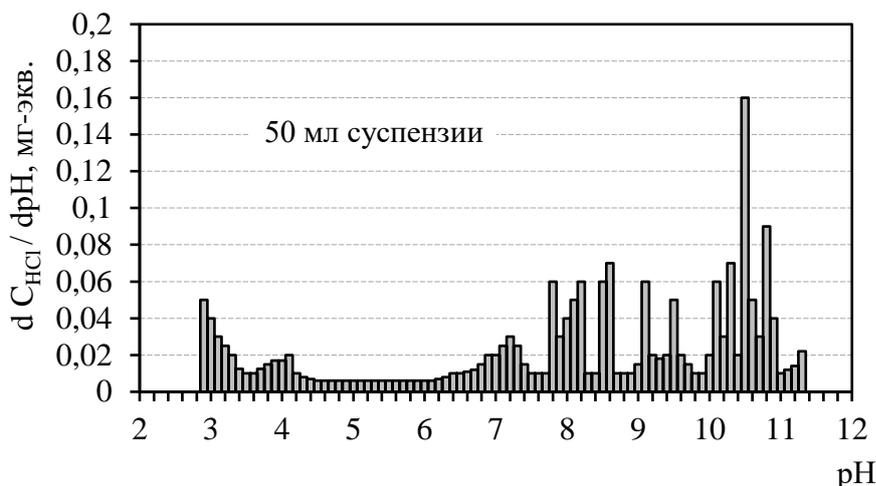
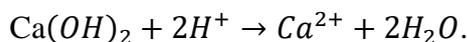


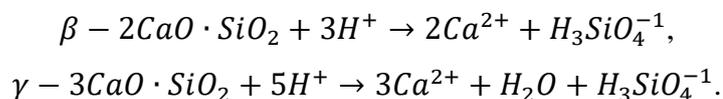
Рис.69. Гистограмма кислотной буферности портландцемента (0,5 % суспензия на сроке старения 1 сутки)

Значение pH суспензии через 1 сутки составляет 11,36, что обусловлено присутствием в системе свободного портландита, поэтому участок диаграммы в диапазоне значений pH 11,36-11,0, несомненно, обусловлен нейтрализацией свободной щелочи, образующейся при его растворении по схеме:



Буферная емкость указанного интервала составляет 0,23 мг-экв/г сухого клинкера.

Буферный участок в интервале значений pH 10,9-9,9, по-видимому, следует связать с присутствием негидратированных клинкерных минералов:  $\beta - 2CaO \cdot SiO_2$  и  $\gamma - 3CaO \cdot SiO_2$ , присутствие которых предполагается в системе по кинетическим соображениям [190]. Для подтверждения указанного предположения произведем некоторые термодинамические расчеты. Так, при кислотной агрессии по отношению к клинкеру, уместно рассмотреть следующие взаимопревращения минеральных фаз:



Условие равновесия для указанных реакций запишется в виде (значения изобарно-изотермических потенциалов взяты из [19, 423]):

$$\lg K^0 = \Delta Z_{298}^0 / -1,364 = 29,52 = 2\lg[Ca^{2+}] + \lg[H_3SiO_4^{-1}] - 3\lg[H^+],$$

$$\lg K^0 = \Delta Z_{298}^0 / -1,364 = 64,66 = 3\lg[Ca^{2+}] + \lg[H_3SiO_4^{-1}] - 5\lg[H^+],$$

откуда:

$$2\lg[Ca^{2+}] = 29,61 - 0,5\lg[H_4SiO_4^0] - 2pH,$$

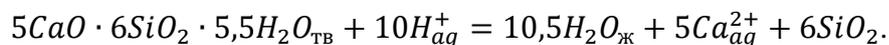
$$\lg[Ca^{2+}] = 24,79 - 0,5\lg[H_4SiO_4^0] - 2pH.$$

Учитывая, что при pH 10,6 (середина буферного интервала) равновесная концентрация кремнезема составляет 0,0876 массовых % - значение  $\lg[H_4SiO_4^{-1}]$  - 1,84 [507], а активная концентрация кальция в равновесии с тоберморитом -  $10^{-2,94}$  моль/л, то  $\beta - 2CaO \cdot SiO_2$  становится устойчивым только при pH > 12,41, а  $\gamma - 3CaO \cdot SiO_2$  - при pH > 12,55. Если использовать экспериментальные концентрации CaO и SiO<sub>2</sub> в равновесном растворе гидросиликата кальция состава C<sub>0,8</sub>SH<sub>n</sub>, полученные Дж.Калоусеком и Э.Пребусом - 0,07 и 0,08 г/л соответственно [цит. по: 19], то  $\beta - 2CaO \cdot SiO_2$  становится устойчивым только при pH > 12,73, а  $\gamma - 3CaO \cdot SiO_2$  - при pH > 12,71.

На диаграмме (рис.69) достаточно четко видно, что буферная емкость в указанном интервале pH распадается на ряд дискретных реакций, что, возможно, связано с различной дисперсностью агрегатов, их степенью кристалличности и, как следствие, разной степенью гидратации.

Буферная емкость интервала, обусловленная растворением негидратированного клинкера, составляет 2,32 мг-экв. кислоты на грамм сухого вещества.

Буферный интервал с емкостью 0,95 мг-экв/г, выделяется в области значений pH от 9,7 до 8,9. Для интерпретации природы буферности воспользуемся термодинамическими расчетами В.И.Бабушкина с соавторами [19]. Рассмотрим реакцию взаимодействия с H<sup>+</sup> низкоосновного тоберморита:



Условие равновесия для этой реакции имеет вид:

$$18,06 = \log[Ca^{2+}] + 2pH.$$

Так как при растворении извести при 25<sup>0</sup>C достигается концентрация ионов кальция, равная приблизительно 0,02 г-ионов/л, что при коэффициенте активности 0,48 (расчет по уравнению Дебая-Хюккеля) соответствует активной концентрации 0,0096 г-ионов/л, то тоберморит будет термодинамически устойчив только при pH > 10 [19].

Поскольку буферная емкость интервала, обусловленная растворением низкоосновных тоберморитов составляет 0,95 мг-экв. кислоты на грамм клинкера, то, видимо, кислотное

разложение негидратированного клинкера происходит без его превращения в тоберморит, иначе соотношение интенсивностей кислотной буферности двух рассмотренных интервалов было бы обратным. Кроме этого, соотношение емкости двух рассматриваемых интервалов хорошо согласуется с данными по кинетике гидратации основных клинкерных минералов свидетельствующих, что за первые сутки реагирует не более 30 % исходных минералов [190].

Указанный интервал также распадается на ряд дискретных реакций, что вполне объяснимо широкой вариативностью химического состава тоберморитов.

Расчеты В.И.Бабушкина с соавторами [19] по кислотной агрессии гидроалюминатов кальция позволяют уверенно интерпретировать природу следующего буферного интервала, наблюдающегося в диапазоне значений рН от 8,7 до 7,7 (табл.32).

Таблица 32

Результаты расчета кислотной агрессии гидроалюминатов кальция [19]

Уравнения реакций	$\Delta Z_{298}^0$ , ккал/моль	Условия равновесия
$C_4AH_{19} + 14H^+ = 4Ca^{2+} + 2Al^{3+} + 26H_2O$	-35,16	$lg[Ca^{2+}] = 17,06 - 2,33pH$
$C_3AH_6 + 12H^+ = 3Ca^{2+} + 2Al^{3+} + 12H_2O$	-39,94	$lg[Ca^{2+}] = 17,5 - 2,4pH$
$CAH_{10} + 8H^+ = Ca^{2+} + 2Al^{3+} + 14H_2O$	-59,84	$lg[Ca^{2+}] = 14,4 - 2,67pH$
$C_2AH_8 + 10H^+ = 2Ca^{2+} + 2Al^{3+} + 13H_2O$	-44,66	$lg[Ca^{2+}] = 16,4 - 2,5pH$

Анализ полученных результатов, согласно уравнениям, приведенным в таблице 32, показывает, что наиболее устойчивым из всех рассмотренных соединений является  $CAH_{10}$ , который оказывается стабильным вплоть до рН = 6,5 и то при условии, если активная концентрация ионов кальция в растворе будет не менее  $10^{-1,73}$ . При рН > 7 становится устойчивым и  $CAH_8$  [19]. Буферная емкость интервала, обусловленная растворением гидроалюминатов, составляет 1,64 мг-экв. кислоты на грамм клинкера.

Буферный интервал при рН 7,5-6,2, характеризующийся емкостью в 0,87 мг-экв. кислоты на грамм клинкера, несомненно, обусловлен присутствием свободных карбонатов кальция, поскольку реакция проводилась при свободном доступе воздуха.

Наконец, последний буферный интервал в диапазоне рН 4,4-3,6, обусловленный гидролизом свободного глинозема, появляющегося при разложении гидроалюминатов, имеет емкость до 0,46 мг-экв. кислоты на грамм клинкера. Кислотная буферность этого интервала приблизительно в 4 раза меньше буферной емкости, обусловленной растворением гидроалюминатов. Именно таково соотношение извести и алюмината в низкоосновном

гидроалюминате кальция типа  $C_4AH_{14}$  [190], который является одним из первых продуктов цементного клинкера.

Таким образом, общая кислотная буферность цементного клинкера составляет 5,30 мг-экв. кислоты на грамм. Если учесть, что основным источником кислотной буферности клинкера выступает наличие  $CaO$ , то полученный результат хорошо согласуется с химическим составом портландцемента, так как при 60 %-ном содержании извести в портландцементе [522], его теоретическая буферность должна составлять приблизительно 5,36 мг-экв. кислоты на грамм клинкера.

Важно также отметить, что на ранних сроках гидратации цементного клинкера при высоких водо-цементных соотношениях вся кислотная буферность является «быстрой». Очевидно, что при снижении водоцементного соотношения до значений, обычно используемых в практике стабилизации грунтов и при увеличении сроков твердения, доля «быстрой» буферности будет последовательно уменьшаться.

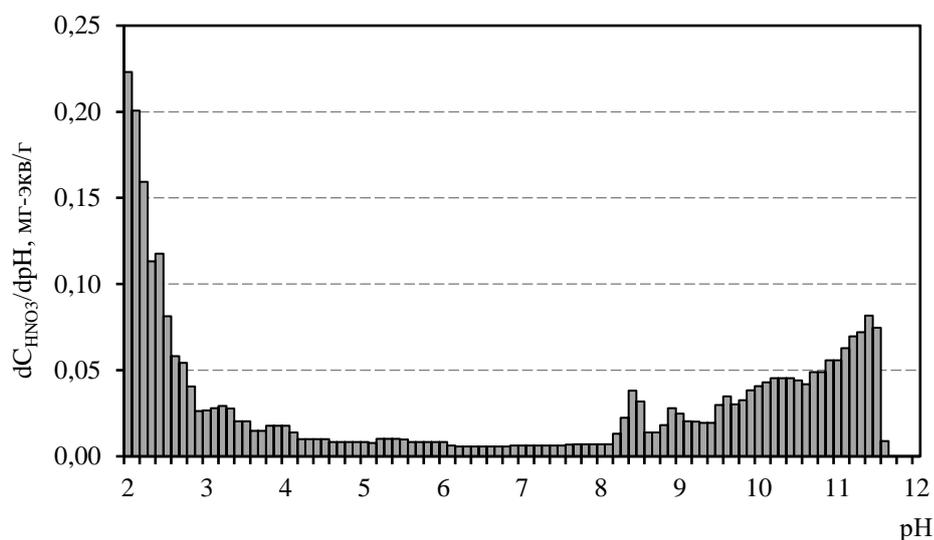


Рис.70. Гистограмма кислотной буферности Ca-формы килевой глины,  $K_2S$  (Бахчисарайский район) с 10 %-ной добавкой цементного клинкера

В качестве примера приведем результаты потенциометрического титрования 2 %-ной суспензии Ca-формы килевой глины (1,12 г на 50 мл воды) с 10 %-ной добавкой портландцемента марки 400 – 0,137 г, время установления равновесия после прибавления титранта 3 мин. Результаты представлены в виде гистограммы интенсивности буферности (рис.70). Основной интервал буферности, как и следовало ожидать, регистрируется в диапазоне значений pH 11,6-8,1 и обусловлен кислотным разложением наиболее активных клинкерных минералов, к которым следует относить белит, а также алюминаты и ферриты кальция, совокупное содержание которых может достигать приблизительно 55-57 %, что в

условиях эксперимента должно обеспечивать величину КОБ 1,44-1,49 мг-экв на 1 г навески монтмориллонита. Экспериментальная буферность указанного интервала оценивается в 1,42 мг-экв в расчете на 1 г навески монтмориллонита, что хорошо коррелируется с составом цементного клинкера.

Естественно, для свежеприготовленной суспензии модифицированного клинкером монтмориллонита отсутствует буферный интервал при рН 7,5-6,2, обусловленный нейтрализацией карбоната кальция, который диагностируется у суспензии клинкера со сроком старения на открытом воздухе 1 сутки (рис.56).

Полная кислотная буферность монтмориллонита с цементным клинкером при снижении рН с 11,6 до 2 составила 2,96 мг-экв/г. Если учесть, что полная кислотная буферность добавки клинкера должна составить 2,62 мг-экв/г, а собственная буферность исследованного монтмориллонита достигает 0,29 мг-экв/г (табл.31), то различие теоретически рассчитанного значения буферности от ее экспериментального значения не превышает 0,05 мг-экв/г, что свидетельствует о хорошей сходимости достигнутого результата.

Важно также отметить, что на ранних сроках гидратации цементного клинкера при высоких водоцементных соотношениях вся кислотная буферность является «быстрой». Очевидно, что при снижении водоцементного соотношения до значений, обычно используемых в практике стабилизации грунтов и при увеличении сроков твердения, доля «быстрой» буферности будет последовательно уменьшаться.

В грунто-цементных системах процессы твердения материалов и образования в них структурных связей осложняется из-за способности тонкодисперсных грунтов к физико-химическим и химическим взаимодействиям с продуктами гидролиза клинкерных минералов. Многочисленными исследованиями установлено существенное влияние особенностей состава и свойств грунтов на кинетику гидролиза цемента, характер и интенсивность процессов структурообразования цементогрунтовых композиций.

В условиях сильнощелочной среды увеличивается способность грунтов к ионообменным реакциям, что особенно проявляется в случае грунтов, ненасыщенных основаниями, а также сильно гумуссированных. Следствием этого является поглощение катиона кальция из насыщенного по компонентам портландита порового раствора. Количество поглощенного кальция зависит от дисперсности и химико-минерального состава грунтов (табл.33).

Количество поглощенного грунтовыми катионами кальция увеличивается во времени, что существенно снижает концентрацию его в системе и видоизменяет процесс твердения цемента. Наряду с этим снижение концентрации кальция в грунто-цементных системах обусловлено химическим взаимодействием  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с минеральными компонентами

дисперсных грунтов. Щелочной раствор способствует их растворению с последующим выносом продуктов гидролиза алюмосиликатов в виде  $Al(OH)_3$  и анионных моно- и поликомплексов кремния и алюминия. В щелочных условиях повышается растворимость кремнезема, которая достигает максимума при концентрации 0,33 грамма  $CaO$  на литр. Параллельно протекающие физико-химические реакции способствуют изменению в поровом растворе соотношения  $CaO/SiO_2$ , что определяет условия формирования гидросиликатов и гидроалюминатов кальция переменного состава.

Таблица 33

Адсорбция иона  $Ca^{2+}$  из насыщенного раствора  $Ca(OH)_2$  различными грунтами во времени

Исследованный грунт	Количество адсорбированного $Ca^{2+}$ , мг-экв/100 г.					
	Длительность взаимодействия, сутки					
	1	7	14	28	90	180
Каолинит <sup>1</sup>	14,4	22,4	24,9	35,9	59,4	
Гидрослюда <sup>1</sup>	22,8	38,4	44,8	48,0	67,5	
Суглинок средний гумуссированный <sup>3</sup>	56,4	98,1	99,9	100,9	98,7	
Суглинок тяжелый <sup>3</sup>	52,5	111,9	115,8	111,9	121,5	
Чернозем, горизонт А (Предкавказье) <sup>2</sup>	70,0	90,0	102	114,0		182,0-190,0
Серая лесная почва <sup>2</sup>	41,0	64,0	50,0	54,0		62,0
Лессовидный суглинок <sup>4</sup>	22,7	28,9	39,6	39,6	52,9	

Примечание: составлена по: <sup>1</sup>Евдокимова, Мыррин, Воронкевич и др., 1981 [113]; <sup>2</sup>Ларионова, Огородникова, Евдокимова и др., 1981 [149]; <sup>3</sup>Евдокимова, Ларионова, Огородникова, 1984 [112]; <sup>4</sup>Огородникова, Петрова, 1983 [185].

Появление в грунто-цементных системах поглощенного, в том числе и обменным комплексом, кальция приведет в реальных системах к увеличению ионообменной буферной зоны, которая проявляется при pH 4,2-5,0 [470, 498, 499] и, как следствие, к уменьшению буферности, обусловленной гидросиликатами и гидрогранатами кальция из-за адсорбции последнего. Кроме того, общее увеличение кислотной буферности грунто-цементного композита должно превышать буферность чистого клинкера вследствие мобилизации подвижных в щелочной среде соединений кремния и алюминия, находящихся в составе грунта.

При создании грунтовых композитов с повышенной кислотной буферностью возможно также использование зол уноса. В качестве самостоятельного вяжущего могут применяться сухие золы горючих сланцев и торфа, отличающиеся высоким содержанием извести - 20-40 %, в том числе 7-15 % свободной  $CaO$ . Среди клинкерных минералов присутствуют  $\beta-C_2S$  - 13,0-

16.0%,  $C_3A$  - 2.5-3.7%,  $C_2F$  - 4.5-5.6%. В состав зол в виде стекловидной фазы (до 30-40 %) входят также кварц, кальцит, гипс, ангидрит, муллит, гематит, что определяет их высокую пуццоланическую активность вследствие термодинамической нестабильности стеклообразных и аморфных компонентов в щелочной среде [64, 281].

## **5.2. Кислотно-основная буферность дисперсного грунта, модифицированного гидравлической известью**

Для оценки влияния гидравлической извести на кислотно-основную буферность дисперсных грунтов проведем дополнительный перерасчет результатов изучения химического состава фильтрата, полученных И.А.Бражником [37] при фильтрации кислых растворов при градиенте 1,0 через образцы суглинка ( $Ia_3Q_{III}^{2-3}$ ) из разреза III надпойменной террасы р.Вах и этого же суглинка, модифицированного гидравлической известью.

Опыт проводился по следующей методике. Модифицирующая добавка СаО в количестве 0,45 г (3 % от веса образца) перемешивалась с навеской исходного воздушно-сухого грунта, после чего однородный грунтовый композит уплотнялся под нагрузкой 0,3 МПа в течение 10 мин. при влажности, соответствующей нижнему пределу пластичности (26 %). Общая масса композита составила 15,5 г. Коэффициент фильтрации на начальной стадии эксперимента составил  $9 \times 10^{-3}$  м/сут., в конце опыта – уменьшился до  $4 \times 10^{-3}$  м/сут., рН первых порций фильтрата составил 12,41.

Результаты расчетов кислотной буферности грунтового композита с модифицирующей добавкой негашеной извести представлены в виде диаграммы на рисунке 71 Б. По сравнению с кислотной буферностью исходного образца (рис.71 А), для модифицированного грунтового композита характерно появление нескольких новых буферных интервалов, которые с высокой степенью точности, аргументированно, можно интерпретировать на основе кислотной буферности цементного клинкера (рис.69, табл.32). Сравнительная характеристика структуры кислотной буферности исходного грунта и его модифицированной разности приведена в таблице 34.

Буферный интервал в диапазоне значений рН 12,4-10,9 с емкостью 4,22 мг-экв. (здесь и далее все результаты приведены на навеску грунта 15 г), несомненно, соответствует свободному портландиту, что вполне согласуется с термодинамическими расчетами химических равновесий в системе СаО-Н<sub>2</sub>О, выполненных В.И.Бабушкиным с соавторами, [19].

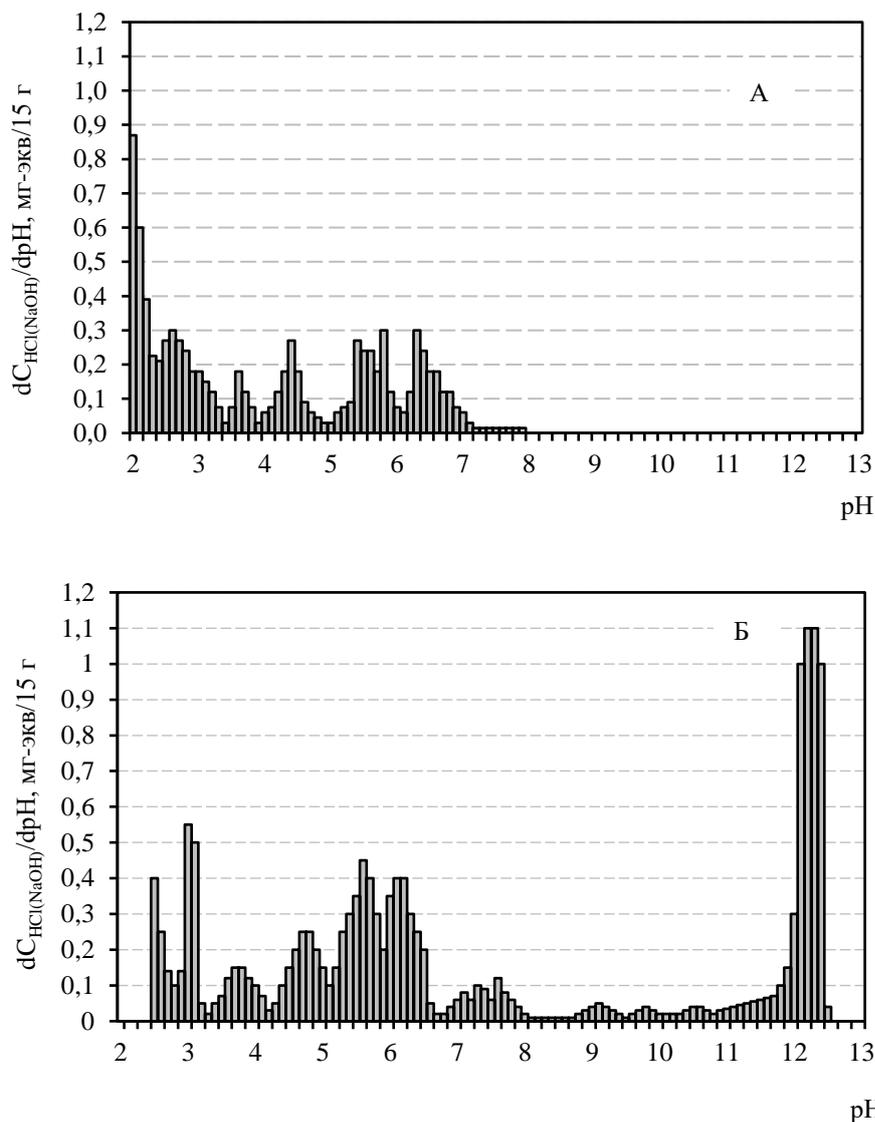


Рис.71. Гистограммы суммарной кислотной буферности суглинка ( $I_{a3}Q_{III}^{2-3}$ ) при фильтрации 0,01 н раствора  $HNO_3$ . Исходная навеска грунта 15 г. А – Исходный суглинок (потенциометрическое титрование в статической системе). Б – суглинок, модифицированный 3-х %-ной добавкой гидравлической извести (по изменению рН при фильтрации)

Буферный эффект в интервале рН 10,7-10,3 по всей видимости обусловлен осаждением гиббсита, образовавшего за счет нейтрализации алюминат-ионов, освобожденных в результате щелочного гидролиза кристаллической структуры глинистых минералов суглинка. Емкость кислотной буферности указанного интервала составляет 0,18 мг-экв, приблизительно в два раза меньше, чем у исходного суглинка (0,39 мг-экв). Это объясняется активным взаимодействием ионов алюминия с известью в равновесном растворе, результатом чего является осаждение низкоосновных гидроалюминатов кальция и, как следствие, - появление буферного интервала в диапазоне рН 8,0-6,8.

Кислотно-щелочная буферность суглинка ( $I_{a3QIII}^{2-3}$ )

Суглинок, модифицированный 3 % СаО			Исходный суглинок		
интервал рН	определяющий компонент	емкость, мг-экв	интервал рН	определяющий компонент	емкость, мг-экв
Кислотная буферность			Щелочная буферность (см.рис.52)		
12,3-10,9	портландит	4,22	11,5-10,9	$Ca^{2+}$ обменный	0,87
10,7-10,3	$Al(OH)_4^-$	0,18	10,6-10,3	$Al(OH)_3$ аморфный	0,39
10,1-9,5	$CO_3^{2-}$	0,17	10,2-9,9	$HCO_3^-$	0,21
9,4-8,7	гумус	0,23	9,3-9,0 8,5-8,0	гумус	0,51
8,0-6,8	гидроалюминаты?	0,85	Кислотная буферность		
6,6-5,1	карбонаты	4,35	7,0-6,3	карбонаты	0,975
5,1-4,2	$Ca^{2+}$ обменный	1,48	6,2-5,0	$Ca^{2+}$ обменный	1,89
4,1-3,4	$Al(OH)_3$ аморфный	0,85	4,9-4,0	$Al(OH)_3$ аморфный	1,08
	гумус		3,9-3,5	гумус	0,45
3,2-2,7	$Fe(OH)_3$ аморфный	1,48	3,3-2,5	$Fe(OH)_3$ аморфный	1,785
Сумма		13,81	Сумма		6,18

Примечание: Данные для исходного образца приведены в расчете на массу 15 г.

В модифицированном грунтовой композите так же как и в исходном образце суглинка, отмечается присутствие бикарбонат-ионов, о чем свидетельствует наличие буферного интервала в диапазоне рН 10,2-9,9 [232], хотя емкость его также уменьшается вследствие протекания пуццолановых реакций.

Количество реакционноспособных радикалов гумуса (преимущественно фенольных) в грунтовой композите также уменьшается (указанной реакции нейтрализации соответствует буферный интервал в диапазоне значений рН 9,4-8,7 с емкостью 0,23 мг-экв против 0,41 мг-экв в исходном суглинке), что, вероятно, обусловлено частичным растворением гумусовых кислот в сильнощелочной среде.

Интерпретация буферных реакций в диапазоне рН 8,0-6,8 вызывает некоторые сложности. С одной стороны, в исходном суглинке такой интервал не регистрируется, а с другой стороны, не совпадает с буферными интервалами, характерными для гидроалюминатов кальция и тоберморитов (рис.56). Вряд ли присутствие указанного интервала связано с CSH-фазой, поскольку при обработке глинистых грунтов известью или портландцементом при 25°C ее присутствие в аморфном состоянии надежно регистрируется только через 3 недели

взаимодействия, зато практически сразу отмечается появление  $C_4AH_{13}$  [418]. W.Kronert и K.Wetzel [419], изучавшие взаимодействие глинистых минералов с  $Ca(OH)_2$  в соотношении 0,7 г : 0,3 г в 40 мл дистиллированной воды при температуре 40-60<sup>0</sup>С, также указывают, что первым продуктом реакции являются именно слабо окристаллизованные гидроалюминаты состава  $C_3AH_4$  и  $C_4AH_{13}$  так как их растворимость выше, чем у минералов тоберморитового ряда. Только через неделю появляются тоберморит G и CSH-фаза, причем по скорости взаимодействия глинистые минералы можно расположить в ряд: каолинит > монтмориллонит > иллит. Подводя итог, можно предположить, что регистрируемый на диаграмме кислотной буферности интервал в диапазоне pH 8,0-6,8 связан с растворением аморфных гидроалюминатов кальция, а смещение реакции в более щелочную область обусловлено низкой степенью кристалличности новообразований (см. рис.11), на что, в частности, указывал G.Sposito [484].

Буферные интервалы в диапазонах pH: 6,6-5,1, 5,1-4,2, 4,1-3,4 и 3,2-2,9, регистрируемые при кислотном титровании грунтово-известкового композита, характерны также и для исходного суглинка. Отличия заключаются в следующем. Увеличивается емкость буферного интервала, обусловленного растворением карбонатов, что, возможно, обусловлено частичной карбонатизацией известки за счет взаимодействия с  $CO_2$  воздуха, а сама реакция сдвигается в более кислую область (результат увеличения дисперсности). Увеличивается количество реакционноспособных соединений алюминия, (за счет щелочной деградации минерального скелета грунта) и реакционных радикалов органического вещества, а количество соединений трехвалентного железа уменьшается, возможно, вследствие блокирования минеральной поверхности осаждающимися новообразованиями.

Суммарная кислотная буферность грунтово-известкового композита оказывается более чем в два раза выше, чем у исходного суглинка, составляя 13,81 мг-экв/15 г. Тем не менее, следует отметить, что при добавке CaO в количестве 3 % суммарная кислотная буферность грунтового композита, за вычетом щелочной буферности 1,52 мг-экв/15 г, должна была составить приблизительно 20,7 мг-экв/15 г образца. Такая разница может быть обусловлена несколькими причинами. С одной стороны, может оказывать влияние либо неравномерностью протекания реакции по объему образца, либо недостаточное время взаимодействия фильтрующегося раствора с грунтом. В этом случае, по нашему мнению, более плотная укладка грунта будет способствовать повышению эффективности работы композита. С другой стороны, отмеченная разница может быть обусловлена щелочной буферностью грунта, которая к тому же может увеличиваться при щелочной обработке (объяснение приведено в гл.6).

### 5.3. Кислотно-основная буферность дисперсных грунтов, обусловленная силикатом натрия

Оригинальный расчет результатов экспериментальных исследований И.А.Бражника [37-39] по фильтрации кислого раствора через образец суглинка ( $la_3Q_{III}^{2-3}$ ), модифицированного 1,5 % добавкой CaO и 10 % добавкой жидкого стекла, позволяют сделать следующие выводы.

Для приготовления композита использовано натриевое жидкое стекло с силикатным модулем 2,8 и плотностью  $1,38 \text{ г/см}^3$  – в количестве 1,1 мл (1,52 г).

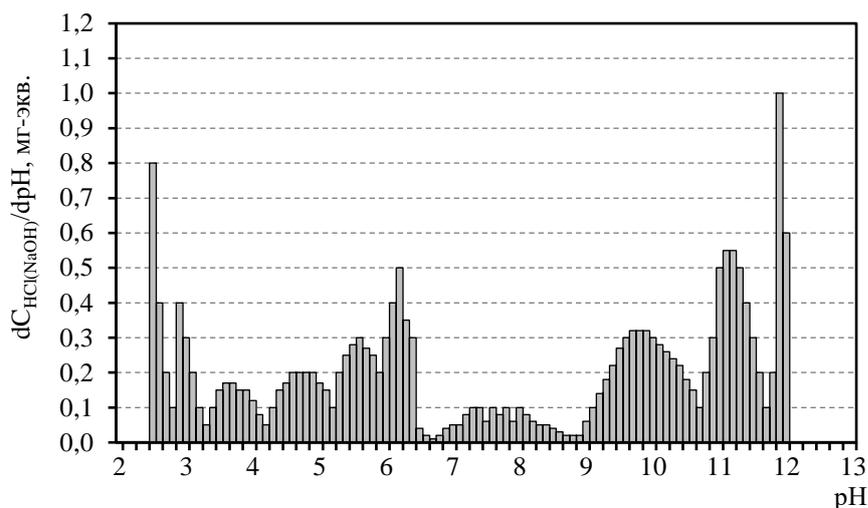


Рис.72. Гистограмма суммарной кислотной буферности суглинка ( $la_3Q_{III}^{2-3}$ ) при фильтрации 0,01 н раствора  $HNO_3$ . Суглинок модифицирован 1,5 %-ной добавкой гидравлической извести и 10 %-ной добавкой жидкого стекла. Навеска грунта 15 г

При общей массе композита в 17,6 г, коэффициент фильтрации в начале эксперимента равнялся  $5 \times 10^{-2}$  м/сут., в конце -  $2 \times 10^{-3}$  м/сут. рН первых порций фильтрата составил 12,4. Исползованная добавка негашеной извести эквивалентна увеличению кислотной буферности на 8,03 мг-экв, а жидкого стекла с товарной плотностью  $1,52 \text{ г/см}^3$  и силикатным модулем 2,88 составляет 6,36 мг-экв.

Результаты расчетов кислотной буферности грунтового композита с комплексной модифицирующей добавкой негашеной извести и жидкого стекла представлены в виде диаграммы (рис.72) и таблицы 35. По сравнению с кислотной буферностью исходного образца (рис.72 А) и грунтово-известковым композитом (рис.58 Б), для суглинка с комплексной модифицирующей добавкой характерно появление буферного интервала в диапазоне рН 11,7-10,8 с емкостью 3,6 мг-экв, который, видимо, должен быть обусловлен нейтрализацией непрореагировавшего жидкого стекла. Все остальные буферные интервалы ранее уже отмечались и их интерпретация не вызывает сомнений (табл.35).

Кислотно-щелочная буферность суглинка ( $la_3Q_{III}^{2-3}$ )

Суглинок, модифицированный комплексной добавкой 1,5 % CaO + 10 % жидкого стекла			Исходный суглинок		
интервал pH	определяющий компонент	емкость, мг-экв	интервал pH	определяющий компонент	емкость, мг-экв
Кислотная буферность			Щелочная буферность (см.рис.52)		
12,3-11,8	портландит	1,90	11,5-10,9	$Ca^{2+}$ обменный	0,87
11,7-10,8	силикат натрия	3,60			
10,7-8,9	$Al(OH)_4^- + CO_3^{2-} +$ тоберморит + гумус	3,88	10,6-10,3	$Al(OH)_3$ аморфный	0,39
			10,2-9,9	$HCO_3^-$	0,21
8,8-6,8	гумус + гидроалюминаты?	0,45	9,3-9,0 8,5-8,0	гумус	0,51
			Кислотная буферность		
6,7-5,1	карбонаты	4,11	7,0-5,0	карбонаты	2,865
5,0-4,2	$Ca^{2+}$ обменный	1,44	4,9-4,0	$Ca^{2+}$ обменный	1,08
4,1-3,4	$Al(OH)_3$ аморфный гумус	1,14	3,9-3,5	$Al(OH)_3$ аморфный гумус	0,45
3,2-2,9	$Fe(OH)_3$ аморфный	1,10	3,3-2,5	$Fe(OH)_3$ аморфный	1,785
Сумма		17,62	Сумма		6,18

Примечание: Данные приведены в расчете на массу грунта 15 г.

Обращает на себя внимание уменьшение количества гидроалюминатов – емкость буферного интервала за вычетом  $H^+$ , израсходованных на протонизацию фенольных радикалов гумусовых кислот (0,23 мг-экв.), которое составляет 0,22 мг-экв против 0,85 мг-экв. для известково-грунтового композита. Буферная емкость вследствие растворения карбонатов также увеличивается, превышая таковую для полного количества карбонатов в исходном грунте (1,98 мг-экв.). Остальные закономерности изменения кислотной буферности суглинка с комплексной добавкой аналогичны таковым для известково-грунтового композита.

Суммарная кислотная буферность комплексного силикат-известково-грунтового композита практически в 3 раза выше, чем у исходного суглинка, составляя 17,62 мг-экв. в расчете на первоначальную навеску грунта в 15 г. Необходимо отметить также, что теоретическая кислотная буферность комплексного композита с учетом частичной нейтрализации исходных компонентов вследствие щелочной буферности суглинка должна

была составить 18,59 мг-экв. Таким образом, неполимеризованный силикат натрия является весьма эффективным средством для повышения кислотной буферности дисперсных грунтов.

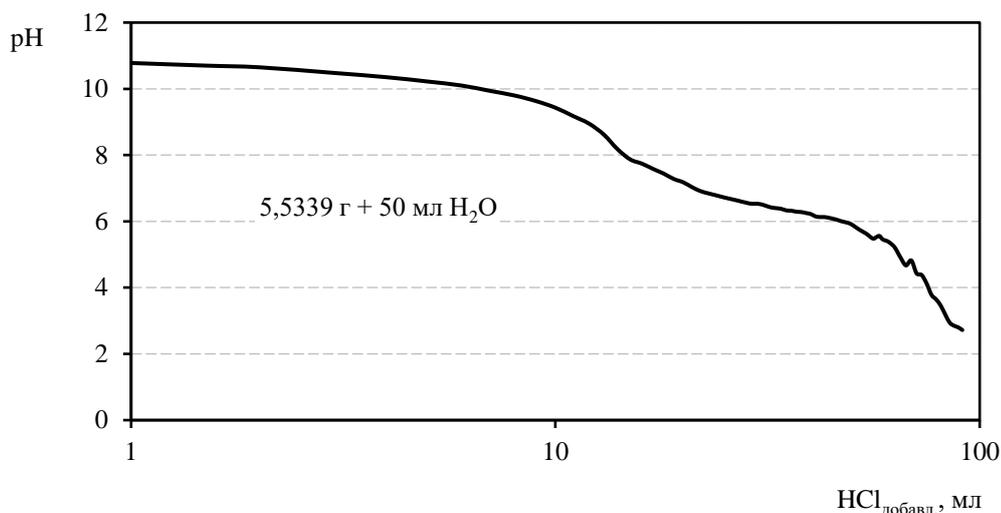


Рис.73. Кривая потенциометрического титрования силикатизированного лессовидного суглинка (*la Qш*), глубина отбора 5.5 м, разрез «Большая Салба»

Для иллюстрации последнего вывода приведем результаты экспериментального изучения кислотно-основной буферности лессовидного суглинка, обработанного раствором жидкого стекла (рис.73). Минеральный и гранулометрический составы исходного образца приведены в главе 2. Закрепление грунта проводили жидким стеклом плотностью  $1,13 \text{ г/см}^3$ ,  $M_c=2,89$ , методом капиллярного насыщения, после чего образец в течение 7 суток хранился в воздушно-влажной среде. Это означает, что образец суглинка с плотностью скелета  $1,26 \text{ г/см}^3$  и пористостью 54 % при полном насыщении порового пространства раствором силиката натрия должен содержать 0,43 мл раствора жидкого стекла, что, с учетом использованной плотности раствора силиката натрия, эквивалентно увеличению кислотной буферности образца приблизительно на 1,24 мг-экв/г, что суммарно с буферностью грунта должно равняться 2,22 мг-экв/г.

Потенциометрическое титрование 10 %-ной суспензии (5,53 г грунта в 50 мл воды) выполнено 0,073 н раствором соляной кислоты порциями по 1 мл, со временем установления равновесия в 5 минут после добавления фиксированной порции титранта.

Кривая потенциометрического титрования суспензии силикатизированного лессовидного суглинка (рис.73) в принципе имеет относительно пологий вид, и на ней достаточно четко выделяются участки, соответствующие скачкам потенциала: один в щелочной области - с  $pH_{TЭ}$  (значение pH в точке эквивалентности) - 8,5, а другой - в кислой, с  $pH_{TЭ}$  - 4,2. Значения pH в точках эквивалентности указывают, что первый скачок титрования связан с нейтрализацией всей совокупности щелочных компонентов в образце, а второй – с

растворением собственно минерального скелета грунта. В то же время на гистограмме интенсивности кислотно-основной буферности (рис.74), которая всегда оказывается более информативной, можно выделить не менее 7 интервалов рН, характеризующихся повышенным поглощением кислоты.

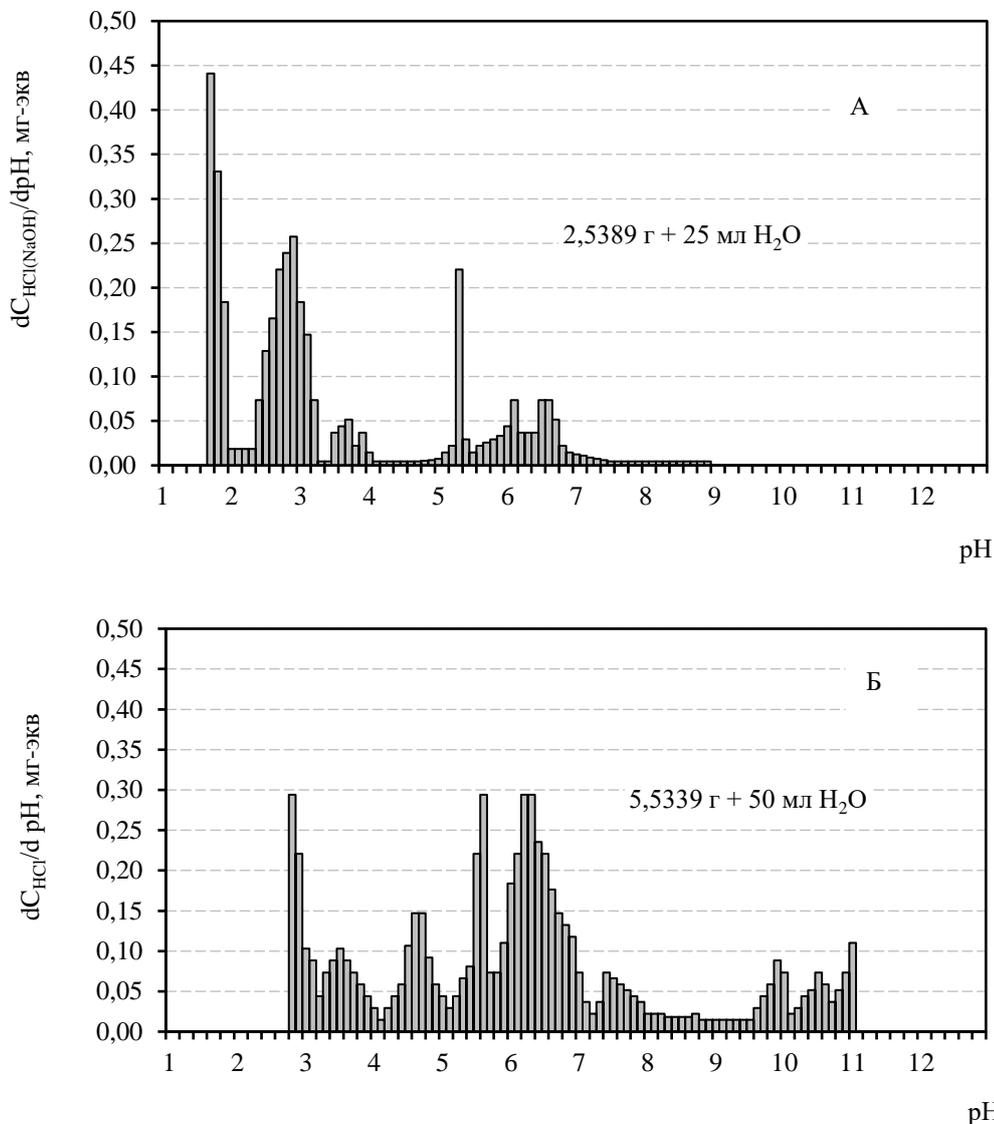


Рис.74. Гистограмма кислотной буферности суглинка ( $laQ_{III}$ ), разрез «Большая Салба». А – исходный суглинок. Б – суглинок, обработанный раствором силиката натрия

В первые моменты времени нейтрализуется свободная щелочь, на что расходуется 0,04 мг-экв/г кислоты. Кроме этого, в щелочной области выделяются два слабых пика, емкостью 0,06 и 0,05 мг-экв/г в интервале рН 10,7-10,1 и 10,1-9,6 соответственно. Установить природу этих реакций достаточно трудно, однако можно предположить, что в силикатизированном образце первый буферный интервал соответствует нейтрализации непрореагировавшего жидкого стекла, а второй – переходу карбонат-ионов, образовавшихся за счет частичной карбонатизации силиката натрия, в бикарбонат-ионы. Последнее предположение

подтверждается наличием следующей буферной реакции, протекающей в диапазоне рН от 8,2 до 7,3, характерной для нейтрализации бикарбоната. Зарегистрированная буферная емкость составляет 0,07 мг-экв/г, что приблизительно соответствует емкости гидролиза карбонат-ионов. Возможно, некоторая часть протонов расходуется на перезарядку минеральной поверхности, тем более, что она покрыта пленкой аморфного кремнезема, весьма склонного к реакциям протонизации.

В кислой области отмечается четыре буферных интервала. Широкая буферная зона при рН 7,1-5,1 емкостью 0,56 мг-экв/г несомненно обусловлена растворением карбонатов.

Следующий буферный интервал в диапазоне рН 5,1-4,1, обусловленный вытеснением натрия из обменного комплекса, по интенсивности идентичен емкости катионного обмена образца - 0,13 мг-экв/г.

Таблица 36

Кислотно-щелочная буферность суглинка ( $IaQ_{III}$ ), разрез «Большая Салба», в мг-экв/г

Суглинок после взаимодействия с раствором жидкого стекла плотностью 1,13 г/см <sup>3</sup>			Исходный суглинок		
интервал рН	определяющий компонент	емкость, мг-экв	интервал рН	определяющий компонент	емкость, мг-экв
Кислотная буферность			Щелочная буферность (см.рис.51)		
11,1-10,9	своб. щелочность	0,04	12,2-10,8	гипс + $Mg^{2+}$ + $Ca^{2+}$ обменные	0,17
10,8-10,1	силикат натрия	0,06			
10,0-9,6	карбонат-ион	0,05			
8,2-7,3	бикарбонат-ион + силикатный гель	0,08	Кислотная буферность		
			8,9-7,5	бикарбонат-ион	0,007
7,1-5,1	карбонаты	0,56	6,8-5,5	карбонаты	0,28
5,1-4,1	$Na^{2+}$ обменный	0,13	5,4-5,3	$Ca^{2+}$ обменный	0,12
4,0-3,3	$Al(OH)_3$ аморфный	0,10	4,0-3,3	$Al(OH)_3$ аморфный	0,08
3,0-2,8	$Fe(OH)_3$ аморф.?	0,04	3,3-2,6	$Fe(OH)_3$ аморфный	0,59
Сумма		1,06	Сумма		1,08

Примечание: \* - природа буферного интервала не ясна.

При дальнейшем увеличении кислотности проявляется следующий буферный интервал в диапазоне рН 4,0-3,3, который обусловлен растворением подвижных соединений алюминия. Величина его – 0,10 мг-экв/г – несколько выше аналитически определенного значения – 0,08

мг-экв/г, что, вероятно, обусловлено экстракцией алюминия из минерального скелета суглинка при обработке образца раствором силиката натрия [67]. В настоящий момент у автора нет обоснования этой реакции, но уже одно то, что интенсивность этого интервала выше, чем для природного образца, заставляет предположить растворение каких-то новообразований, возникших в результате взаимодействия грунта с раствором силикатом натрия.

В интервале рН 3,0-2,8 также наблюдается слабый буферный интервал, емкостью 0,04 мг-экв/г, обусловленный растворением подвижных соединений закисного железа, что существенно меньше, чем для исходного образца. В настоящий момент у нас нет обоснования этого эффекта. Возможно, соединения железа, находящиеся преимущественно в составе аутигенных пленок, просто перекрываются кремнеземистым гелем.

Суммарная кислотная буферность силикатизированного образца составляет 1,06 мг-экв/г. Для природного грунта буферность составляет 1,08 мг-экв/г (табл.36). Сравнение образцов суглинка ( $la_3Q_{III}^{2-3}$ ) из разреза III надпойменной террасы р.Вах (табл.35), модифицированного 10 %-ной добавкой жидкого стекла, и суглинка ( $laQ_{III}$ ), разрез «Большая Салба» (табл.36), показывает, что буферная емкость, обусловленная присутствием жидкого стекла, у первого образца составляет 0,24 мг-экв/г (57 % от первоначальной буферности силикатной добавки), тогда как у второго – практически не сказывается. Такое различие обусловлено, с одной стороны, высокой щелочной буферностью суглинка ( $laQ_{III}$ ) – емкость поглощения 21 мг-экв/100 г грунта, которая приводит к полимеризации геля кремнекислоты, таким образом, снижая эффективность его как модифицирующей добавки, а, с другой стороны, блокированием подвижных соединений, например, железа, которые в исходном грунте также способны вносить определенный вклад в общую кислотную буферность грунта.

Кроме жидкого стекла, кислотная буферность глинистых грунтов может быть повышена путем обработки растворами сильных щелочей или соды. Так, Ф.Е.Волков экспериментально показал [56], что при инъектировании в массив суглинка ( $la_3Q_{III}^{2-3}$ ), разрез III надпойменной террасы р.Вах, 2,5 н раствора NaOH, через 1 месяц взаимодействия остаточная концентрация щелочи в поровом пространстве суглинка составляет 1,6 экв/л. При плотности грунта 1,81 г/см<sup>3</sup> и пористости 46,5 % такое содержание щелочи будет эквивалентно увеличению кислотной буферности на 0,41 мг-экв/г. Таким образом, в плане щелочного модифицирования грунтов, жидкое стекло и раствор гидроокиси натрия ведут себя сопоставимым образом.

Еще один известный способ повышения общей щелочности массива – аммонизация грунтов, разработанная В.Е.Соколовичем (А.С. № 1453004, 1966г.) [261], а также все известные модификации этого метода, включая метод карбонатизации [298]. Так, В.Е.Соколовичем было подсчитано [261], что один кубометр лессового грунта поглощает 5-8

кг газообразного аммиака, вытесняя 10-17 кг дисперсного гидрата окиси кальция в зависимости от величины емкости обмена. При этом происходит каркасное известкование частиц грунта и агрегатов.

Другими словами, поглощение (то есть, по существу, поровым раствором) 5-8 кг аммиака эквивалентно увеличению кислотной буферности массива на 0,23-0,36 мг-экв/г при плотности скелета грунта 1,3 г/см<sup>3</sup>. Естественно, частично образовавшаяся щелочь будет истрачена на вытеснение кальция из обменного комплекса и его осаждение в виде гидроокиси, что кардинально изменит общую структуру буферности - кислотное растворение гидроксида и карбоната кальция происходит при более высоких значениях рН, чем это характерно для обменной буферной зоны [498, 499]. Кроме этого, как показали эксперименты по потенциометрическому титрованию Са-форм глинистых минералов, обменная емкость неэквивалентна кислотной буферности вследствие кислого гидролиза щелочноземельных элементов.

#### **5.4. Кислотно-основная буферность, обусловленная реакциями полимеризации**

Известно, что отходы большинства производств имеют кислую или слабокислую среду, и именно в такой среде большинство тяжелых и переходных элементов находится в подвижной форме. С учетом этого обстоятельства, достаточно перспективно для модифицирования сорбционной емкости грунтов использовать некоторые синтетические смолы, твердеющие по механизму сополиконденсации в присутствии кислых катализаторов. Особенное место в этом ряду занимают мочевино-формальдегидные смолы, которые среди синтетических смол характеризуются наименьшей токсичностью (см. гл.5 части I). Исходя из этого, И.А.Родькиной под нашим руководством проведена серия экспериментов по потенциометрическому титрованию карбамидной смолы, позволивших выявить возможность использования карбамидной смолы как сорбционного модификатора грунтов [217, 219].

Карбамидная смола марки М-3, использовавшаяся в экспериментах, имеет плотность 1,184 г/см<sup>3</sup> при 20 С<sup>0</sup>, показатель преломления 1,427, массовая доля свободного формальдегида 0,4 %, рН некатализируемой смолы 7,9, условная вязкость (при 20,0±0,5<sup>0</sup>С) по ВЗ-1 с диаметром сопла 5,4 мм - 4,5.

Для потенциометрического титрования было взято 10 мл чистой карбамидной смолы, к которой по каплям добавлялся 0,1 н раствор нитрата свинца с рН = 2. Титрование проводилось до полного отверждения смолы, которое устанавливалось по прекращению опалесцирования надосадочного раствора, время экспозиции 3 мин.

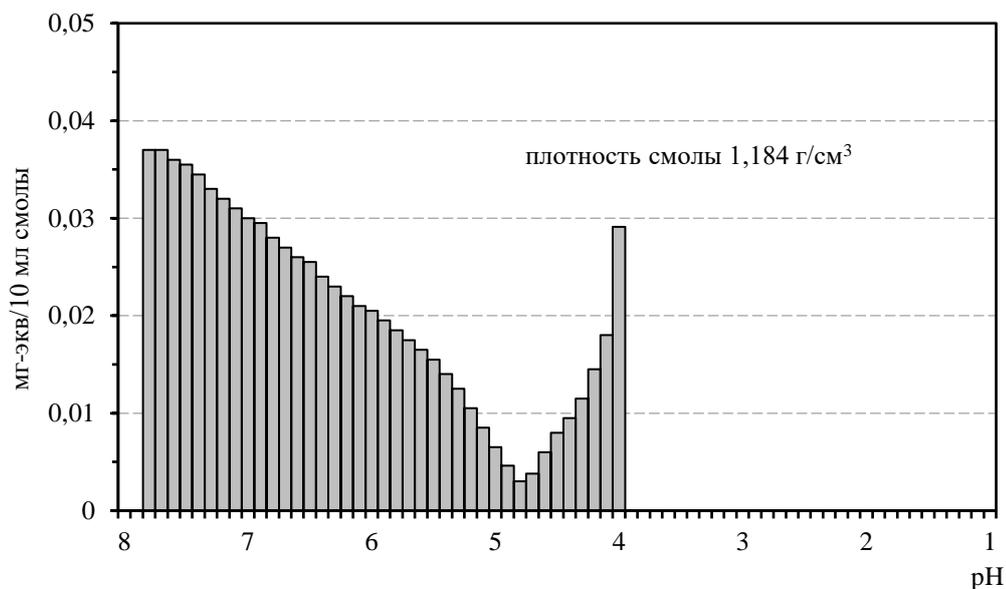


Рис.75. Диаграмма интенсивности кислотной буферности карбамидной смолы марки М-3 при титровании раствором нитрата свинца с рН=2

Как свидетельствуют экспериментальные результаты, поглощение кислоты сопровождается желатинизацией полимера в диапазоне рН от 7,9 до 4,8 (рис.75). При рН 4,8 происходит полное гелеобразование смолы, а последующий рост буферности системы обусловлен эффектом увеличения объема. При этом на отверждение смолы было затрачено 70 мл раствора нитрата свинца, с содержанием кислоты примерно 0,01 мг-экв/мл, то есть 0,7 мг-экв. кислоты на 10 мл смолы. Эта величина больше, чем в случае наиболее традиционного способа отверждения карбамидной смолы соляной кислотой: 10 %-ная добавка 5 %-ной соляной кислоты к смоле 36 %-ной концентрации [281], что в пересчете на условия проведенного эксперимента эквивалентно 0,38 мг-экв кислоты на 10 мл смолы. Видимо, такая существенная разница обусловлена гидролизом нитрата свинца, как соли слабого основания и сильной кислоты.

Таким образом, поликонденсационные смолы при твердении проявляют кислотную буферность, емкость которой будет зависеть от состава кислотосодержащего раствора.

По всей видимости, аналогичный эффект можно получить на фенолспиртах, которые, будучи типичными фенопластами, также твердеют в кислых условиях, однако применение указанных смол для получения грунтовых композитов с повышенной поглотительной способностью резко ограничивается высокой токсичностью фенола, который неизбежно будет присутствовать в остаточном растворе после твердения полимера. С другой стороны, основной вид связи в фенопластовых полимерах – метиленовая, в отличие от аминопластов, в которых присутствуют и эфирные связи, более склонные к поляризации, что, как будет показано далее, играет ключевую роль в необратимом поглощении тяжелых металлов.

### **5.5. Общая характеристика кислотно-основной буферности модифицированных грунтов**

Таким образом, проведенные эксперименты позволяют выстроить некоторую классификационную схему компонентов, которые способны нейтрализовывать кислотность, увеличивая общую буферность грунтов.

Очевидно, что вряд ли удастся построить обобщенную классификацию, подобную предложенным Б.Ульрихом [498, 499] или У.Швертманном [470], учитывающую всю совокупность процессов, которые могут возникнуть при смешивании дисперсного грунта со всеми щелочными добавками одновременно. Это вызвано тем, что в отличие от грунтов, находящихся в естественном состоянии, модифицированные грунтовые композиты являются неравновесными системами, в которых интенсивно протекают многочисленные химические и физико-химические процессы, приводящие к постоянному изменению состава. Более того, взаимодействие вяжущих между собой и с грунтом является комплексным. Это обуславливает многообразие продуктов реакций, протекающих одновременно, и их различное кристаллическое состояние: от аморфного до слабо кристаллического с переменным количеством молекул кристаллогидратной воды. Указанные специфические черты щелочного модифицирования дисперсных грунтов приводят к достаточно существенным изменениям положения выделяемых буферных зон на шкале рН, даже если речь идет о соединениях, относящихся к одному классу.

В связи с этим, предлагаемая классификационная схема построена для каждой модифицирующей добавки отдельно, что позволяет при взаимном рассмотрении действия отдельных модификантов дифференцировать полученный результат и выявить суммарные эффекты (табл.37-40).

Общая структура дополнительной кислотной буферности грунтовых композитов, модифицированных гидравлическими вяжущими, оказывается приблизительно одинаковой. И для извести (табл.37), и для портландцемента (табл.38) наиболее щелочная буферная зона – при рН больше 11,0 - обусловлена присутствием свободного гидроксида кальция. Емкость этой зоны для грунтовых композитов будет определяться величиной модифицирующей добавки и временем реагирования с минеральными компонентами грунтов (время хранения композита). Поскольку при гидролизе клинкерных минералов в контактирующем растворе в достаточном количестве появляется свободный алюминий, то вряд ли стоит ожидать выщелачивания алюминия из скелета грунта (буферный интервал в диапазоне значений рН 10,3-10,7 (табл.37)), как в случае модифицирования грунта гидравлической известью. Зато и негидратированный клинкер в известковистых грунтовых системах закономерно отсутствует - буферный интервал в диапазоне значений рН 10,3-10,7 (табл.37).

Основные компоненты, определяющие кислотную буферность дисперсных грунтов, модифицированных известью (по диапазонам pH)

Компоненты, определяющие буферность	Основная реакция	Диапазон значений pH	Изменение химического состава
свободная известь: CaO, Ca(OH) <sub>2</sub>	$Ca(OH)_2 + 2H^+ \rightarrow Ca^{2+} + 2H_2O$	12,3-11,0	растворение извести в форме Ca <sup>2+</sup> и CaOH <sup>+</sup>
Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup> за счет щелочного гидролиза алюмосиликатов	$Al(OH)_4^- + H^+ \rightarrow Al(OH)_3 + H_2O$	10,7-10,3	осаждение гидроокислов алюминия
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> за счет карбонатизации извести; низкоосновные тобермориты	$CO_3^{2-} + H^+ \rightarrow HCO_3^-$ $CSH + 2H^+ + H_2O \rightarrow Ca^{2+} + H_4SiO_4$	10,1-9,5	образование бикарбонат-ионов осаждение аморфного SiO <sub>2</sub>
гидроалюминаты	$C_4AH_{10} + 8H^+ \rightarrow 4Ca^{2+} + 2Al(OH)_3 + 11H_2O$	8,0-6,8	осаждение гиббсита
карбонаты (карбонатизация извести)	$CaCO_3 + H^+ \rightarrow HCO_3^- + Ca^{2+}$	6,6-5,1	растворение CaCO <sub>3</sub> в форме Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
гидроокислы Al (щелочной гидролиз алюмосиликатов)	$Al(OH)_3 + 3H^+ \rightarrow Al^{3+} + 3H_2O$	4,1-3,4	Al в растворе в форме Al <sup>3+</sup>

Следующий буферный интервал в диапазоне значений pH от 9,0-9,5 до 10,0-10,1 обоснован двойным эффектом: растворением низкоосновных тоберморитов и частичной нейтрализацией карбонат-ионов, причем для разных вяжущих эти реакции имеют различный вклад в кислотную буферность. Для грунтов, модифицированных гидравлической известью, основную буферную роль будут играть карбонат-ионы, поскольку тобермориты образуются в незначительном количестве, а при модифицировании грунтов основной вклад в кислотную буферность в указанном интервале значений pH будут играть именно низкоосновные тобермориты, как основной продукт гидролиза алита и белита.

Буферный интервал в диапазоне значений pH 6,8-8,7 фиксируется для грунтов, модифицированных обоими гидравлическими вяжущими (в классификации А.А.Пашенко с соавторами [191]), и обусловлен растворением низкоосновных гидроалюминатов. Это очень хорошо подтверждается результатами потенциометрического титрования образца килевой глины, модифицированного 10 %-ной добавкой ординарного портландцемента (рис.70).

Емкость соответствующего буферного интервала составила 0.18 мг-экв/г, что эквивалентно приблизительно 5 % содержанию глинозема или 15 %-ому содержанию трехкальциевого алюмината в исходном клинкере.

Таблица 38

Основные компоненты, определяющие кислотную буферность дисперсных грунтов, модифицированных портландцементом (по диапазонам pH)

Компоненты, определяющие буферность	Основная реакция	Диапазон значений pH	Изменение химического состава
свободная известь $\text{Ca(OH)}_2$ (гидролиз клинкера)	$\text{Ca(OH)}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	12,3-11,0	нейтрализация до $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{CaOH}^+$ и $\text{H}_2\text{O}$
негидратированный клинкер	$\text{C}_2\text{S} + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Ca}^{2+} + \text{H}_4\text{SiO}_4$ , $\text{C}_3\text{S} + 6\text{H}^+ \rightarrow 3\text{Ca}^{2+} + \text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , $\text{C}_3\text{A} + 6\text{H}^+ \rightarrow 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al(OH)}_3$	11,0-10,0	осаждение аморфного $\text{SiO}_2$ и гидроокислов алюминия
низкоосновные тобермориты; $\text{CO}_3^{2-}$ за счет карбонизации извести;	$\text{CSH} + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{H}_4\text{SiO}_4$ $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HCO}_3^-$	10,0-9,0	осаждение аморфного $\text{SiO}_2$ образование бикарбонат-ионов
гидроалюминаты	$\text{C}_4\text{AH}_{10} + 8\text{H}^+ \rightarrow 4\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al(OH)}_3 + 11\text{H}_2\text{O}$	8,7-7,7	осаждение гиббсита
карбонаты (карбонизация извести)	$\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{Ca}^{2+}$	7,5-6,2	растворение $\text{CaCO}_3$ в форме $\text{Ca(HCO}_3)_2$
гидроокислы Al (щелочной гидролиз алюмосиликатов)	$\text{Al(OH)}_3 + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	4,4-3,6	Al в растворе в форме $\text{Al}^{3+}$

Следующий буферный интервал, обусловленный растворением карбонатов для грунта, модифицированного известью, оказывается сдвинутым в более кислую область – интервал значений pH 5,9-6,6, чем для грунта, модифицированного цементным клинкером – значения pH 6,2-7,5, причем последний лучше укладывается в классические границы карбонатной буферной зоны (табл.38). Возможно, это обусловлено присутствием более крупных карбонатных агрегатов.

Наконец, последний буферный интервал, проявляющийся при уменьшении pH ниже 4,1-4,2, обусловленный растворением подвижных соединений алюминия и его выщелачиванием из минеральной составляющей грунтов, также проявляется для композитов обоих видов. По сравнению с природными грунтами, емкость этого буферного интервала увеличивается за счет

алюминатов, образующихся при щелочном гидролизе глинистых минералов при смешении грунта с вяжущим.

Таблица 39

Основные компоненты, определяющие кислотную буферность дисперсных грунтов, модифицированных жидким стеклом (по диапазонам pH)

Компоненты, определяющие буферность	Основная реакция	Диапазон значений pH	Изменение химического состава
свободная щелочь (гидролиз силиката натрия)	$OH^- + 2H^+ \rightarrow H_2O$	11,1-10,9	нейтрализация до $H_2O$
слабо полимеризованный силикат натрия; $Al(OH)_4^-$ за счет щелочного гидролиза алюмосиликатов	$Na_2O \times nSiO_2 + 2H^+ \rightarrow 2Na^+ + SiO_2 \cdot mH_2O$ $Al(OH)_4^- + H^+ \rightarrow Al(OH)_3 + H_2O$	10,8-10,1	осаждение аморфного геля $SiO_2$ ; осаждение гидроокислов алюминия
$CO_3^{2-}$ за счет карбонатизации жидкого стекла	$CO_3^{2-} + H^+ \rightarrow HCO_3^-$	10,0-9,6	образование бикарбонат-ионов
высоко полимеризованный силикат натрия	$mNa_2O \times nSiO_2 + 2mH^+ \rightarrow 2mNa^+ + SiO_2 \cdot H_2O$	8,2-7,3	осаждение аморфного геля $SiO_2$
карбонаты (карбонатизация обменного кальция)	$CaCO_3 + H^+ \rightarrow HCO_3^- + Ca^{2+}$	7,1-5,1	растворение $CaCO_3$ в форме $Ca(HCO_3)_2$
гидроокислы Al (щелочной гидролиз алюмосиликатов)	$Al(OH)_3 + 3H^+ \rightarrow Al^{3+} + 3H_2O$	4,0-3,3	Al в растворе в форме $Al^{3+}$

Вместе с тем, для обоих композитов отмечается уменьшение емкости железистой буферной зоны, что, по нашему мнению, обусловлено частичным перекрытием минеральной поверхности соединениями, образующимися при взаимодействии минерального скелета грунтов с известью или гидратированным клинкером (табл.37, 38).

В таблице 39 приведена структура кислотной буферности для дисперсных грунтов, модифицированных раствором силиката натрия. В основном буферность таких композитов сводится к следующим реакциям: нейтрализация свободной щелочи (при pH больше 10,9), нейтрализация слабо полимеризованного геля кремнезема (в интервале значений pH 10,0-10,8), наконец, нейтрализация щелочей высоко полимеризованного геля кремнекислоты (интервал значений pH 7,3-8,2). Кроме этого, увеличивается буферная емкость подвижных

соединений алюминия, главным образом за счет дополнительного алюминия, освобожденного из скелета грунтов при обработке щелочным раствором жидкого стекла. В качестве отрицательного эффекта необходимо отметить резкое уменьшение реакционной способности подвижных соединений железа, однако это не играет существенного значения, поскольку при рН меньше 3 трудно ожидать высокой поглотительной способности композитов.

Таблица 40

Основные компоненты, определяющие кислотную буферность дисперсных грунтов, модифицированных карбамидной смолой (по диапазонам рН)

Компоненты, определяющие буферность	Основная реакция	Диапазон значений рН	Изменение химического состава
Карбамидная смола	$n(R)CH_2OH + nH^+ \rightarrow nH_2O + (RCH_2 -)_n$ $n(R)OH + nH^+ \rightarrow nH_2O + (R -)_n$ $(RCH_2 -)_n + (-R)_n \rightarrow (R - CH_2 - R)_n$	8,0-4,8	Поликонденсация с образованием объемного полимера

Наконец, в таблице 40 отмечена основная реакция, обеспечивающая дополнительный буферный эффект при обработке дисперсных грунтов растворами некатализованной аминопластовой смолы. Основу этого процесса составляет сополиконденсация отдельных олигомерных молекул по механизму этерификации и образование метиленовых и эфирных связей под действием кислых отвердителей. Нейтрализация кислоты происходит за счет дегидроксилизации краевых метилольных групп.

Таким образом, действие модифицирующих добавок носит комплексный характер, что обусловлено взаимодействием с минеральными компонентами грунтов в условиях открытой системы, выражающихся в свободном газообмене. Разнообразие продуктов взаимодействия щелочных модификантов между собой и с грунтом определяет несколько различную последовательность протекания буферных реакций, поскольку их кислотная нейтрализация происходит строго в порядке реакционной способности, начиная с самого щелочного. В случае совпадения буферных интервалов двух или нескольких соединений, первым будет взаимодействовать наиболее щелочной компонент. Например, при модифицировании карбонатного грунта карбамидной смолой, в первую очередь с кислотой будет реагировать карбонат, поскольку является более сильным акцептором протонов, и только потом – аминопластовый олигомер. Это явление хорошо известно при закреплении карбонатных песков карбамидной смолой [64, 281].

## 5.6. Щелочная буферность грунтов как отрицательный фактор при использовании вяжущих

Не следует забывать, что при введении модифицирующих добавок, они частично расходуются на компенсацию щелочной буферности дисперсных грунтов [76, 78, 231,232]. С целью детального изучения щелочной буферности грунтов нами было предпринято отдельное исследование, суть которого заключалась в изучении буферной способности различных минеральных компонентов, как правило, входящих в состав дисперсных глинистых грунтов зоны аэрации, по отношению к щелочным растворам NaOH [231].

В качестве основного методического приема также было использовано потенциометрическое титрование. Для этого испытуемый раствор исследуемой соли объемом 50-100 мл или суспензия порошка неорганического или органического соединения 1-10 % концентрации титровались 0,1 н раствором NaOH или сопоставимым по щелочности раствором жидкого стекла. Значение pH исследуемой системы фиксировалось через 5 минут после добавления каждой фиксированной порции титранта - обычно 0,1-1,0 мл. Результаты титрования выражались в виде графиков  $pH = f(V_{NaOH})$ , которые в общем случае представляют собой S-образные кривые, пологий участок которых соответствует протеканию буферной реакции, в ходе которой происходит нейтрализация гидроксил-ионов. Дополнительно строились гистограммы интенсивности щелочной буферности в координатах  $d C_{NaOH} / d pH = f(pH)$ , отражающие количество щелочи в мг-экв., которое необходимо добавить к анализируемой системе для увеличения ее pH на фиксированный интервал.

В качестве компонентов поровых растворов, способных вступать в буферные реакции со щелочными растворами, были исследованы сульфаты и хлориды  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  и  $Al^{3+}$ , а также гидрокарбонат натрия. Концентрация всех проанализированных солей изменялась от 0,01 до 0,5 мг-экв/мл.

В качестве компонентов твердой фазы дисперсных грунтов к исследованию были привлечены карбонаты кальция, магния и железа - как природные минералы, так и химические реактивы соответствующего состава, а также глинистые минералы, фульво- и гуминовая кислоты (в виде солей калия), гипс.

Последовательность протекания буферных реакций нейтрализации щелочи исследовалась путем потенциометрического титрования систем сложного состава, содержащих несколько - обычно два или три - минеральных компонентов.

Дополнительно для гипса и карбонатных минералов - кальцита, сидерита и магнезита, кинетика взаимодействия которых со щелочными растворами была исследована С.Д.Воронкевичем с соавторами [75], выполнено физико-химическое моделирование щелочных равновесий на основе закона действующих масс [76, 231, 233].

Полученные результаты можно кратко суммировать в виде следующих положений и выводов.

Из исследованных соединений только кальцит не проявляет буферности по отношению к щелочным растворам. Это обусловлено тем, что произведение растворимости кальцита на несколько порядков меньше произведения растворимости портландита, который является основным продуктом щелочного гидролиза в системе  $\text{CaO} - \text{H}_2\text{O}$ .

Все буферные реакции, сопровождающиеся поглощением щелочи, при равных кинетических условиях протекают в строгой последовательности. Первым реагирует наиболее "кислотный" компонент, и только после его полного преобразования начинает реагировать последующий.

Подавляющее большинство минеральных компонентов, входящих в состав поровых растворов и твердой компоненты дисперсных грунтов, характеризуется достаточно фиксированным буферным интервалом в 0,3-0,5 единиц pH. Ширина буферного интервала зависит от физической формы существования каждого конкретного компонента, а его положение на шкале кислотности может сдвигаться в кислую область на 0,1-0,2 единицы pH при уменьшении концентрации минерального компонента в грунте.

Минеральные и органические компоненты дисперсных грунтов, характеризующиеся сложным химическим составом, проявляют буферные свойства в широком диапазоне значений pH. К таковым следует отнести глинистые минералы и органические гумусовые кислоты - фульво- и гуминовую кислоты.

Для монтмориллонита характерна комплексность взаимодействия со щелочью. Отмечены следующие буферные реакции: комплексное взаимодействие грунта со щелочью, включающее депротонизацию поверхности глинистых минералов, депротонизация карбоксильных групп гумусовых кислот, возможно, образование аморфных гидросиликатов кальция и магния ( $\text{pH} = 8,7-9,2$ ), образование карбонат-ионов ( $\text{pH} = 9,8-10,0$ ), вынос из кристаллической решетки полуторных элементов с образованием анионных форм  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$  ( $\text{pH} > 10,4$ ), обменные реакции с образованием брусита и портландита ( $\text{pH} > 10$ ).

Для органических кислот буферность проявляется в диапазоне pH 9-10 - депротонизация краевых радикалов фенольного типа - и в интервале 11-12 - растворение фульво- и гуминовой кислот.

При значениях  $\text{pH} > 13$  начинается осязаемое во времени растворение минерального скелета дисперсных грунтов с образованием цеолитоподобных минералов.

На основе полученных экспериментальных данных разработана концепция щелочных буферных зон, представленная в таблице 41.

Щелочные буферные зоны дисперсных грунтов [231, 232]

Буферная зона	Диапазон рН	Основные продукты доминирующей реакции
силикатная	8,7 - 9,2	гидросиликаты $\text{Ca}^{2+}$ и $\text{Mg}^{2+}$ ?
органическая	9,0 - 10,0	депротонизация фенольных групп органических кислот
карбонатная	9,8 - 10,0	$\text{CO}_3^{2-}$
бруситовая	10,0 - 10,4	осаждение $\text{Mg}(\text{OH})_2$
алюминатная	10,4 - 11,0	$\text{Al}(\text{OH})_4^-$ в растворе
магнезитовая	11,0 - 11,4	образование $\text{Mg}(\text{OH})_2$
органическая	11,0 - 12,0	гуматы и фульваты щелочных катионов
портландитовая	12,3 - 12,8	растворение гипса и осаждение $\text{Ca}(\text{OH})_2$
алюмосиликатная	> 13	цеолитоподобные минералы

Все указанные реакции существенно отличаются по кинетике протекания на разных стадиях взаимодействия. Так, в порядке уменьшения скорости взаимодействия со щелочью, можно построить следующий топологический ряд: образование карбонат-ионов > депротонизация активных центров на поверхности минералов и органических кислот > обменные реакции > растворение гипса > растворение карбонатов > щелочной гидролиз глинистых минералов с образованием цеолотов.

Обменные реакции и реакции депротонизации активных центров компонентов твердой фазы грунтов протекают практически мгновенно и зависят от концентрации щелочи, соотношения твердой и жидкой фаз в грунтовой системе и температуры [99, 187, 482, 483]. Если в обменном комплексе глинистых минералов находятся катионы щелочноземельных элементов, то для смещения обменного равновесия вправо необходимо постоянное выведение ионов этих металлов из равновесия, например, путем осаждения, поэтому концентрация щелочи должна превышать соответствующие значения рН выпадения гидроксидов.

Растворение гипса и карбонатов очень активно протекает в течение первых недель и, в свою очередь, зависит от температуры и концентрации щелочи в контактирующем растворе [75, 76, 78]. При этом общая щелочность системы определяет возникающее пересыщение порового раствора по компонентам гидроокислов соответствующих металлов и, следовательно, скорость их осаждения и остаточную концентрацию металла в растворе. В последующем скорость процесса значительно снижается, в том числе и за счет выпадения на минеральных поверхностях различных новообразований.

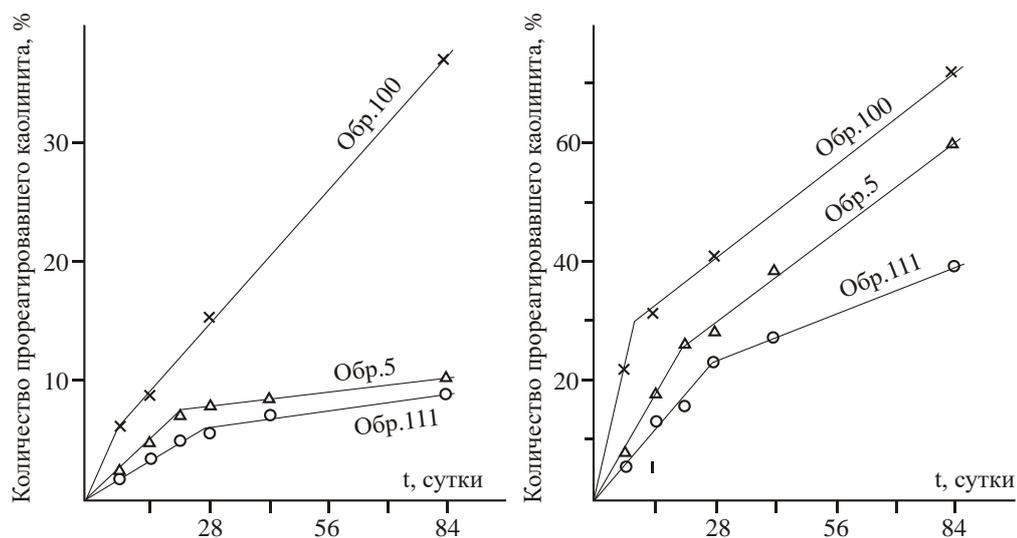


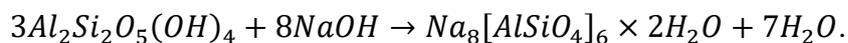
Рис.76. Количество каолинита, ступившего в реакцию с гидроксидом натрия: а) 1,6-1,7 н NaOH; б) 6-7 н NaOH. Обр.5 - первичный каолинит из юрской коры выветривания кислых магматических пород Украинского кристаллического щита (м-ние Просьяновское); Обр.100 и Обр.111 - современные каолиниты из гидротермально измененных агглютированных туфов и туфобрекчий среднего состава (борта пароводяных котлов в районе Мутновских вулканов, Камчатка) [464]

При увеличении концентрации щелочи более 1 н начинается осязаемое в физическом времени растворение глинистых минералов с образованием цеолитоподобных минералов типа гидросодалита, цеолитов А, Р, фожазита и др., которые также ведут к существенному поглощению щелочи. Кинетическая зависимость такого взаимодействия (рис.63) показывает следующее [464]. Реакция растворения глинистых минералов в щелочи протекает, по крайней мере, в две стадии. На первой стадии протекает инконгруэнтное растворение каолинита по схеме:



После достижения пересыщения по компонентам алюмосиликатного геля, начинается кристаллизация цеолитов, состав которых определяется концентрацией щелочи, химической композицией исходных минералов, температурой и давлением. Каждой из стадий процесса соответствует линейный участок на кинетической кривой, причем если при растворении исходного минерала концентрации алюминия и кремния в растворе постоянно увеличиваются, то после начала выпадения алюмосиликатного геля в растворе сохраняется постоянное пересыщение по компонентам геля, что и обуславливает практически постоянную скорость процесса (рис.76). Суммарная скорость процесса определяется при этом степенью кристалличности каолинита и концентрацией щелочи в системе [464].

Теоретически, за неограниченный интервал времени происходит полная цеолитизация глинистых минералов [322, 350], поэтому щелочная буферность такого процесса весьма велика. Например, при перекристаллизации в гидросодалит один моль каолинита поглощает 8 молей гидроокиси натрия согласно уравнению:



Приблизительно по такой же схеме протекает цеолитизация остальных глинистых минералов с той лишь разницей, что основными продуктами щелочного гидролиза монтмориллонита, гидрослюда и смешаннослойных минералов являются фожазит, цеолит А и цеолит Р, причем состав образующихся цеолитов определяется уровнем щелочности системы и температурой взаимодействия. По реакционной способности при взаимодействии со щелочью глинистые минералы можно расположить в следующий ряд: каолинит > монтмориллонит > гидрослюда > хлорит [226].

Взаимодействие пылеватых и песчаных частиц грунтов, представленных преимущественно кварцем и полевыми шпатами, практически не оказывает влияния на щелочную буферность грунтов [80].

Таким образом, щелочной гидролиз дисперсных грунтов приводит к частичной нейтрализации свободных гидроксил-ионов, что оказывает существенное влияние на модифицирование их кислотной буферности щелочными вяжущими. И если быстрые реакции типа депротонизации поверхностных радикалов и ионный обмен характеризуются высокой обратимостью и таким образом не оказывают существенного влияния, то осаждение гидроксидов металлов второй и третьей групп, кристаллизация тоберморитов, алюминатов и цеолитоподобных минералов приводит к образованию достаточно устойчивых минеральных фаз, уменьшая долю «быстрой» кислотной буферности.

Например, щелочная буферность исследованных грунтов составляет 0,06-0,42 мг-экв/г грунта. Так, если бы грунты не обладали щелочной буферностью, то введение модифицирующей добавки в 3 % СаО в образец суглинка ( $Ia_3Q_{III}^{2-3}$ ) было бы эквивалентно повышению его кислотной буферности на 1,07 мг-экв/г. В реальности же эта величина оказывается равной 0,92 мг-экв/г (табл.34), при том, что щелочная буферность указанного грунта составляет 0,11 мг-экв/г грунта, то есть суммарный эффект обработки оказался на 10 % хуже.

Полная кислотная буферность монтмориллонита с цементным клинкером (10 % от веса) при снижении рН с 11,6 до 2 составила 2,96 мг-экв/г. Если учесть, что полная кислотная буферность добавленного клинкера должна составить 2,62 мг-экв/г, а собственная буферность исследованного монтмориллонита достигает 0,29 мг-экв/г (табл.31), то различие теоретически рассчитанного значения буферности и ее экспериментального значения не превышает 0,05 мг-

экв/г, и обусловлена она как щелочной буферностью монтмориллонита, равной 0,08 мг-экв/г. А это приблизительно 20 % от величины предполагавшегося эффекта.

Суммарная кислотная буферность комплексного силикат-известково-грунтового композита практически в 3 раза выше, чем у исходного суглинка – 17,62 мг-экв. против 6,18 мг-экв. в расчете на первоначальную навеску грунта в 15 г (табл.35). Теоретическая кислотная буферность комплексного композита без учета частичной нейтрализации исходных компонентов вследствие щелочной буферности суглинка, которая равна 1,39 мг-экв/15 г грунта, должна была составить 19,98 мг-экв. Разница между полученными величинами составляет 2,36 мг-экв/15 г грунта, или чуть больше 20 %.

Приведенные примеры наглядно показывают важность учета исходной щелочной буферности грунта для получения конечного результата при модифицировании кислотной буферности грунтов щелочными добавками. Тем более, что щелочная буферность может достигать весьма значимых величин (табл.33).

### 5.7. Выводы к главе 5

Проведенные исследования и последующий физико-химический анализ полученных результатов показали, что классификации кислотных буферных зон, предложенные Б.Ульрихом [498, 499] и У.Швертманном [470] лишь частично применимы к дисперсным грунтам, целенаправленно измененным вяжущими разной химической природы, поскольку введение в грунт искусственных химических соединений в корне изменяет физико-химию протекающих процессов.

На основе анализа результатов потенциметрического титрования выявлены основные реакции нейтрализации кислоты гидравлическими вяжущими, коллоидными силикатными растворами, а также синтетической аминопластовой смолой.

В результате проведенных исследований нами предложена **инженерно-геологическая классификация кислотных буферных зон грунтовых композитов, модифицированных вяжущими, построенная на основе анализа последовательности нейтрализации компонентов химико-минерального состава кислыми растворами и выявления преобладающего типа буферных реакций, которая составляет основу 2-го защищаемого положения.**

Дополнительная кислотная буферность дисперсных грунтов, модифицированных щелочными или полимеризационными вяжущими, обусловлена:

– растворением свободной извести;

- растворением негидратированного клинкера;
- нейтрализацией свободного силиката натрия;
- дополнительной полимеризацией аморфного геля кремнекислоты;
- растворением низкоосновных тоберморитов;
- растворением гидроалюминатов;
- полимеризацией поликонденсационных полимеров в кислых условиях.

Для повышения кислотной буферности дисперсных грунтов наиболее эффективны следующие вяжущие (в соответствии с предложенной нами в главе 8 классификацией):

- гидравлические вяжущие (в порядке уменьшения эффекта) - негашеная известь, портландцемент I типа, золы-уноса ТЭЦ сухого удаления;
- суспензии органических соединений – некоторые виды суспензий производных целлюлозы, приготовленные в растворах щелочи;
- суспензии неорганических веществ - глинистые суспензии, приготовленные в растворах щелочи;
- поликонденсационные неорганические вяжущие – растворы жидкого стекла в слабо катализированной или некатализированной форме;
- поликонденсационные органические вяжущие – аминопласты в слабо катализированной или некатализированной форме;
- вещества, продуцирующие вяжущие при взаимодействии с грунтами – растворы щелочи, газообразный аммиак, углекислый газ и т.д.

Эффект повышения кислотной буферности дисперсных грунтов может быть оценен количественно с учетом щелочной буферности грунтов (нейтрализация компонентов, обеспечивающих увеличение общей щелочности грунта), которая в том числе расходуется и на частичную нейтрализацию модифицирующей добавки вяжущего.

Экспериментально доказано, что: **щелочная буферность оказывает нивелирующий эффект при модифицировании поглотительной способности дисперсных грунтов вяжущими, проявляющийся в формировании буферных зон в соответствии в преобладающим типом реакций нейтрализации.**

Это утверждение составляет **3-е защищаемое положение.**

Определена совокупность компонентов минерального состава дисперсных грунтов, которая обеспечивает эффект щелочной буферности дисперсных грунтов.

Щелочная буферность исследованных грунтов изменяется в очень широких пределах: от 0,06 до 0,42 мг-экв/г грунта, и особенно при небольших дозировках щелочных вяжущих – на уровне 3-5 % от массы грунта, и может обеспечивать нивелирующий эффект, обусловленный нейтрализацией свободной щелочи на уровне 10-20 % и более.

## ГЛАВА 6. ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВЯЖУЩИХ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ПОГЛОТИТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ ДИСПЕРСНЫХ ГРУНТОВ

### 6.1. Взаимосвязь поглотительной способности дисперсных грунтов с их кислотной буферностью

Исследование влияния кислотной буферности на поглотительную способность дисперсных грунтов проводилось при фильтрации растворов  $Cd(NO_3)_2$  с: а)  $C_{Cd^{2+}} = 0,5$  мг/л и  $pH = 2$ ; б)  $C_{Cd^{2+}} = 0,5$  мг/л и  $pH = 3$ ; в)  $C_{Cd^{2+}} = 1000$  мг/л и  $pH = 3$ . В качестве объектов использованы (по ГОСТ 25100-2012): моренный суглинок легкий песчанистый московского горизонта среднего плейстоцена,  $gQ_{IIms}$  (г.Москва); суглинок легкий песчанистый, морского генезиса,  $J_3v$  (г.Москва); суглинок легкий пылеватый озерно-аллювиального генезиса,  $laQ_{III}$  (опорный разрез лессовых отложений, с.Большая Салба, Красноярский край); суглинок легкий пылеватый, озерно-аллювиального генезиса,  $la_3Q_{III}^{2-3}$  (III надпойменная терраса р.Вах, Самотлорское месторождение нефти и газа, Тюменская область) [37, 39].

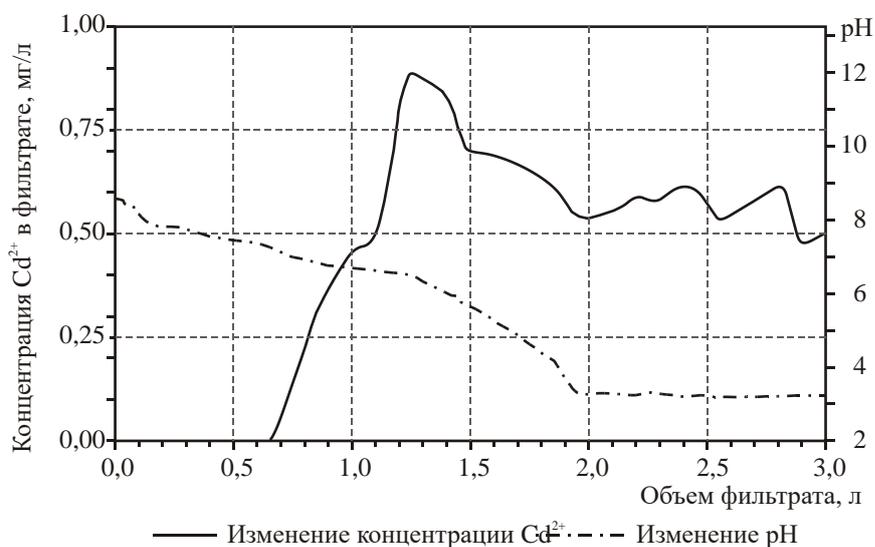


Рис.77. Изменение концентрации кадмия и pH при фильтрации раствора  $Cd(NO_3)_2$  с концентрацией кадмия 0,5 мг/л и  $pH = 2$  через образец суглинка ( $laQ_{III}$ ), разрез «Большая Салба». По эксперименту И.А.Бражника [38]

Процесс взаимодействия всех исследованных образцов природных глинистых грунтов с фильтрующимися растворами азотнокислого кадмия выглядит приблизительно одинаково [37-39], что следует объяснять более или менее однотипным химико-минеральным составом, который, к тому же, обуславливает схожую структуру их кислотной буферности (см. гл.4

настоящего раздела). Как следует из экспериментальных данных (рис.77-79), поведение кадмия в фильтрате больше всего отвечает эффекту «природной хроматографии» [281].

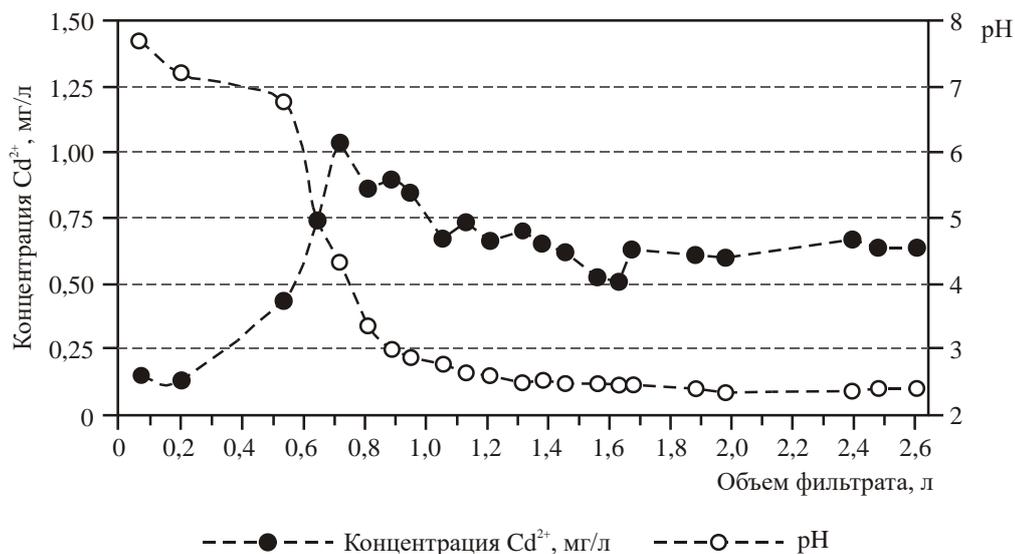


Рис.78. Изменение концентрации кадмия и pH при фильтрации раствора  $Cd(NO_3)_2$  с концентрацией кадмия 0,5 мг/л и pH = 2 через образец суглинка ( $laQ_{III}^{2-3}$ ), разрез III н. т. р.Вах. По эксперименту И.А.Бражника [37-39]

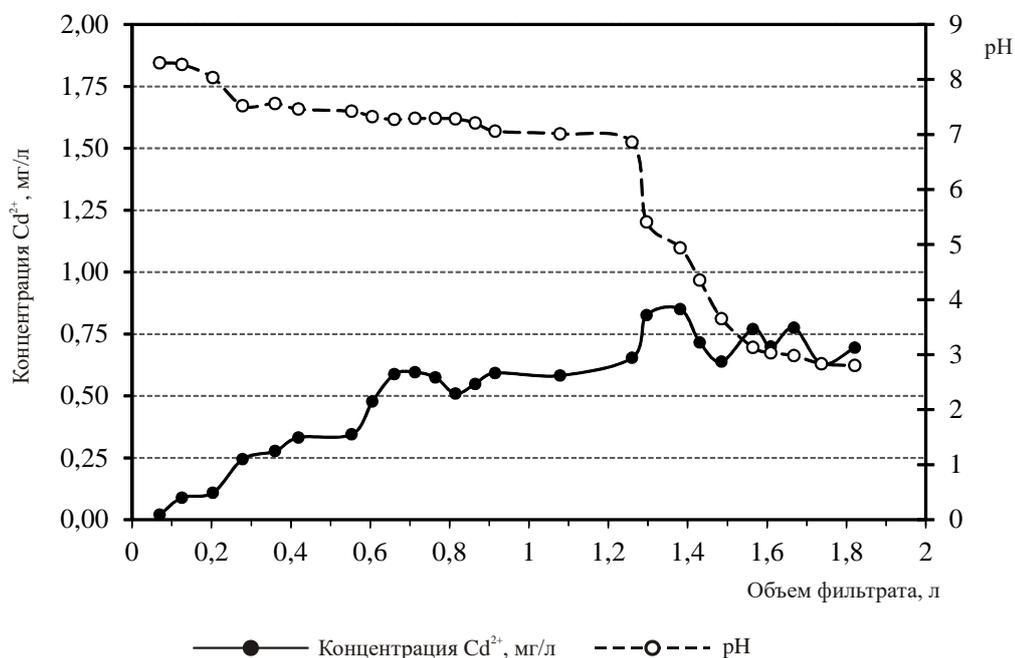


Рис.79. Изменение концентрации кадмия и pH при фильтрации раствора  $Cd(NO_3)_2$  с концентрацией кадмия 0,5 мг/л и pH = 2 через образец суглинка ( $gQ_{II}$ ), г.Москва. По эксперименту И.А.Бражника [37-39]

На начальных стадиях процесса фильтрат характеризуется высокими значениями pH (табл.42). Отмечается либо полное отсутствие кадмия в фильтрате, как для суглинка ( $laQ_{III}$ ) из

разреза «Большая Салба» (рис.77), либо его концентрация существенно меньше, как для суглинка ( $laQ_{III}^{2-3}$ ), из разреза III н. т. р.Вах (рис.78) или моренного суглинка ( $gQ_{II}$ ), г.Москва (рис.79). Это обусловлено поглощением кадмия грунтом (за счет осаждения в виде гидроксида), которое тем выше, чем больше его кислотная буферность (табл.29-30). После фильтрации определенного объема раствора, концентрация кадмия начинает превышать исходную, поскольку фильтрующийся раствор, действуя подобно элюэнту в хроматографической колонке, десорбирует часть ранее поглощенного кадмия. В этот момент глинистый грунт начинает работать как вторичный загрязнитель.

Таблица 42

Влияние кислотной буферности исследованных грунтов на количество нейтрализованного раствора нитрата кадмия с рН 2

Исследованный грунт	Начальный рН фильтрата	КОБ до рН 6,5, мг-экв/100 г	Объем нейтрализованного фильтрата, мл / количество поровых объемов	Нейтрализованная кислотность, мг-экв/100 г
Суглинок ( $laQ_{III}$ ), разрез "Большая Салба", гл.5,5-5,7 м	8,32	66,7	1000/250	39,6
Суглинок ( $la_3Q_{III}^{2-3}$ ) из разреза III н. т. р.Вах, гл.10,8-10,9 м	7,90	34,1	511/124	23,1
Суглинок ( $gQ_{II}$ ), г.Москва, гл.8,8-9,0 м	8,30	13,6	204/83	15,6

Начало десорбции (момент, когда концентрация кадмия в фильтрате начинает превышать исходную) отмечается, когда рН фильтрата находится на уровне 6-7. Наконец, когда рН фильтрата приближается к рН исходного раствора, концентрация кадмия в фильтрате становится равна исходной, а грунт становится «инертным» по отношению к ионам металла, содержащимся в растворе. Таким образом, величина рН фильтрующегося раствора играет определяющую роль в сорбции кадмия, а сам процесс практически аналогичен фронтальной хроматографии. Это отчетливо заметно при сопоставлении суммарной кислотности раствора, нейтрализованной грунтом до момента повышения концентрации кадмия, и буферной емкости грунтов в указанном диапазоне рН (табл.42). Существенная разница в значениях кислотной буферности и нейтрализованной кислотностью фильтрата для наиболее активного грунта - суглинка ( $laQ_{III}$ ), разрез «Большая Салба», объясняется, видимо, значительно более

длительным взаимодействием грунта с кислым раствором при фильтрации, нежели это можно реализовать при потенциометрическом титровании.

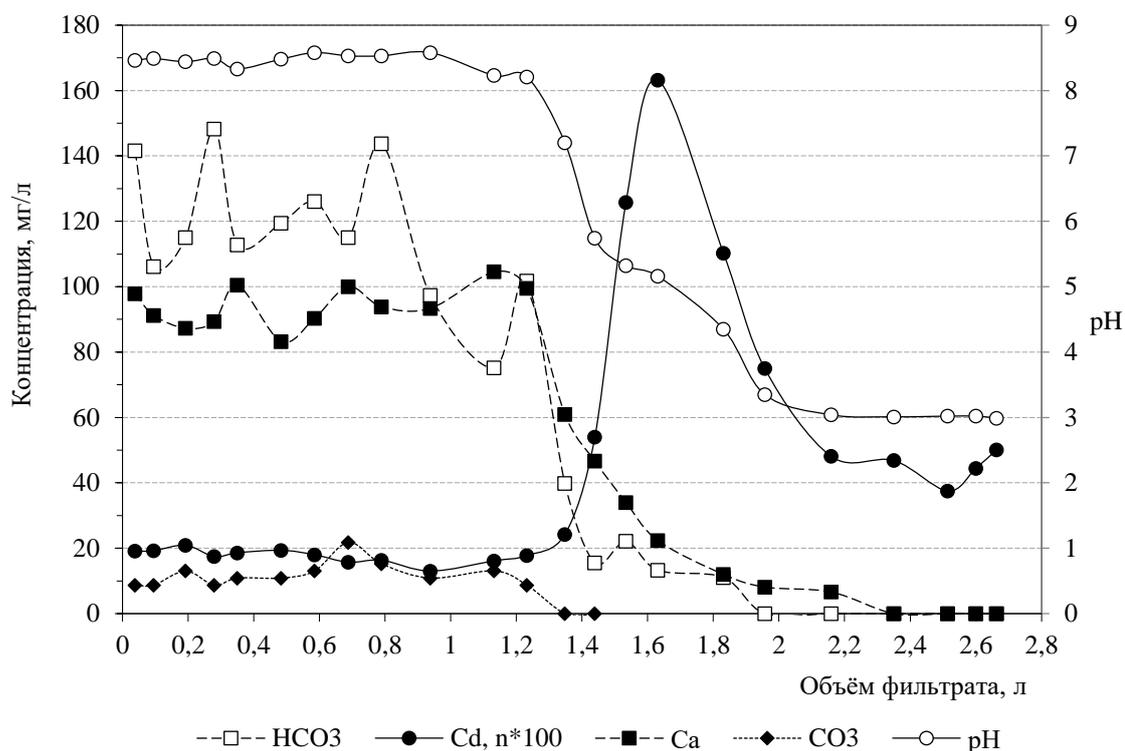


Рис.80. Изменение содержания основных компонентов фильтрата при взаимодействии с образцом суглинка ( $laQ_{III}^{2-3}$ ) из разреза III н. т. р.Вах. Начальная концентрация кадмия 0,5 мг/л, pH = 3. По [37-39]

Сравнение полученных результатов с данными таблицы 1 (буферные зоны по В. Ulrich, [498, 499]) и таблицы 3 (буферные зоны по U.Schwertmann et all, [470]) показывает, что наибольшее значение для поглотительной емкости грунтов имеет карбонатная буферность и, до некоторой степени, силикатная, преимущественно за счет реакций протонирования, так как растворение силикатов при pH 6-7 протекает крайне медленно (рис.5). Кроме этого, некоторое значение могут иметь реакции протонирования фенольных радикалов гумуса. Тем не менее, последние два типа реакций играют двойственную роль, поскольку все реакции протонирования поверхностных радикалов чрезвычайно чувствительны к изменению pH порового раствора, следовательно, чем большую роль они играют при поглощении катионов металлов, тем больший вклад они будут вносить в десорбцию токсикантов при вторичной мобилизации.

Роль карбонатов при поглощении кадмия образцами грунта устанавливается достаточно четко. В качестве примера приведем результаты анализа фильтрата, взаимодействовавшего с образцом суглинка ( $laQ_{III}^{2-3}$ ) из разреза III н. т. р.Вах (рис.80).

Высокая щелочность первых порций фильтрата – на уровне  $pH = 8,5$  - поддерживается постоянным растворением карбоната кальция, о чем свидетельствуют высокие концентрации бикарбонат-ионов и ионов кальция, а также присутствие в фильтрате некоторого количества карбонат-ионов. При этом остаточная концентрация кадмия не превышает  $0,2$  мг/л и поддерживается таковой до тех пор, пока  $pH$  фильтрата остается на указанном уровне. Если учесть, что  $pH$  начала образования гидроксида кадмия соответствует  $8,2$  [155, 193], а растворимость гидроксида кадмия составляет  $0,27$  г/л, то следует говорить о поглощении металла как за счет осаждения в виде гидроксида, так и за счет сорбции на поверхности минеральных частиц. Общий объем фильтрата составляет  $1,4$  л (приблизительно 355 поровых объемов), что при начальной  $pH$  раствора 3 соответствует нейтрализации приблизительно  $1,4$  мг-экв азотной кислоты при навеске грунта  $15$  г, то есть кислотная буферность рассматриваемого интервала равняется приблизительно  $9,3$  мг-экв/100 г грунта, что хорошо согласуется с данными таблицы 20 (соответствующее значение для суглинка ( $laQ_{III}^{2-3}$ ) составляет  $8,9$  мг/экв/100 г).

После исчезновения в фильтрате карбонат-ионов,  $pH$  начинает быстро уменьшаться, а концентрация кадмия возрастать, причем максимальное ее значение ( $1,63$ - $1,69$  мг/л) соответствует  $pH$   $5,16$ - $5,32$  и приходится на окончание плеча буферности, обусловленного обменным комплексом исходного суглинка (объем фильтрата  $1,7$  л). Необходимо отметить, что такая же картина отмечается и при фильтрации более кислых растворов с  $pH = 2$  (рис.77-79). При дальнейшей фильтрации концентрация кадмия начинает падать и при  $pH = 3$  становится равной исходному значению. Опять же, для более кислых растворов остаточная концентрация кадмия в фильтрате обычно остается на более высоком уровне, нежели в исходном растворе, что свидетельствует о непрерывном выносе катионов кадмия из грунта.

Необходимо отметить также, что растворение карбонатов в процессе фильтрации кислых растворов нитрата кадмия не приводит к существенному увеличению коэффициента фильтрации. Так, для суглинка ( $laQ_{III}^{2-3}$ ) из разреза III н. т. р.Вах коэффициент фильтрации увеличивается с  $5 \times 10^{-4}$  до  $9 \times 10^{-4}$  м/сут при прокачивании  $2,6$  л раствора (приблизительно 660 поровых объемов), что по-прежнему удовлетворяет требованиям нормативных документов (СП 2.1.7.1038-01; СНиП 2.01.28-85).

Карбонатная кислотная буферность грунтов обуславливает величину начальной сорбции кадмия. Так, при фильтрации раствора нитрата кадмия с  $pH = 3$  общая сорбция кадмия составляет  $2,51$  мг/100 г для образца суглинка ( $laQ_{III}$ ), разрез «Большая Салба»,  $1,74$  мг/100 г – для образца для суглинка ( $laQ_{III}^{2-3}$ ) из разреза III н. т. р.Вах и  $1,27$  мг/100 г – для образца суглинка ( $gQ_{II}$ ). При последующей фильтрации на фоне уменьшающегося  $pH$  происходит практически полный вынос кадмия из образцов: для образца суглинка ( $laQ_{III}^{2-3}$ ) из разреза III

н. т. р.Вах – 1,00 мг/100 г, для образца суглинка ( $gQ_{II}$ ) – 0,96 мг/100 г [37-39]. Остаточное количество металла, видимо, связано с сорбцией его на гидроокислах железа по любому из известных механизмов [197, 198]. В принципе, при дальнейшем снижении рН – в случае изменения условий фильтрации – можно ожидать, что весь сорбированный кадмий будет вынесен.

Таким образом, наиболее существенное значение с точки зрения повышения сорбционной емкости дисперсных грунтов имеет вопрос увеличения их кислотной буферности. Последнее наиболее эффективно реализовывать при помощи добавок гидравлических вяжущих.

## **6.2. Использование гидратационных гидравлических вяжущих для повышения осадительной поглотительной способности грунтов**

Как известно, к этой группе материалов относятся гидравлическая известь и портландцемент [64, 191, 192, 281]. Ранее нами было показано, что эффект повышения кислотной буферности при использовании обоих видов вяжущих вполне сопоставим и практически напрямую зависит от содержания СаО, а сама буферность за малыми различиями имеет схожую структуру (табл.37, 38).

Результаты фильтрационных опытов на образцах суглинка ( $laQ_{III}^{2-3}$ ) из разреза III н. т. р.Вах, модифицированного 3 %-ной добавкой негашеной извести, приведены на рисунке 81. Первое, что необходимо отметить, это высокую щелочность первых порций фильтрата – значение рН составляет 12,3 - и появление дополнительных буферных интервалов на кривой изменения рН фильтрата (см.рис.71 и табл.34), связанных с растворением свободного портландита, осаждением алюминат-ионов в виде гидроксида алюминия, частичной нейтрализацией карбонат-ионов, протонизацией фенольных радикалов гумусовых кислот. Указанные реакции проявляются последовательно в диапазоне рН от 12,3 до 8,0. Этот же интервал изменения рН фильтрата отвечает стадии поглощения кадмия. Минимальные концентрации кадмия в фильтрате приходятся на рН раствора приблизительно 9,5, что соответствует минимальной растворимости гидроксида указанного металла [155]. Затем опять-таки начинается вынос ранее адсорбированного металла, максимум которого приходится на интервал буферности, обусловленный обменными реакциями. Максимальное поглощение кадмия составляет 1,87 мг/100 г грунта, остаточное количество металла – 0,3 мг/100 г [38].

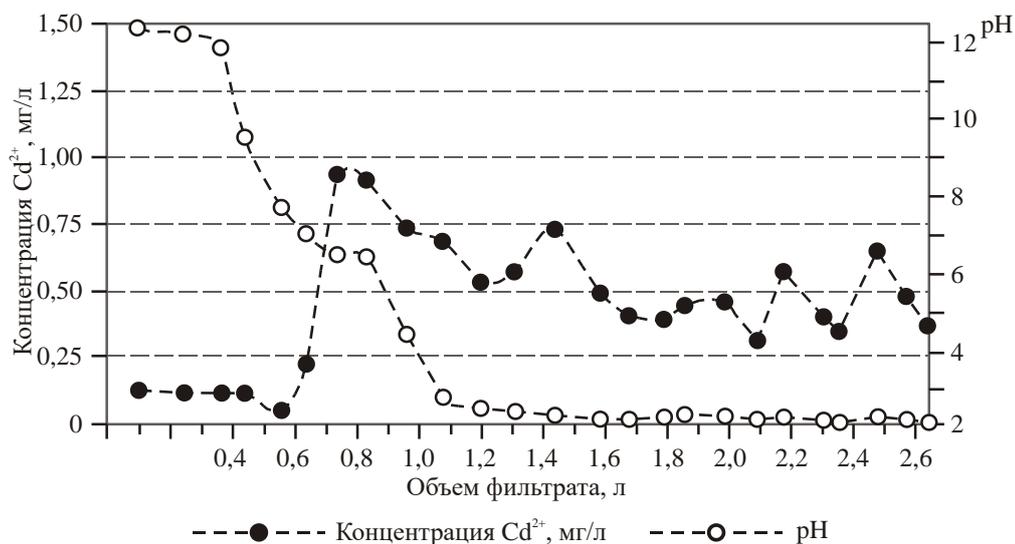


Рис.81. Изменение концентрации кадмия и pH при фильтрации раствора  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  с концентрацией кадмия 0,5 мг/л и  $\text{pH} = 2$  через образец суглинка ( $laQ_{III}^{2-3}$ ), разрез III н. т. р.Вах, модифицированного 3 % -ной добавкой гидравлической извести. По [38]

Наиболее принципиальными являются следующие моменты.

Во-первых, «хроматографический» эффект [281] при фильтрации кислого кадмий-содержащего раствора через модифицированный суглинок сохраняется.

Во-вторых, количество нейтрализованного кислого фильтрата составляет приблизительно 700 мл (около 175 поровых объемов), что приблизительно в 1,5 раза больше, чем для природного суглинка.

В-третьих, количество нейтрализованного раствора азотной кислоты соответствует кислотной буферности в 46,6 мг-экв/100 г. Кислотная буферность модифицированного известью суглинка, определенная потенциметрическим титрованием, составляет 50,7 мг-экв/100 г (табл.34). Разница между значениями не превышает 8 %. Таким образом, потенциметрическое титрование является достаточно надежным методом для оценки эффекта модифицирования глинистых грунтов, что обусловлено «быстрым характером» буферности гидравлических вяжущих. В-третьих, в течение опыта коэффициент фильтрации уменьшился более чем в два раза: с  $9 \times 10^{-3}$  м/сут до  $4 \times 10^{-3}$  м/сут, несмотря на значительное подкисление фильтрата, что позволяет говорить о достаточной устойчивости образца модифицированного суглинка к воздействию кислого раствора.

Результаты фильтрационных опытов на образцах суглинка ( $laQ_{III}^{2-3}$ ) из разреза III н. т. р.Вах, модифицированного комплексной щелочной добавкой (1,5 % негашеной извести + 10 % жидкого стекла) приведены на рисунке 82. Значение pH первых порций фильтрата так же как и в случае модифицирования суглинка известью, сохраняется на уровне 12,3-12,4. Такая

щелочность, в данном случае, обусловлена растворением портландита, после нейтрализации которого последовательно проявляется кислотная буферность неполимеризованного силиката натрия, алюминатов, низкоосновных тоберморитов, гидроалюминатов и карбонатов (см.рис.72 и табл.35). Возможно также, что имеет место протонизация фенольных радикалов гумусовых кислот. Указанные реакции проявляются последовательно в диапазоне рН от 12,3 до 6,7, в котором концентрация кадмия в фильтрате существенно ниже, чем в исходном растворе. Этот участок графика отвечает поглощению кадмия (рис.82). Затем начинается вынос ранее адсорбированного металла, максимум которой приходится на интервал буферности, обусловленный обменными реакциями, причем содержание кадмия в фильтрате более чем в три раза превышает начальную (рис.69). Максимальное поглощение кадмия составляет 3,5 мг/100 г грунта, остаточное количество металла – 0,9 мг/100 г [38].

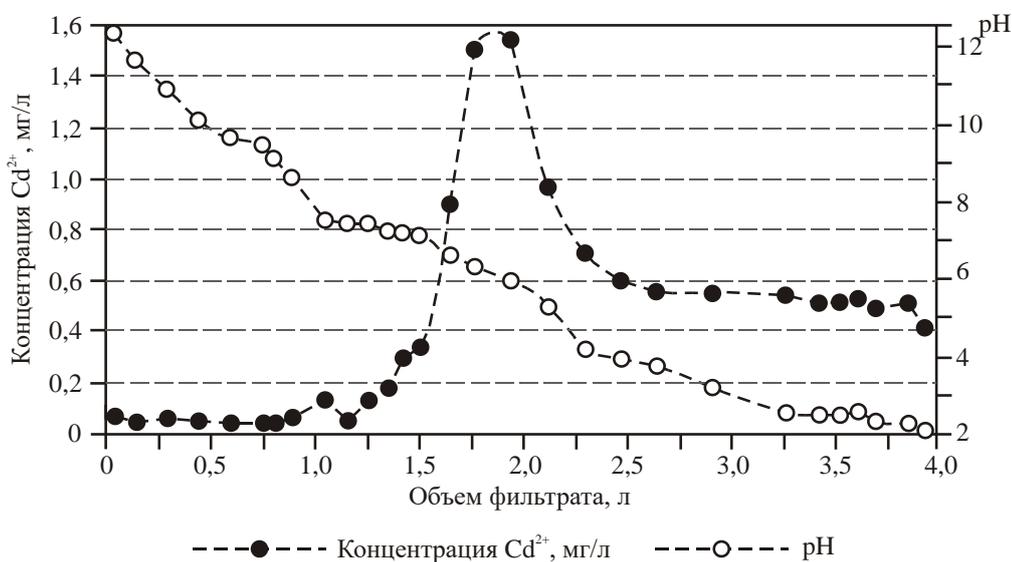


Рис.82. Изменение концентрации кадмия и pH при фильтрации раствора  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  с концентрацией кадмия 0,5 мг/л и  $\text{pH} = 2$  через образец суглинка ( $laQ_{III}^{2-3}$ ), разрез III н. т. р.Вах, модифицированного комплексной добавкой (3 % гидравлической извести + 10 % жидкого стекла). По [38]

Количество нейтрализованного кислого фильтрата составляет приблизительно 1600 мл (около 388 поровых объемов), что почти в три раза больше, чем для природного суглинка и соответствует кислотной буферности в 106,7 мг-экв/100 г. Кислотная буферность модифицированного известью суглинка, определенная потенциометрическим титрованием, составляет 117,4 мг-экв/100 г (табл.35). Расхождение между значениями составляет приблизительно 10 %, видимо, за счет разной степени диспергации пробы.

Для всех грунтов, которые были модифицированы аналогичным способом (суглинок легкий моренный,  $gQ_{IIIms}$  (г.Москва); суглинок легкий морского генезиса,  $J_{3v}$  (г.Москва);

суглинок легкий озерно-аллювиальный,  $laQ_{III}$  (опорный разрез с.Большая Салба, Красноярский край); суглинок легкий озерно-аллювиальный,  $la_3Q_{III}^{2-3}$  (Тюменская область)), характер изменения кислотности раствора при фильтрации кадмий-содержащих растворов аналогичен описанному. Для всех модифицированных грунтов характерен «хроматографический» эффект при поглощении кадмия [38]. Кратко, результаты экспериментов сведены в таблицу 43.

Таблица 43

Изменение сорбционной емкости дисперсных грунтов в зависимости от состава модифицирующих добавок при фильтрации раствора нитрата кадмия: 0,01 н  $HNO_3$ , исходная концентрация кадмия 0,5 мл/л, рН = 2. По [38], с дополнениями

Грунт	Щелочная буферность, мг-экв/100 г	Сорбционная емкость, мг/100 г грунта		
		Природный грунт	Грунт с модифицирующей добавкой	
			3 % CaO	3 % CaO + 10 % силиката натрия
суглинок легкий озерно-аллювиальный, $la_3Q_{III}^{2-3}$ (Самотлорское м-ние)	23,8	1,74	1,87	3,24
суглинок легкий озерно-аллювиальный, $laQ_{III}$ (разрез с.Большая Салба)	11,2	2,51	3,78	4,44
суглинок легкий моренный, $gQ_{IIIms}$ (г.Москва)	6,8	1,27	1,60	3,86
суглинок легкий морской, $J_3v$ (г.Москва)	42,0	1,77	2,08	3,34

В целом очевидно (табл.43), что модифицирование дисперсных грунтов щелочными вяжущими значимо сказывается на увеличении их поглотительной способности. Однако необходимо отметить, что при модифицировании дисперсных грунтов только гидравлическим вяжущим, конечный эффект существенно зависит от щелочной буферности грунтов, в силу того, что часть извести безвозвратно расходуется на нейтрализацию грунта (см раздел 5.6). При более глубокой щелочной обработке – с добавлением к модифицирующей добавке жидкого стекла – влияние щелочной буферности грунтов нивелируется (табл.32).

### **6.3. Эффективность использования полимеризационных неорганических вяжущих для повышения сорбционной поглотительной способности дисперсных грунтов**

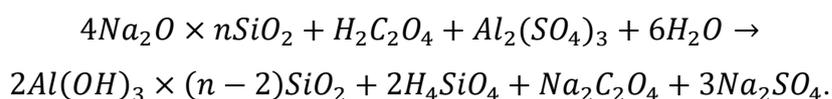
В качестве полимеризационных неорганических вяжущих следует рассматривать растворы силиката натрия и суспензии коллоидного кремнезема. Оба инъекционных материала способны продуцировать объемные кремнеземистые гели. Силикат натрия (жидкое стекло) твердеет при нейтрализации кислотой или кислыми солями с последующей поликонденсацией кремневой кислоты [5, 6, 64, 281, 408, 490]. Суспензии коллоидного кремнезема желатинизируются вследствие подавления растворами электролитов сольватных оболочек вокруг частиц кремнезема, что вызывает активную аддитивную поликонденсацию последних [5, 6, 408]. Кремнеземистые гели как активный сорбирующий материал разрабатываются достаточно давно [117], в то время как гели, получаемые из суспензий коллоидного кремнезема, предложенные к инъекционному созданию защитных барьеров, - относительно недавно [408], как сорбент до сих пор не исследовались.

Первый патент на создание песчано-гелевых сорбционных экранов был получен сотрудниками Лаборатории охраны геологической среды геологического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова под руководством В.И.Сергеева в 1995 году [148]. Такие экраны предлагалось устраивать путем инъекции щавелево-алюмосиликатных растворов оригинального состава по технологии, традиционно применяемой в фундаментостроении [206, 244, 281]. Авторами предлагался следующий состав рабочего раствора: комплексный отвердитель – 4 г щавелевой кислоты и 4 г сернокислого алюминия – смешивается с жидким стеклом с плотностью  $1,19 \text{ г/см}^3$  в соотношении 0,35-0,4. Время гелеобразования может варьироваться от нескольких часов до 1 суток в зависимости от соотношения компонентов в растворе [147, 148]. Многочисленные эксперименты, проведенные авторским коллективом, показали, что сорбционная емкость свежесозданного геля кремнезема для таких металлов как медь, цинк, никель, железо, марганец, кобальт и кадмий находится на уровне 0,04-19,2  $\text{мг/см}^3$  геля или песчано-гелевой смеси [36, 147], для радиоактивных элементов – на уровне 0,45-3,01  $\text{мг/см}^3$  песчано-гелевой смеси [240]. При этом сорбционная емкость гелей зависит от начальной концентрации металла в растворе, значения pH и его солевого состава. Перед экспериментами свежесозданный гель или песчано-гелевая смесь высушивались (ксерогели), начальный pH фильтрата находился на уровне 11,2. К настоящему моменту, алюмосиликатная рецептура – единственный инъекционный состав, предлагающийся для создания массивов дисперсных (песчаных) грунтов с повышенной поглотительной способностью.

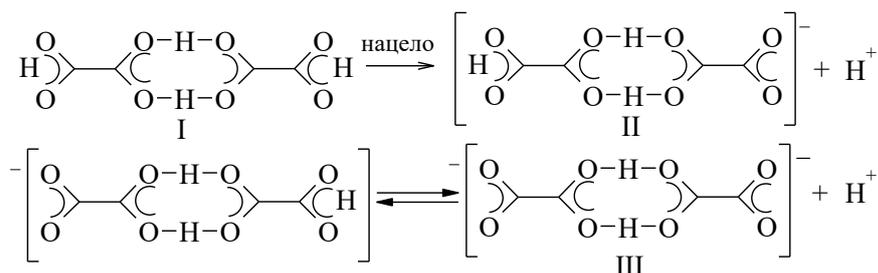
Авторы рецептуры считают, что гель, образующийся при смешении жидкого стекла с комплексным отвердителем указанного состава, является алюмосиликатным [36, 147]. Этот вопрос имеет существенное значение с позиции использования других отвердителей жидкого стекла для получения силикатных гелей.

Щавелево-алюмосиликатная рецептура была разработана как тампонажная, для создания противодиффузионной завесы при строительстве Камской ГЭС [42, 281]. Рецептура основана на использовании комплексного отвердителя  $C_2H_2O_4 + Al_2(SO_4)_3 \times 18H_2O$ , который получается растворением сернокислого алюминия в растворе щавелевой кислоты.

По мнению авторов [281], при добавлении комплексного отвердителя к раствору силиката натрия образуется золь кремнекислоты в результате нейтрализации щелочного компонента. Одновременно происходит частичный гидролиз сернокислого алюминия с образованием комплексов типа  $Al_2(OH)_2^{4+}$ . Высокая стабильность таких комплексов (константа нестойкости равна  $1,86 \times 10^{-22}$ ) и значительный положительный заряд обуславливают энергичные обменные реакции с образованием комплексов типа  $Si(OH)_2 \times Al(OH)_2$ ;  $Si(OH)_2 \times Al(OH)$ ;  $SiOH \times Al(OH)_3$  и выходом иона водорода в раствор, который, наряду с поглощением алюминия, задерживает гидролиз. После насыщения золя кремнекислоты алюминием и ослабления защитного действия щавелевой кислоты, буферная емкость отвердителя полностью расходуется, и начинается непрерывный гидролиз сернокислого алюминия в щелочной среде, что приводит к поликонденсации кремнекислоты и алюмосиликатных комплексов. Общая схема реакции записана в виде [281]:



Это справедливо, если все компоненты реакции предварительно смешать в сухом виде, а потом сухую смесь растворять в воде. Анализ опубликованной литературы по физико-химической эволюции оксалатных систем показывает, что при последовательном приготовлении комплексного отверждающего раствора, с последующим смешением с жидким стеклом, реакция должна проходить несколько иначе. Особенностью щавелевой кислоты является то, что в водных растворах при pH выше 2 она находится в виде димеров, в связи с чем ведет себя как слабая кислота [201] и диссоциирует по двум ступеням согласно схеме:



И только в присутствии сильных кислот димеры щавелевой кислоты распадаются до мономерных молекул, что и достигается путем добавления сернокислого алюминия, продуцирующего при гидролизе свободную серную кислоту. Главная особенность растворов щавелевой кислоты состоит в том, что оксалат-анион может выступать в качестве бидентантного лиганда, образуя пятичленный цикл  $MC_2O_4$  с переходными металлами и  $p,d$ -элементами. Так, в растворах 0,5 М по  $HCl$  при добавлении алюминия образуется комплексный ион  $[Al_2C_2O_4]^{4+}$  [282]. С уменьшением кислотности образуются комплексы с большим числом лигандов: при  $pH \geq 5$  появляется комплексный анион  $[Al(C_2O_4)_3]^{3-}$ , а при  $pH \leq 2$  - наоборот, количество лигандов уменьшается –  $[Al(C_2O_4)_2]^-$  [282]. Оксалатные комплексы алюминия растворимы в водных растворах, однако малодиссоциированы [209], что и определяет буферные свойства отвердителя. Оптимальный состав отвердителя – 5 г  $H_2C_2O_4 \times 2H_2O + 5$  г  $Al_2(SO_4)_3 \times 18H_2O$  [281] - соответствует комплексам типа  $[Al(C_2O_4)_2]^-$ . При этом увеличение количества лигандов сопровождается повышением устойчивости соответствующих комплексов:  $lg\beta = 6,1$  для моновалентного комплекса,  $lg\beta = 11,09$  для бидентантного комплекса и  $lg\beta = 15,12$  для тривалентного комплекса [259, 416].

При добавлении комплексного отвердителя в жидкое стекло сначала диссоциируют ионы гидроксония, находящиеся во внешней координационной сфере алюмо-оксалатных комплексов, и только потом начинается разрушение внутренней координационной сферы с выделением алюминия в щелочной раствор. Поскольку последний, вступая во взаимодействие с полисиликатными анионами, удаляется из раствора, алюмо-оксалатные комплексы полностью разлагаются.

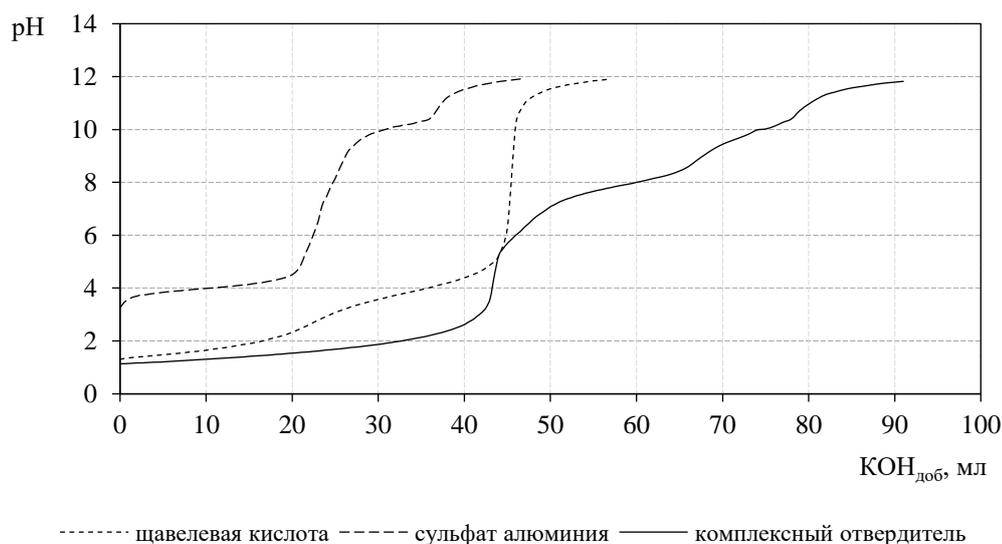


Рис.83. Кривые потенциометрического титрования растворов щавелевой кислоты, сернокислого алюминия и комплексного алюмо-оксалатного отвердителя

Для решения вопроса нами выполнено потенциометрическое титрование 0,1573 н раствором едкого кали следующих водных систем: 10 мл 0,5 %-ого раствора  $H_2C_2O_4 \times 2H_2O$  + 40 мл  $2H_2O$ ; 10 мл 0,5 %-ого раствора  $Al_2(SO_4)_3 \times 18H_2O$  + 40 мл  $2H_2O$ ; 10 мл комплексного отвердителя (5 г щавелевой кислоты + 5 г сернокислого алюминия на 100 мл воды) + 40 мл  $2H_2O$ .

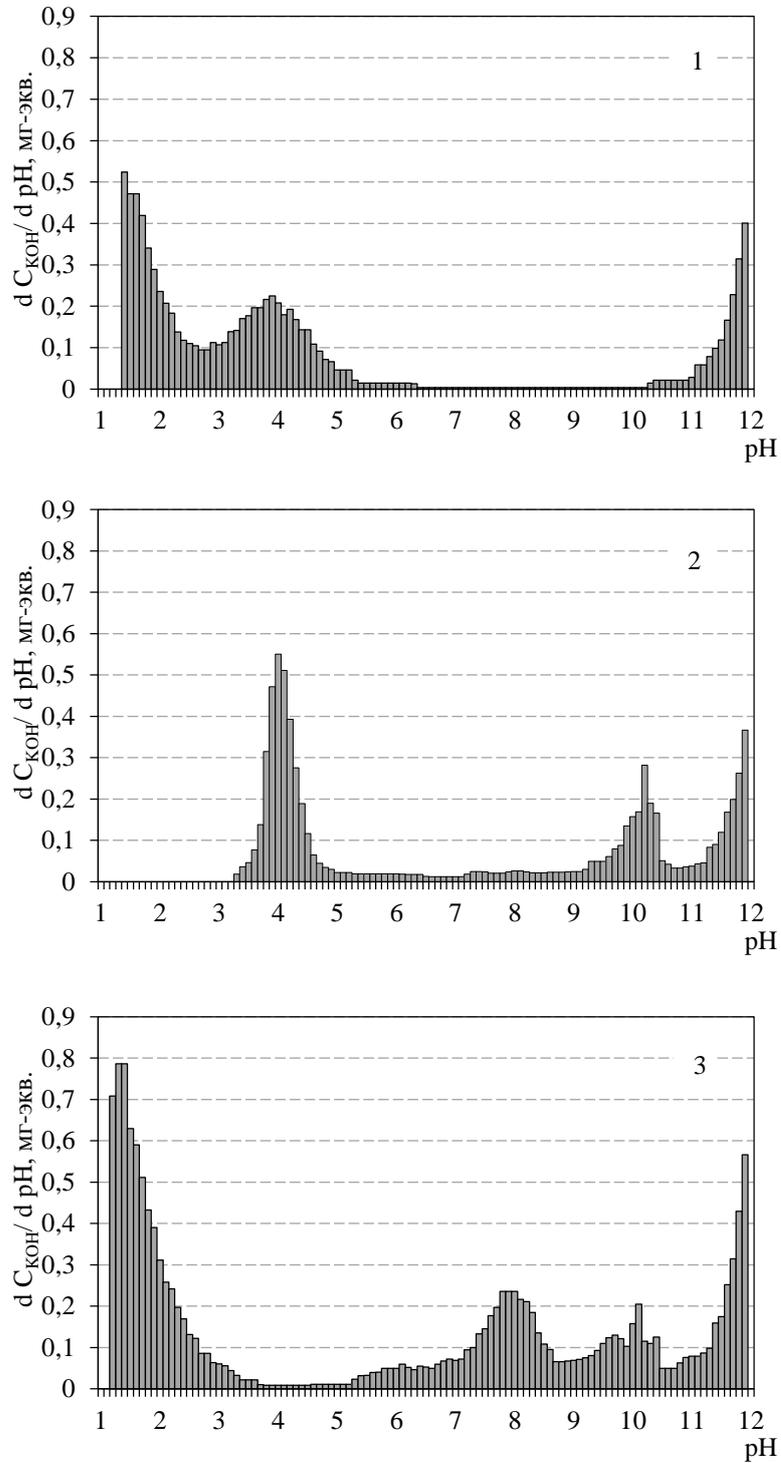
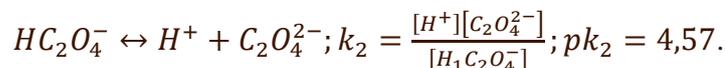
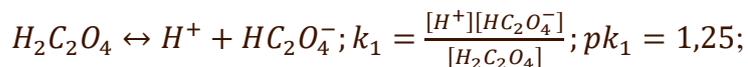


Рис.84. Гистограммы интенсивности щелочной буферности растворов: 1 - щавелевой кислоты, 2 - сернокислого алюминия, 3 - комплексного алюмо-оксалатного отвердителя

Раствор щавелевой кислоты использованной концентрации имеет рН = 1,31 (рис.83, 84), при потенциометрическом титровании щелочью выделяются два скачка титрования, соответствующие нейтрализации кислоты по двум ступеням в соответствии с [155]:



Первый очень пологий скачок титрования наблюдается в диапазоне рН 2,3-3,2 с точкой эквивалентности рН<sub>ТЭ</sub> = 2,75, выше которой в растворе находятся только ионы  $HC_2O_4^-$ . Количество щелочи, пошедшее на титрование, составляет 3,39 мг-экв. Второй скачок титрования наблюдается в диапазоне рН 6,4-10,2, а точка эквивалентности рН<sub>ТЭ</sub> = 8,3 соответствует полной нейтрализации щавелевой кислоты. Количество щелочи, пошедшее на титрование щавелевой кислоты по второй ступени, составляет 3,44 мг-экв. Таким образом, содержание щавелевой кислоты в системе соответствует приблизительно 6,83 мг-экв.

Раствор сернокислого алюминия выбранной концентрации имеет рН = 3,45 (рис.83, 84). Щелочная буферность раствора прежде всего обусловлена осаждением гидроксида алюминия  $Al(OH)_3$  в соответствии с реакцией:  $Al^{3+} + 3OH^- = Al(OH)_3 \downarrow$  [336].

Произведение растворимости свежеприготовленного  $Al(OH)_3$  -  $1,0 \times 10^{-32}$ , значение  $pK^0 = 32,0$ , начало осаждения при исходной концентрации  $Al^{3+}$  в растворе 0,1-1,0 М - при рН 4,0 и 3,3 соответственно, рН полного осаждения - остаточная концентрация иона меньше  $10^{-5}$  М - 5,2 [155]. Осадок начинает растворяться при рН 7,8 и полностью растворяется при рН - 10,8. Реакция протекает в эквивалентных соотношениях.

Свежеприготовленный раствор исходной концентрации имеет рН = 3,45. Кривая потенциометрического титрования (рис.83) имеет три скачка титрования: первый – в диапазоне рН до 3,5 соответствует нейтрализации свободной серной кислоты; второй – в диапазоне рН 5,2-7,8 (рН<sub>ТЭ</sub> - 6,5) соответствует осаждению гидроксида алюминия; третий - в диапазоне 10,4-11,3 (рН<sub>ТЭ</sub> - 10,85), обусловленный растворением гидроксида в щелочной среде согласно [336]:



Сдвиг скачка титрования в щелочную область объясняется небольшим интервалом – 1 минута – между добавлениями порций титранта, тогда реакция растворения гидроксида алюминия протекает медленнее. Количество щелочи, пошедшее на осаждение гидроксида алюминия, составило 3,27 мг-экв, на образование алюминат-иона – 1,81 мг-экв (рис.84).

Кривая потенциометрического титрования комплексного оксалатно-алюмосернокислого раствора также имеет три скачка титрования (рис.70). Первый скачок наблюдается в диапазоне значений рН = 3,6-5,2 (рН<sub>ТЭ</sub> - 4,4) и соответствует нейтрализации свободной серной кислоты.

Количество щелочи, пошедшее на титрование, составляет 6,77 мг-экв, что приблизительно соответствует таковому для титрования чистой щавелевой кислоты (6,83 мг-экв). Третий скачок титрования фиксируется в диапазоне значений  $\text{pH} = 10,4-11,3$  ( $\text{pH}_{\text{TЭ}} - 10,85$ ) и соответствует растворению гидроксида алюминия. Количество щелочи, пошедшее на титрование, составляет 1,82 мг-экв, что также соответствует титрованию чистого раствора сернокислого алюминия (рис.84). Второй скачок титрования – в диапазоне  $\text{pH} 8,6-9,0$  ( $\text{pH}_{\text{TЭ}} - 8,8$ ) присутствует только на кривой титрования комплексного раствора и соответствует буферному интервалу в диапазоне  $\text{pH} 5,2-8,7$  с интенсивностью 3,54 мг-экв. Этот буферный интервал обусловлен разложением комплексного аниона  $[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$ , состав которого вытекает из соотношения эквивалентных долей алюминия и оксалата, а также нейтрализацией кислоты в одну стадию. Именно образование такого комплексного соединения с высокой константой устойчивости [259, 416] позволяет получить регулируемое время гелеобразования при его использовании в качестве отвердителя для жидкого стекла.

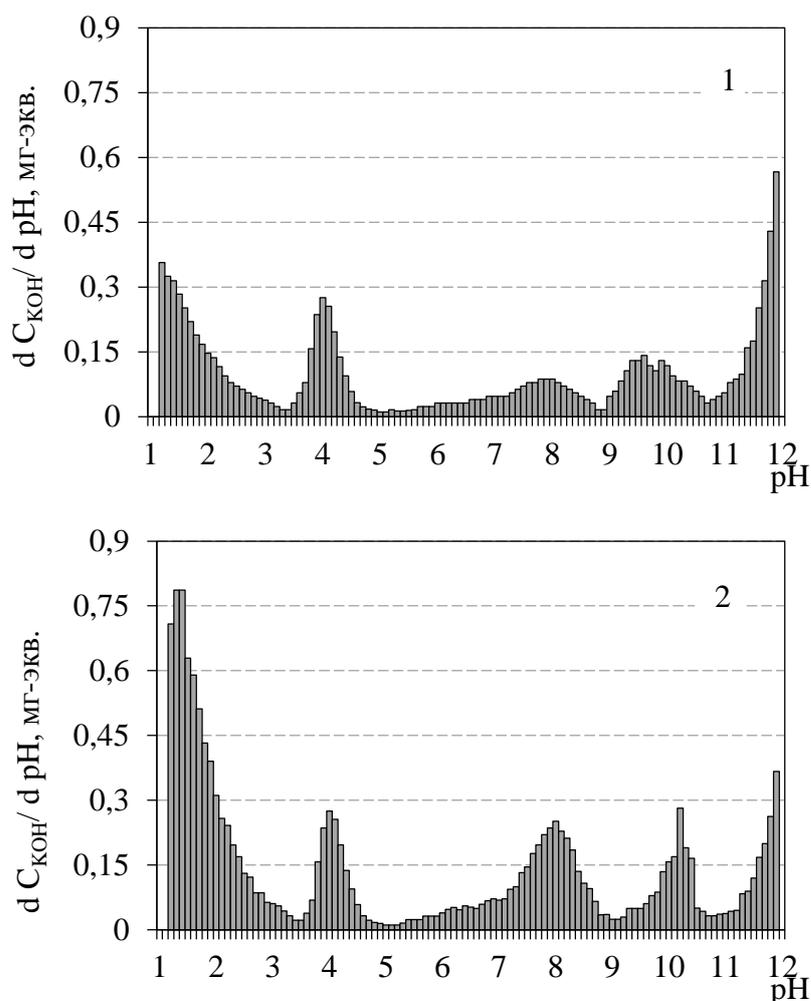


Рис.85. Гистограммы интенсивности щелочной буферности 10 мл комплексных растворов: 1 -  $2,5\text{г } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O} + 5\text{г } \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18\text{H}_2\text{O}$ , 2 -  $7,5\text{ г } \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18\text{H}_2\text{O} + 5\text{ г } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ , - на 100 мл воды

Изменение эквивалентного соотношения сернокислого алюминия и щавелевой кислоты в комплексном отвердителе неизбежно приводит к наличию в нем свободных ионов алюминия или оксалата (рис.85), что негативно отражается на регулируемости времени гелеобразования жидкого стекла (табл.44).

После отверждения жидкого стекла с плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup> катализаторами указанного состава (табл.44) в соотношении 1:1, гели кремнезема отмывались дистиллированной водой методом декантации от надосадочной жидкости до полного удаления сульфат-ионов (качественная реакция с BaCl<sub>2</sub>) и потери щелочности (качественная реакция с HCl в присутствии метилоранжа). Отмытые гели помещались в фарфоровую чашку и, после высыхания при комнатной температуре, растирались пестиком с резиновым наконечником в фарфоровой ступке. Химический состав полученных алюмосиликатных гелей приведен в таблице 45.

Таблица 44

Время гелеобразования жидкого стекла плотности 1,19 г/см<sup>3</sup> при отверждении щавелево-сернокислым отвердителем разного состава (соотношение компонентов при смешении 2:1)

№№ п/п	Состав отвердителя	Время гелеобразования
1	5 г $Al_2(SO_4)_3 \times 18H_2O$ + 5 г $H_2C_2O_4 \times 2H_2O$ в 100 мл воды	90 мин.
2	5 г $Al_2(SO_4)_3 \times 18H_2O$ + 2,5 г $H_2C_2O_4 \times 2H_2O$ в 100 мл воды	180 мин.
3	7,5 г $Al_2(SO_4)_3 \times 18H_2O$ + 5 г $H_2C_2O_4 \times 2H_2O$ в 100 мл воды	11 мин.

Таблица 45

Химический состав гелей (по данным рентгенофлуоресцентного анализа)

Компоненты состава	Содержание, %		
	1*	2*	3*
Гигроскопическая влажность, W <sub>g</sub>	4,63	11,35	14,47
SiO <sub>2</sub>	84,79	76,7	78,84
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,44	2,45	2,67
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,28	0,24	0,41
MgO	0,65	0,74	0,73
Na <sub>2</sub> O	1,11	1,14	1,13
SO <sub>3</sub>	0,25	0,25	0,75
Потери при прокаливании	14,79	21,18	18,27
Сумма	103,81	102,46	102,05

\* - состав отвердителя соответствует таблице 44.

Как свидетельствуют полученные данные, в результате отверждения жидкого стекла алюмо-оксалатным катализаторами образуются высоко кремнеземистые гели. При оптимальном соотношении компонентов в отвердителе (состав 1) молярное соотношение кремнезема и глинозема в геле (приблизительно 54) соответствует таковому в неотвержденном золе. То есть весь алюминий оказывается связанным при гелеобразовании. Потери при прокаливании полученного геля составляют 14,79 % (за счет связанной или окклюзированной воды), следовательно, на 1 моль  $\text{SiO}_2$  приходится 1,72 моля  $\text{H}_2\text{O}$ . Гигроскопическая влажность – адсорбированная вода - составляет 4,63 %.

При уменьшении количества щавелевой кислоты в отвердителе – состав 2 – соотношение основных компонентов геля не изменяется (приблизительно 53). При этом потери при прокаливании составили 21,18 %, молярное соотношение  $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$  – 1,09, гигроскопическая влажность – 11,35 %. Уменьшение  $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$  свидетельствует об уменьшении плотности структуры, а увеличение гигроскопичности является в этом случае косвенным показателем, поэтому в плане адсорбции у анализируемого геля можно ожидать большую активность.

Увеличение количества сульфата алюминия – отвердитель 3 – не приводит к существенному изменению состава геля: соотношение кремнезема и глинозема 50, тогда как в золе – 36, то есть избыточный, по сравнению с классическим составом – отвердитель 1 – в реакции не участвует. Молярное отношение  $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$  – 1,28, а гигроскопическая влажность – 14,47 %, то есть по своим адсорбционным свойствам такой гель должен занимать промежуточное положение между гелем, полученным отверждением составами 1 и 2.

Количество  $\text{SO}_3$  увеличивается вслед за уменьшением соотношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , также отражая увеличение количества глинозема в гелях.

Количество адсорбированной воды резко возрастает при изменении оптимального соотношения компонентов отвердителя, а количество окклюзированной гелем – резко уменьшается при увеличении доли сернокислого алюминия (табл.45, колонка 4), равно как увеличивается и содержание  $\text{SO}_3$ .

Примесные элементы обусловлены присутствием либо в жидком стекле ( $\text{MgO}$ ), либо в составе сернокислого алюминия ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

О плотности структуры полученных гелей можно косвенно судить по прочности на раздавливание полученных гелей: для стандартного состава отвердителя она составляет 29 кПа, уменьшаясь для состава отвердителя  $5 \text{ г } \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18\text{H}_2\text{O} + 2,5 \text{ г } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  в 100 мл воды до 19 кПа, и, увеличиваясь до 44 кПа для состава отвердителя  $7,5 \text{ г } \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18\text{H}_2\text{O} + 5 \text{ г } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  в 100 мл воды.

Полученные гели были использованы для опытов по статической сорбции цинка из растворов азотнокислого цинка  $Zn(NO_3)_2 \times 6H_2O$ , забуференных ацетатным буфером до значений  $pH = 3, 4, 5$ , при соотношении гель : раствор – 1:100 (рис.86).

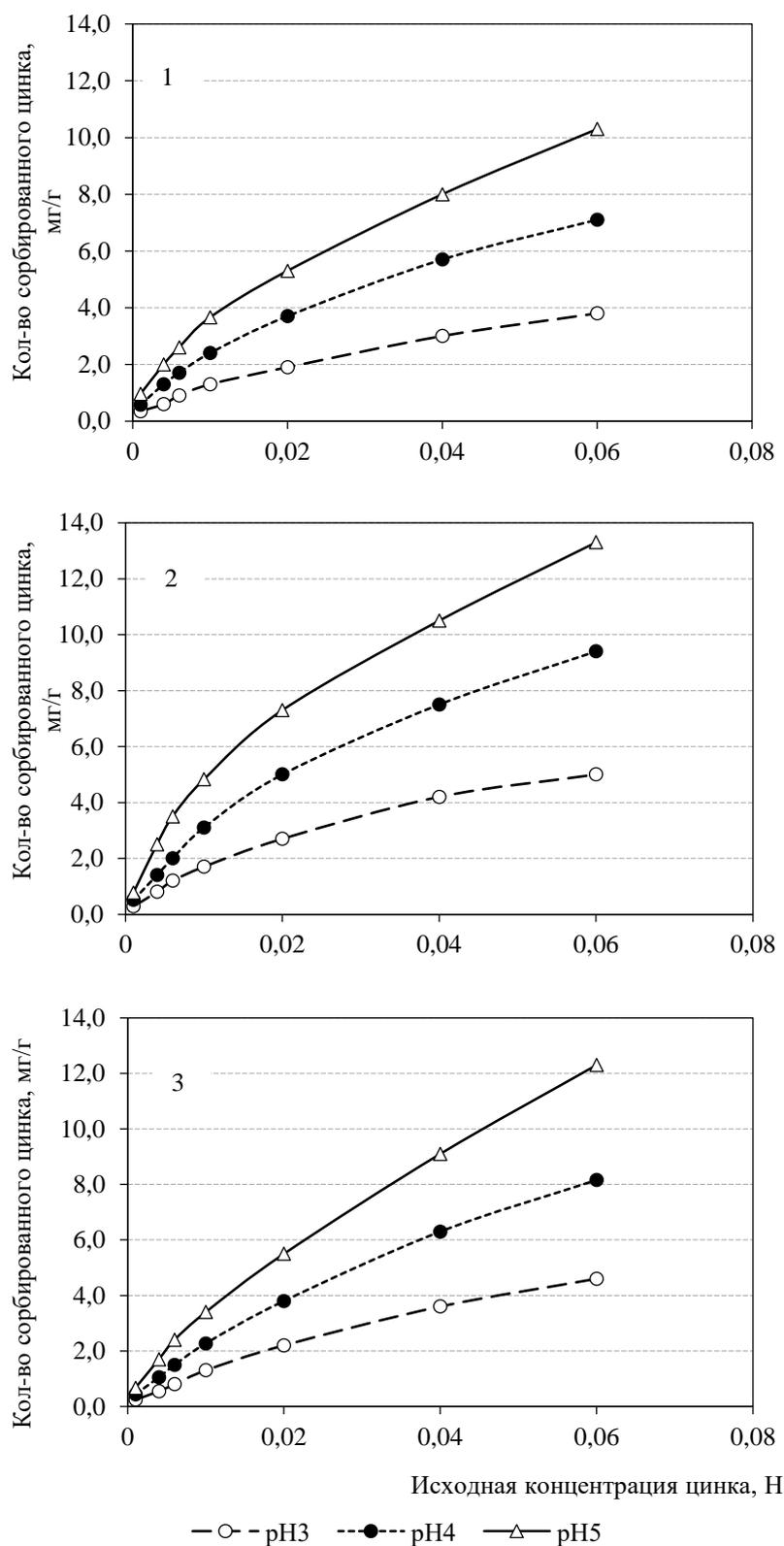


Рис.86. Графики сорбции цинка силикатными гелями, полученными при отверждении жидкого стекла катализаторами состава: 1, 2 и 3 (см.табл.44)

Экспериментальные изотермы сорбции в исследованном диапазоне концентраций цинка в контактирующем растворе (32,7 мг/л – 1,962 г/л) по форме отвечают изотермам Фрейндлиха (рис.73), а на диаграммах Курбатова производят семейство прямых с тангенсом угла наклона 0,48-0,52 (рис.87).

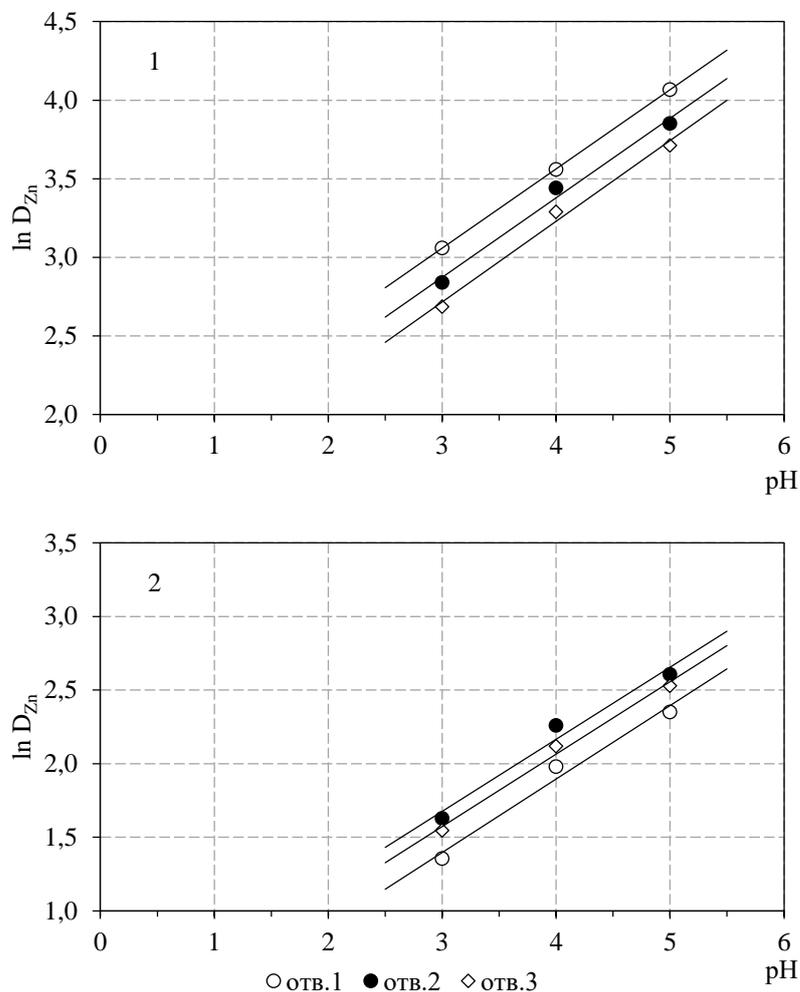


Рис.87. Зависимость количества цинка, сорбированного на алюмосиликатных гелях, отвержденных щавелево-алюмосерноокислыми отвердителями разного состава, от pH контактирующего раствора. Составы отвердителя – отв.1, отв.2, отв.3 – соответствуют таблице 33. Начальная концентрация цинка в контактирующем растворе: 1 - 32,7 мг/л; 2 – 1,962 г/л

Очевидно, что сорбционная емкость алюмосиликатного геля, полученного путем взаимодействия жидкого стекла с отвердителями разного состава, различается несущественно. При максимальной концентрации цинка в контактирующем растворе 1,962 мг/мл, сорбционная емкость гелей изменяется от 10,3 мг/г до 13,3 мг/г, незначительно возрастая при увеличении кислотной буферности отвердителя (состав 2) или увеличении количества алюминия в отвердителе (состав 3). Приведенные результаты по сорбции цинка аналогичны

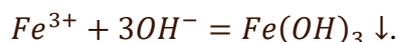
полученным ранее при сопоставимых концентрациях металла в контактирующем растворе [147].

Таким образом, состав отвердителя жидкого стекла практически не оказывает влияния на сорбционные свойства полимеризующегося алюмо-кремнеземистого геля, по крайней мере, в отношении цинка. Увеличение количества алюминия в составе отвердителя практически не сказывается на составе алюмосиликатного геля. В данном случае значение имеет только рН его отверждения. Поскольку известно, что при невысокой щелочности раствора формируются высоко кремнеземистые гели [22, 41], избыток алюминия остается в растворе, не принимая участие в реакции. Таким образом, существенной является только дозировка отвердителя, поскольку влияет на полноту полимеризации жидкого стекла. Ухудшение степени полимеризации геля должно приводить к повышению его сорбционной способности (смотри рис.86), тем более что положительную роль при этом будет играть остаточная свободная щелочность, то есть щелочной гель будет выполнять две функции: сначала осадительную, затем, при постепенном снижении рН контактирующего раствора, – адсорбционную. При этом эффект «хроматографии» будет выражен очень ярко.

С точки зрения увеличения сорбционной способности геля кремнезема более выгодно в комплексном отвердителе заменить сульфат алюминия на сульфат трехвалентного железа. Железо также способно создавать комплексные ионы с оксалатными лигандами, а, следовательно, такой отвердитель также будет обладать достаточной щелочной буферностью, позволяющей регулировать время гелеобразования силикатных систем. При этом конечным продуктом реакции полимеризации будет силикатный гель и гидроксид железа, характеризующийся маленькой растворимостью в щелочной среде, что должно приводить к увеличению сорбционного потенциала твердой фазы.

Для подтверждения этого вывода нами выполнено потенциометрическое титрование 0,1573 н раствором едкого кали следующих водных систем: 5 мл 0,5 %-ого раствора  $H_2C_2O_4 \times 2H_2O + 45$  мл  $2H_2O$ ; 5 мл 0,5 %-ого раствора  $Fe_2(SO_4)_3 \times nH_2O + 45$  мл  $2H_2O$ ; 5 мл комплексного отвердителя (5 г щавелевой кислоты + 5 г сернокислого железа на 100 мл воды) + 45 мл  $2H_2O$ .

Раствор сернокислого трехвалентного железа выбранной концентрации окрашен в буро-оранжевый цвет и имеет рН = 2,32 (рис.88). Щелочная буферность раствора обусловлена осаждением гидроксида железа  $Fe(OH)_3$  в соответствии с реакцией:



Произведение растворимости свежеприготовленного  $Fe(OH)_3$  -  $6,3 \times 10^{-38}$ , значение  $pK^0 = 37,2$ , начало осаждения при исходной концентрации  $Fe^{3+}$  в растворе 0,1-1,0 М - при рН 2,3 и

1,5 соответственно, рН полного осаждения - остаточная концентрация иона меньше  $10^{-5}$  М - 4,1 [155]. Реакция протекает в строго эквивалентных соотношениях.

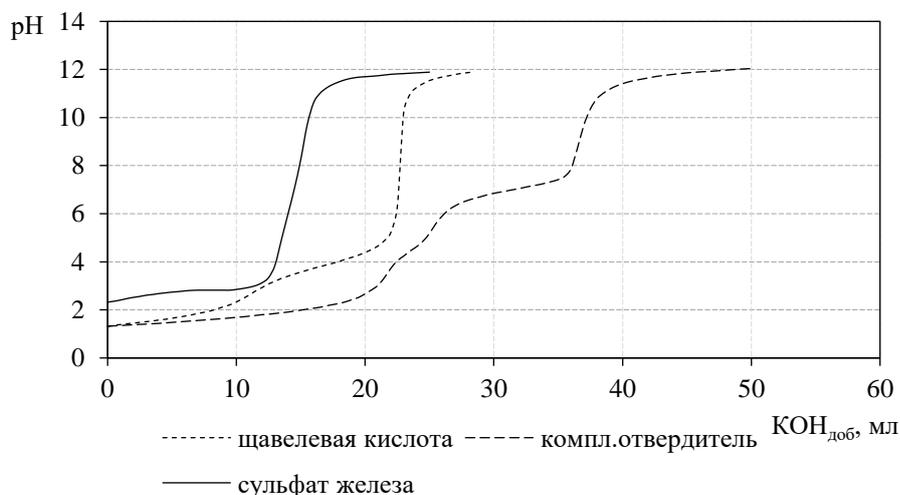


Рис.88. Кривые потенциометрического титрования растворов щавелевой кислоты, сернокислого железа и комплексного ферро-оксалатного отвердителя

Кривая потенциометрического титрования имеет хорошо выраженный скачок в диапазоне рН 3,9-11,0, характеризующийся незначительной крутизной, тангенс угла наклона не превышает 0,5, что объясняется медленным уменьшением концентрации ионов железа в растворе с повышением его щелочности. Общая буферность раствора составляет 2,29 мг-экв щелочи (рис.89).

Кривая потенциометрического титрования щавелевой кислоты аналогична полученной ранее (рис.83) для большей концентрации кислоты в анализируемом растворе. Положение скачков титрования не изменяется (рис.88). Количество щелочи, пошедшее на титрование кислоты по первой ступени, составляет 1,77 мг-экв. Количество щелочи, пошедшее на титрование щавелевой кислоты по второй ступени, составляет 1,80 мг-экв. Таким образом, содержание щавелевой кислоты в системе соответствует приблизительно 3,57 мг-экв.

Раствор комплексного оксалатно-ферро-сернокислого отвердителя имеет яркий травянисто-зеленый цвет. Кривая потенциометрического титрования комплексного раствора имеет три скачка титрования (рис.88). Первый скачок наблюдается в диапазоне значений рН = 3,4-3,7 (рН<sub>ТЭ</sub> - 3,55) и соответствует нейтрализации свободной серной кислоты. Количество щелочи, пошедшее на титрование, составляет 3,46 мг-экв, что приблизительно соответствует таковому для титрования чистой щавелевой кислоты (3,57 мг-экв).

Второй скачок титрования фиксируется в диапазоне значений рН = 5,2-5,6 (рН<sub>ТЭ</sub> - 5,40). Буферный интервал, предшествующий указанному скачку, имеет емкость 0,56 мг-экв. Третий скачок титрования фиксируется в диапазоне значений рН = 7,9-9,7 (рН<sub>ТЭ</sub> - 8,80), вслед за

буферным интервалом с емкостью 1,69 мг-экв. щелочи. Общая буферность указанных буферных интервалов составляет 2,25 мг-экв. щелочи, что соответствует буферности, обусловленной образованием гидроксида железа (рис.89). При этом в растворе появляется осадок гидроксида железа, и он приобретает бурую окраску.

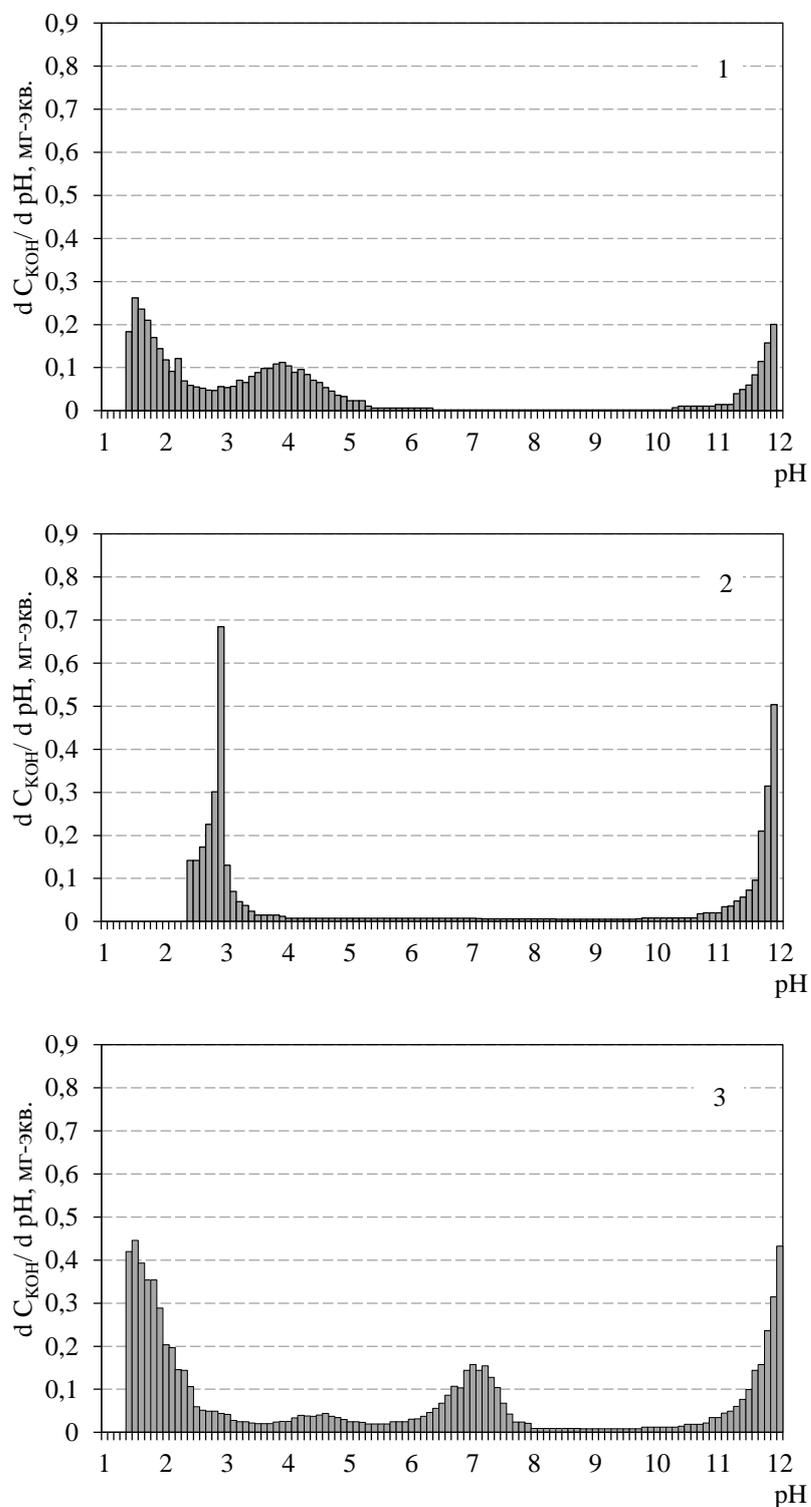


Рис.89. Гистограммы интенсивности щелочной буферности растворов: 1 - щавелевой кислоты, 2 - сернокислого железа, 3 - комплексного ферро-оксалатного отвердителя

Исходя из баланса эквивалентностей веществ, присутствующих в комплексном растворе, следует, очевидно, говорить, что первый из указанных интервалов соответствует разложению комплексного иона  $[FeC_2O_4]^+$ , а второй – комплексного иона  $[Fe(C_2O_4)_2]^-$ . Таким образом, комплексный ферро-оксалатный отвердитель должен взаимодействовать с жидким стеклом приблизительно также, как и щавелево-серноокислый состав.

Для отверждения жидкого стекла нами были использованы щавелево-ферро-серноокислые растворы (табл.46) с соотношениями компонентов, аналогичными таковым для ранее исследованных щавелево-алюмосиликатных систем (табл.44)

Таблица 46

Время гелеобразования жидкого стекла плотности  $1,19 \text{ г/см}^3$  при отверждении щавелево-серноокислым отвердителем разного состава (соотношение компонентов при смешении 2:1)

№№ п/п	Состав отвердителя	Время гелеобразования
1	5 г $Fe_2(SO_4)_3 \times 18H_2O$ + 5 г $H_2C_2O_4 \times 2H_2O$ в 100 мл воды	90 мин.
2	5 г $Fe_2(SO_4)_3 \times 18H_2O$ + 2,5 г $H_2C_2O_4 \times 2H_2O$ в 100 мл воды	180 мин.
3	7,5 г $Fe_2(SO_4)_3 \times 18H_2O$ + 5 г $H_2C_2O_4 \times 2H_2O$ в 100 мл воды	11 мин.

После отверждения жидкого стекла с плотностью  $1,19 \text{ г/см}^3$  катализаторами указанного состава (табл.46) в соотношении 1:1, полученные гели кремнезема готовились так же, как и в случае использования щавелево-алюмосерноокислых отвердителей. Химический состав полученных алюмосиликатных гелей приведен в таблице 47.

Соотношение кремнезема и закиси железа в твердой фазе соответствует таковым в исходных золях, что подтверждает первоначально сделанное предположение о том, что при использовании комплексного щавелево-ферро-серноокислого отвердителя твердая фаза содержит гель кремнезема и оксид трехвалентного железа в виде механической смеси. Количество оксида натрия приблизительно соответствует остаточной щелочности осадков, определенной экспериментально, на уровне  $0,035 \text{ мг-экв/100 г}$ . Полное ее удаление свидетельствует о том, что вся остаточная щелочь окклюдирована образовавшимся силикатным гелем так же, как сульфат-ионы. Гигроскопическая влажность образовавшихся осадков уменьшается с увеличением содержания  $Fe_2O_3$  почти в 1,5 раза, что, видимо, объясняется осаждением гидроксида железа на поверхности образующегося геля. Потери при прокаливании увеличиваются практически на 2 % у наиболее слабого геля (система 2), получающегося при наименьшем количестве щавелевой кислоты в отвердителе, а, следовательно, характеризующегося наименьшей плотностью.

Химический состав гелей (по данным рентгенофлуоресцентного анализа)

Компоненты состава	Содержание, %		
	1*	2*	3*
Гигроскопическая влажность, $W_g$	4,84	4,18	2,90
SiO <sub>2</sub>	75,66	73,13	73,64
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,66	4,77	6,57
MgO	0,21	0,24	0,22
Na <sub>2</sub> O	1,12	1,12	1,11
SO <sub>3</sub>	0,08	0,08	0,08
Потери при прокаливании	16,36	18,74	16,77
Сумма	102,05	102,38	101,39

\* - состав отвердителя соответствует таблице 35.

Время гелеобразования находится в интервале от 10 до 240 мин. (табл.46). Предел прочности гелей на одноосное раздавливание изменяется незначительно - от 5 до 2 кПа, уменьшаясь с уменьшением кислотности отвердителя (система 2) и увеличением содержания в нем сернокислого железа (система 3).

Полученные гели были использованы для опытов по статической сорбции цинка из растворов азотнокислого свинца Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> с концентрацией от 103,6 мг/л до 6,216 г/л, стабилизированных ацетатным буфером до значений pH = 3, 4, 5. Соотношение гель - раствор составляло 1:100, время взаимодействия – 1 неделя [220].

Для всех гелей при всех значениях pH контактирующих растворов изотермы адсорбции свинца имеют вид зависимостей Ленгмюра.

Для геля, полученного отверждением жидкого стекла комплексным отвердителем с соотношением щавелевой кислоты и сернокислого железа 5 г + 5 г на 100 мл воды, значения констант адсорбции изменяются от 0,93 до 2,62 при увеличении pH с 3 до 5, что закономерно свидетельствует об увеличении сродства поверхности сорбента к сорбируемому катиону (или об уменьшении конкуренции со стороны протонов), и, как следствие, максимальное количество сорбированного свинца увеличивается с 8,67 до 20 59 мг/г геля (рис.90). При этом графики Курбатова характеризуются тангенсами угла наклона от 0,50 до 0,43 при увеличении концентрации свинца в равновесном растворе, что, в принципе, предполагает механизм сорбции свинца, аналогичный таковому для цинка на алюмосиликатных гелях (рис.87). Общее количество сорбированного свинца составляет 8,7 мг/г геля при pH 3, 15,6 мг/г – при pH 4 и 20,6 мг/г – при pH 5.

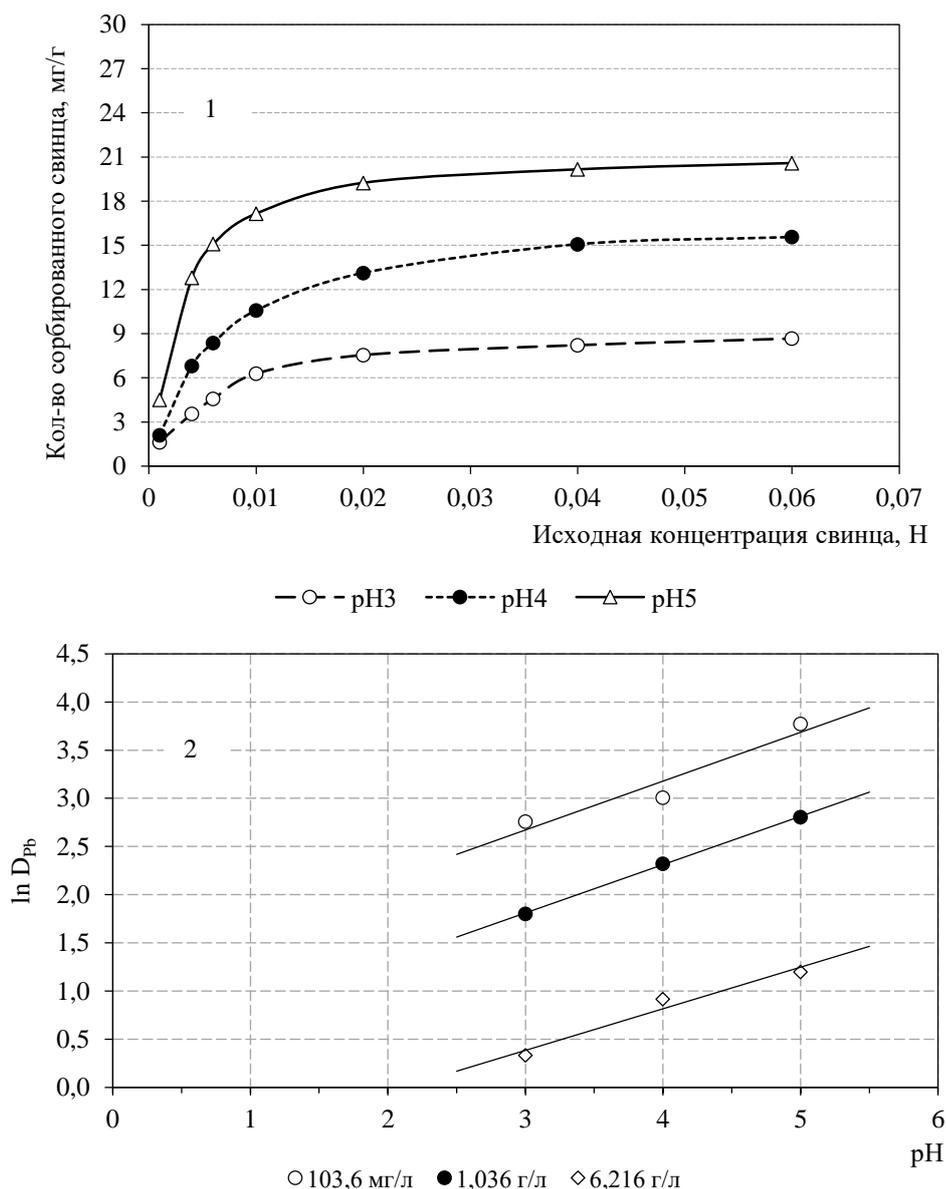


Рис.90. Зависимость сорбированного свинца от pH контактирующих растворов для геля кремнезема, отвержденного комплексным отвердителем с соотношением щавелевой кислоты и сернокислого железа 5 г + 5 г на 100 мл воды. 1 – изотермы адсорбции для различных pH. 2 – графики Курбатова для разных концентраций свинца в растворе

Для геля, полученного отверждением жидкого стекла комплексным отвердителем состава 2,5 г щавелевой кислоты и 5 г сернокислого железа на 100 мл воды, значения констант адсорбции изменяются от 1,63 до 4,82 при увеличении pH с 3 до 5 (рис.91), что существенно выше, чем для предыдущей рецептуры. При этом тангенсы угла наклона графиков Курбатова существенно не изменяются - от 0,51 до 0,42 при увеличении концентрации свинца в равновесном растворе (рис.91). При этом общее количество

сорбированного свинца приблизительно в 1,5 раза превосходит таковое для предыдущей рецептуры, составляя 12,5 мг/г геля при рН 3, 21,3 мг/г – при рН 4 и 28,9 мг/г – при рН 5.

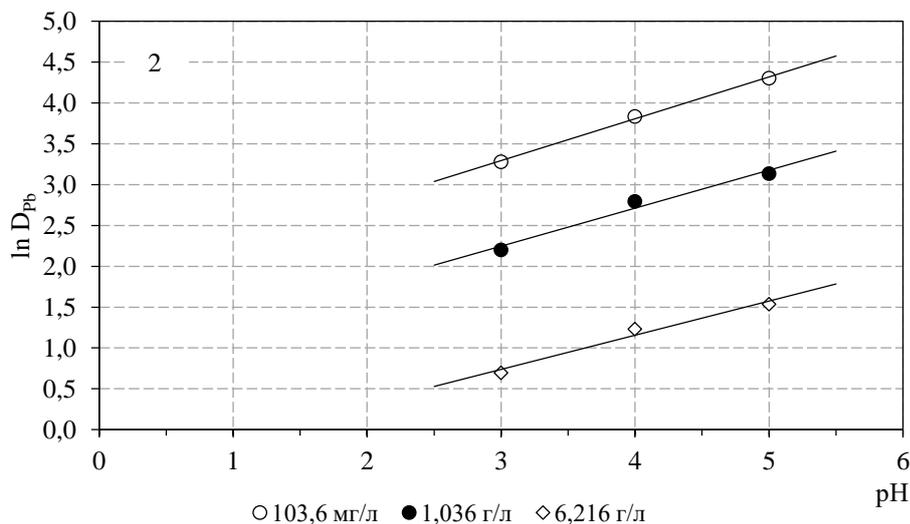
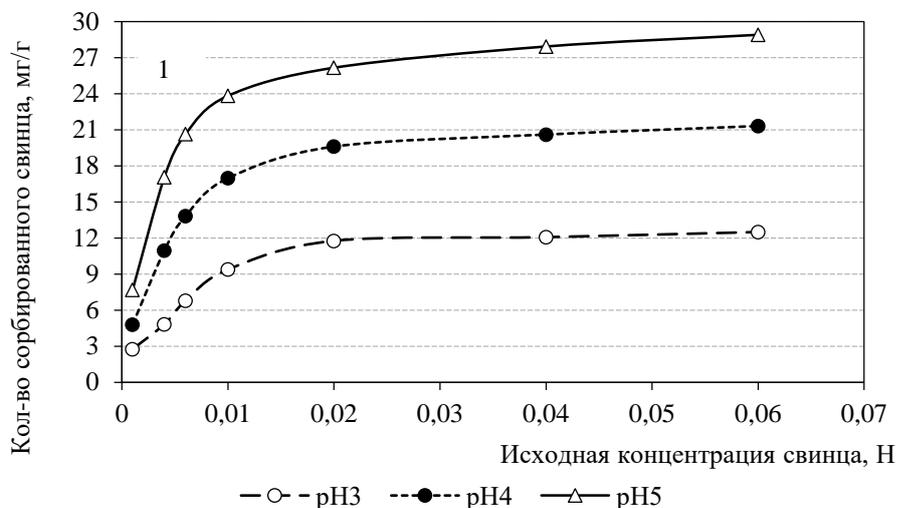


Рис.91. Зависимость сорбированного свинца от рН контактирующих растворов для геля кремнезема, отвержденного комплексным отвердителем с соотношением щавелевой кислоты и сернокислого железа 2,5 г + 5 г на 100 мл воды. 1 – изотермы адсорбции для различных рН. 2 – изменение  $\ln D_{Pb}$  (диаграмма Курбатова) для разных концентраций свинца в растворе

Для геля, полученного отверждением жидкого стекла комплексным отвердителем состава 5 г щавелевой кислоты и 7,5 г сернокислого железа на 100 мл воды, значения констант адсорбции изменяются от 0,98 до 2,73 при увеличении рН с 3 до 5 (рис.91), а тангенсы угла наклона графиков Курбатова существенно не изменяются - от 0,56 до 0,46 при увеличении концентрации свинца в равновесном растворе (рис.92). При этом общее

количество сорбированного свинца составляет 9,2 мг/г геля при рН 3, 19,0 мг/г – при рН 4 и 23,4 мг/г – при рН 5.

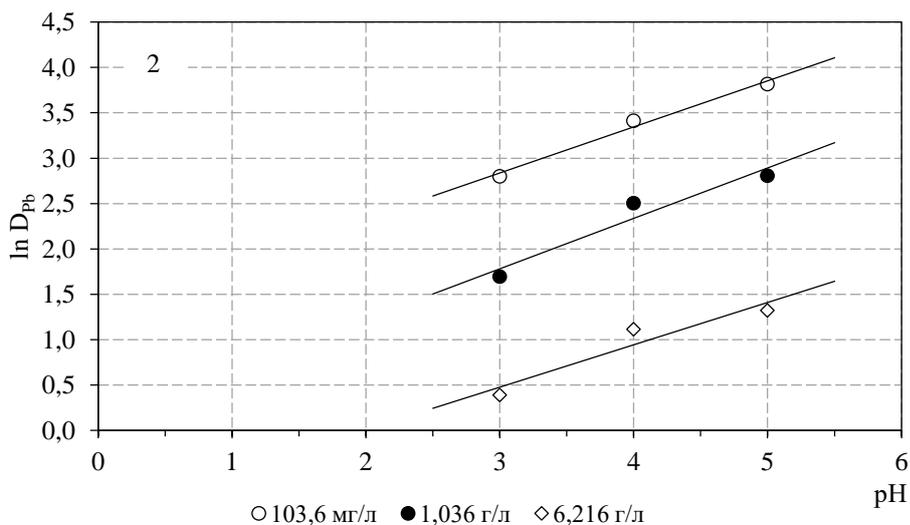
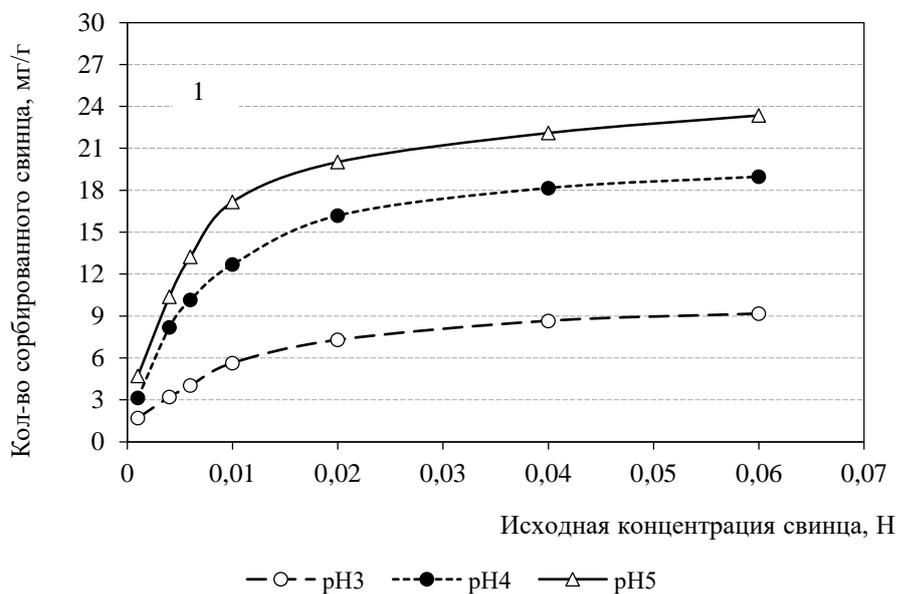


Рис.92. Зависимость сорбированного свинца от рН контактирующих растворов для геля кремнезема, отвержденного комплексным отвердителем с соотношением щавелевой кислоты и сернокислого железа 5 г + 7,5 г на 100 мл воды. 1 – изотермы адсорбции для различных рН. 2 – изменение  $\ln D_{Pb}$  (диаграмма Курбатова) для разных концентраций свинца в растворе

Для сопоставления сравним полученные результаты с экспериментами по сорбции свинца на чистом силикатном геле (табл.48), полученном при отверждении силиката натрия раствором соляной кислоты, и на гидроксиде железа [220]. Оба сорбента наносились в виде пленок на поверхности песчаных зерен кварцевого состава.

Количество сорбированного свинца на силикатных гелях разного состава, в мг/г

Сорбент	При рН контактирующего раствора		
	3,0	4,0	5,0
Кремнегель, отвержденный соляной кислотой	3,5	22,0	29,2
Кремнегель, после отверждения составом 1 (табл.35)	8,7	15,6	20,6
Кремнегель, после отверждения составом 2 (табл.35)	12,5	21,3	28,9
Кремнегель, после отверждения составом 3 (табл.35)	9,2	19,0	23,4
Гидроксид трехвалентного железа	3,4	18,1	62,7

Как свидетельствуют полученные данные, при рН 3 количество сорбированного свинца для гелей, отвержденных комплексными отвердителями, существенно выше, чем для чистого силикатного геля или гидроксида железа, что подтверждает вывод о присутствии примеси гидроксида железа в осажденном гидрогеле кремнезема. При рН 4 и 5 различия в сорбционной емкости гелей не так существенны.

Существенной является также возможность экстракции сорбированного свинца. Обработка чистого силикатного геля после сорбции свинца растворами 1н  $MgCl_2$ , ацетатного буфера с рН = 5 и реактива Тамма (оксалатный буфер, рН = 3,3) показала следующее. Уже при обработке силикатного геля раствором хлорида магния десорбция свинца наблюдается в достаточно значительном количестве (10-20 % от сорбированного), что позволяет сделать вывод о способности силикагеля удерживать свинец обменно. Наличие обменного комплекса у силикагеля обусловлено пространственной неупорядоченностью его структуры. Количество десорбированного соевым раствором свинца позволяет предположить, что величина ЕКО силикагеля составляет приблизительно 0,1-0,3 мг-экв./100 г.

На второй стадии экстракции удаляется приблизительно 15-30 % свинца. Поскольку силикагель практически не реагирует с ацетатным буфером, то десорбция свинца целиком обусловлена разрушением поверхностных комплексов, образующихся на энергетически активных центрах поверхности. В качестве таковых Р.Айлер [6, 7] рассматривал силанольные радикалы вида  $Si-OH$ , в которых возможен частичный обмен на катионы внешнего раствора по механизму:  $Si-OH + Me^+ \rightarrow Si-OMe + H^+$ . В этом случае, при взаимодействии с растворами солей переходных металлов, возможно образование так называемого внешнесферного шестикоординированного адсорбционного комплекса [483]:  $Si-OH-Pb(H_2O)_5$ . Освобождающийся гидроксил при этом расходуется на нейтрализацию избыточной кислотности контактирующего раствора.

При обработке реактивом Тамма из силикатного геля удаляется 45-75 % свинца. Нет сомнений, что эта фракция характеризуется наиболее сильной связью с поверхностью и, видимо, в данном случае речь следует вести о внутрисферных комплексах:  $\text{Si-O-Pb(OH)(H}_2\text{O)}_4$ . При образовании такого комплекса в контактирующий раствор высвобождается два гидроксил-иона. Удаление указанных поверхностных комплексов возможно как в результате обмена на ионы гидроксония в сильно кислых растворах, так, собственно, и при растворении сорбирующей фазы. Оба эти механизма, очевидно, имеют место при обработке образцов реактивом Тамма [220].

Таким образом, механизм сорбции свинца силикатными пленками может быть различным. При этом значительная часть его (25-50 %) может сравнительно легко удаляться при изменении состава контактирующего раствора. Количество сорбированного свинца весьма незначительно зависит от способа получения силикатного геля. Так же, как и для щавелево-алюмосерноокислых отвердителей, решающее значение имеет соотношение силиката натрия и отверждающего раствора. Тем не менее, щавелево-ферросиликатная рецептура выглядит более привлекательно, прежде всего в силу возможности образования свободного гидроксида железа, который обладает большим сорбционным потенциалом, чем силикатный и/или алюмосиликатный гель, особенно при рН выше 4.

Кроме силикатных гелей, полученных на основе жидкого стекла, нами был протестирована возможность использования коллоидного кремнезема для создания сорбционного барьера на основе инъекционно-обработанного песка.

Для эксперимента использован мелкий песок ( $\text{K}_{1\text{a}1}$ ). Плотность скелета песка при формовании в инъекционной трубке –  $1,52 \text{ г/см}^3$ , пористость – 0,43 %, коэффициент пористости – 0,743, коэффициент фильтрации – 12 м/сут. Инъекционная трубка диаметром 3,3 см, высота – 7 см. Масса песка в трубке – 66,76 г.

Образец песка инъецировался раствором коллоидного кремнезема с 30 %-ной концентрацией. В качестве отвердителя использован 5 %-ный раствор кремнефторида аммония в количестве 9 % об., в качестве пластификатора – СП-3 (смесь сульфонафтоновых кислот и их солей). Начальная вязкость раствора 1,12 сП. Инъецирование проводилось при давлении 1,5 атм. с целью максимального заполнения порового пространства. Объем порового пространства образца в трубке при полученной плотности составил  $21,1 \text{ см}^3$ , что, при плотности геля после схватывания и хранения в течение полугода в воздушно-влажной среде  $1,24 \text{ г/см}^3$ , соответствует его массе 26,15 г. Коэффициент фильтрации песка, обработанного раствором коллоидного кремнезема указанного состава, составил 0,07 м/сут.

Через образец фильтровали раствор сульфата цинка с концентрацией 0,1 мг-экв/мл при градиенте фильтрации 3,5. Длительность эксперимента составила 2 суток, общее количество

фильтрата- 711 мл (29,3 поровых объема образца). Методика эксперимента описана в разделе 3.3.

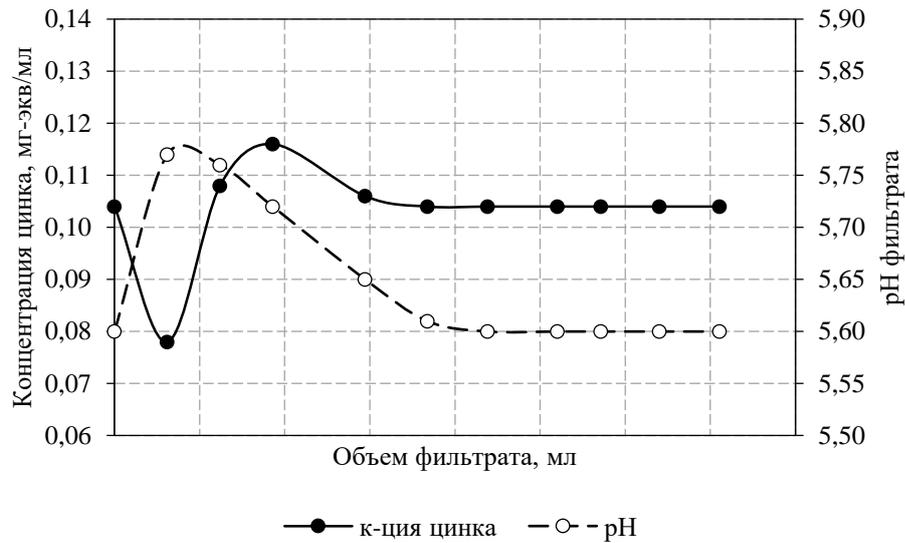


Рис.93. Изменение концентрации цинка и pH при фильтрации раствора  $ZnSO_4$  с концентрацией 0,1 мг-экв/л и pH = 5,6 через образец песка ( $K_{1a1}$ ), обработанного раствором коллоидного кремнезема

Полученные результаты (рис.93) показали, что исследованный образец активно поглощает цинк (1,72 мг/г геля), в результате чего его концентрация в первых порциях фильтрата уменьшается более чем 20 %. Одновременно из геля кремнезема наблюдается выщелачивание пластификатора, что приводит к некоторому повышению pH: с 5,60 до 5,77. В дальнейшем, на фоне медленного выщелачивания пластификатора из геля, наблюдается плавное снижение pH до исходного значения и десорбция некоторой части сорбированного цинка. Общее количество сорбированного цинка в конце эксперимента составило 0,43 мг/г геля коллоидного кремнезема, что несколько ниже значения, полученного для цинка С.Н.Боткиным с соавторами для свежеприготовленного геля кремнезема, полученного на основе щавелево-алюмосиликатной рецептуры – 2,39 мг/г [36]. Однако стоит заметить, что коэффициент фильтрации геля в указанном эксперименте равнялся 0,003 м/сут, а длительность эксперимента составила 14 суток. В связи с этим следует ожидать, что при увеличении времени взаимодействия фильтрующегося раствора повысится и количество сорбированного металла.

Таким образом, проведенный эксперимент доказывает, что кремнеземистые гели, полученные на основе коллоидного кремнезема, могут использоваться как эффективные сорбенты.

#### **6.4. Использование неорганических соединений с высокой удельной поверхностью для увеличения сорбционной поглотительной способности грунтов**

В качестве фильтрующих геохимических барьеров на основе модифицированных грунтов И.А.Родькиной, Е.Н.Самариным и Н.А.Ларионовой [220] были предложены пески с добавками неорганических соединений, характеризующихся большой сорбционной емкостью по отношению к тяжелым металлам. В качестве объекта исследования использован песок J3v (Люберецкий карьер, Московская область) – состав и свойства грунта приведены в главе 2. Высокосорбирующие соединения, такие как гидроокислы железа и алюминия, дисперсный карбонат кальция, органическое вещество (гумат калия), наносились на песчаные зерна в виде поверхностных пленок. Искусственные мономинеральные пленки наносились по методике, разработанной Л.А. Евдокимовой, путем осаждения из растворов, содержащих соответствующий компонент.

Использование указанных соединений самостоятельно, как технологических барьерных систем (т.е. без нанесения или смешивания с каким-либо грунтом), вряд ли возможно, т.к. в этом случае полученные барьеры перестанут быть фильтрующими ввиду высокой дисперсности соединений, их составляющих. Соответственно, реакционноспособной будет лишь поверхность системы, обращенная к потоку загрязнителя.

Эксперименты по сорбции проводились в статическом режиме с использованием растворов нитрата свинца с концентрациями от  $0,5 \times 10^{-5}$  до  $0,5 \times 10^{-1}$  мг-экв/мл, при соотношении «песок – раствор» 1:100, в диапазоне pH от 3 до 5. За конечное время взаимодействия свинца с образцами принималась условная "точка насыщения", т.е. прекращение изменения концентрации свинца в растворе с течением времени [329], которое вне зависимости от исходной концентрации свинца в контактирующем растворе достигалась через 7 суток.

Было установлено, что использованный песок кварцевого состава, очищенный от природных типоморфных пленок, практически не проявляет сорбционной активности по отношению к растворам нитрата свинца во всем изученном диапазоне pH (максимальная сорбция свинца составляет 2 мг/кг при pH = 5). При уменьшении pH сорбционная емкость песка стремится к нулю.

Эксперименты, проводимые авторами на песчаных грунтах с поверхностными пленками указанных соединений в количествах, соответствующих природным аутигенным пленкам (1-3 % по массе), показали, что при pH контактирующего раствора 5,0, по крайней мере, по отношению к свинцу, сорбционная емкость карбонатной пленки составляет 68,4 мг/г вещества, гидроксида железа – 62,7 мг/г вещества, гидроксида алюминия - 59,4 мг/г вещества, а органического вещества - 200 мг/г (при pH 5,0). То есть, другими словами, сорбционная

емкость указанных соединений вполне сопоставима с глинистыми минералами группы монтмориллонита [142, 217, 220] или существенно превышает таковую, как в случае с гуматом калия (табл.49).

Таблица 49

Зависимость количества сорбированного свинца и константы адсорбции от генезиса поверхностной пленки, нанесенной на песок

Тип пленки	рН	Содержание пленочного вещества, %		Максимальное количество сорбированного Pb, в пересчете на	
		До взаимодействия	После взаимодействия	вещество пленки, мг/г	массу образца, мг/кг
Силикатная (SiO <sub>2</sub> x nH <sub>2</sub> O)	3,0	1,66	1,66	3,5	58
	4,0		1,66	22,0	365
	5,0		1,66	29,2	485
Карбонатная (CaCO <sub>3</sub> )	3,0	1,68	1,03	5,2	57
	4,0		1,20	26,6	319
	5,0		1,25	68,4	855
Железистая (Fe(OH) <sub>3</sub> )	3,0	2,90	2,90	3,4	99
	4,0		2,90	18,1	525
	5,0		2,90	62,7	1818
Алюминиевая (Al(OH) <sub>3</sub> )	3,0	2,00	2,00	3,1	62
	4,0		2,00	20,1	402
	5,0		2,00	59,4	1188
Органическая (гумат калия)	3,0	0,18	0,18	35,0	63
	4,0		0,18	151,1	272
	5,0		0,18	200,0	360

Для упрощенной оценки эффективности использования геохимических барьеров на основе песчаных грунтов с добавками органики, карбонатов, оксидов алюминия или железа допустим, что их сорбционная емкость не будет зависеть от распределения пленки на поверхности частиц песчаного грунта (не будет меньше за счет более толстого слоя). Предположим, что техногенный геохимический барьер указанного типа готовится смешением (или осаждением вещества пленки на песке) одинаковых весовых частей песка и сорбирующего агента (как в проведенном эксперименте), тогда сорбционная емкость полученных геохимических барьеров составит: с силикатной пленкой – 485 мг/кг; с

карбонатной пленкой – 855 мг/кг, с оксидом железа – 1818 мг/кг, с оксидом алюминия 1188 мг/кг и с органическим веществом 360 мг/кг.

Таким образом, даже при столь огромном количестве сорбирующей модифицирующей добавки, сорбционная емкость подобных грунтов не очень высока (за исключением органического вещества), кроме того, эти расчеты приведены только при условии, что рН среды равен 5,0. При уменьшении уровня рН до 3,0 наблюдается снижение сорбционной емкости основных сорбентов более чем на порядок (рис.3). Кроме того, при воздействии на такие грунты экстрагирующих реагентов, более 90 % сорбированного свинца выделяется обратно в раствор [220].

С другой стороны, использование комплексных растворов на основе солей железа и алюминия с активирующими добавками, например, предложенного фирмой DuPont [521], вполне позволяют даже инъекционными методами добиваться серьезного повышения содержания гидроокислов железа в обработанном грунте, вплоть до полного тампонирования порового пространства. Так, реакционный солевой раствор с содержанием железа 6 % и начальной вязкостью около 1 сП, при инъекции способен обеспечить обработанному грунту (например, мелкому песку) сорбционную емкость на уровне 1,5 г/кг при плотном сложении и 1,8 г/кг – при рыхлом.

### **6.5. Иммобилизация тяжелых металлов при полимеризации карбамидной смолы**

Из всего класса синтетических смол именно олигомеры (смолы), подобные аминопластам, твердеющие по механизму сополиконденсации, представляют наибольший интерес для повышения сорбционной емкости грунтов по отношению к тяжелым металлам. Это обусловлено тем, что при сшивании объемного полимера образуются связи, чрезвычайно чувствительные к кислотно-основным условиям, а следовательно, и весь полимер должен проявлять активность к аквакомплексам тяжелых и переходных элементов, способных задействовать гидроксильные группы в донорно-акцепторных взаимодействиях. Более того, отходы большинства производств имеют кислую или слабокислую среду, а именно в такой среде происходит низкотемпературная полимеризация аминопластов. Все это предполагает, что аминопласты являются чрезвычайно перспективными для получения грунтовых композитов с повышенной сорбционной способностью.

Для экспериментов была использована карбамидная смола марки М-3, плотность 1,184 г/см<sup>3</sup> при 20 С<sup>0</sup>, показатель преломления 1,428, массовая доля свободного формальдегида

0,4%, рН 7,9, условная вязкость (при  $20,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$ ) по вискозиметру ВЗ-1 с диаметром сопла 5,4 мм - 4,5.

В качестве основного методического приема использовано потенциометрическое титрование. Для эксперимента было взято 4,0 мл чистой карбамидной смолы, разбавленной до 10 мл дистиллированной водой, к которой по каплям добавлялся раствор нитрата свинца с концентрацией 0,1 мг-экв/мл. Титрование проводилось до полного отверждения смолы, которое устанавливалось по прекращению опалесцирования надосадочного раствора. В процессе опыта контролировалось изменение рН (время экспозиции 3 мин.) и концентрация свинца в системе. Определение рН проводилось потенциометрически на рН-метре 150 в соответствии с ГОСТ Р 51232-98: электрод сравнения ЭВП-1М4, измерительный электрод ЭСЛ-45-11. Определение содержания свинца в водных пробах выполнено на атомно-адсорбционном спектрометре «КВАНТ-Z.ЭТА», в соответствии с унифицированными методиками [199]. Калибровка прибора выполнена по ГСО Рb, концентрация 1 мг/мл (№ в гос.реестре 7778-2000). Предел обнаружения 2 мкг/л. [219]. Дополнительно было проведено обратное титрование, то есть было взято 45 мл 0,1 н раствора нитрата свинца с рН = 2, в который по каплям добавлялась карбамидная смола. В контактирующем растворе, так же, как и в первом опыте, контролировались значения рН и концентрации свинца.

После отверждения образцы смолы, отмытые 70 %-ным раствором спирта до потери реакции на свинец (по  $\text{Na}_2\text{S}$ ), были подвержены экстракции. Для этого были применены следующие методики: методика Тессье (использовались самые жесткие ступени экстракции: реактивом Тамма с рН=3,3 и смесью кислот  $\text{HF}$  и  $\text{HClO}_4$  [493]; методика, рекомендованная программой Евросоюза «Стандарты, меры и испытания» (BCR) - перекись водорода с ацетатом аммония и азотной кислотой [407]; методика Н.К.Крупского и Л.М.Александровой (ГОСТ Р 50686-94) - ацетатно-аммонийный буфер с рН 4,8 [13, 91]). Образцы смолы заливались экстрагирующим раствором в соотношении 1:10, время взаимодействия – 7 дней [219].

Дополнительно были сделаны ИК-спектры образцов чистого затвердевшего аминопласта и смолы, отверждение которой наступило после взаимодействия с раствором нитрата свинца. Определения выполнены М.Ф.Вигасиной и проводились при помощи ИК Фурье спектрометра ФСМ-1201 при волновом числе от 400 до  $4000\text{ см}^{-1}$ .

Проведенные эксперименты показали, что процесс поликонденсации карбамидной смолы идет за счет образования эфирных ( $-\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 -$ ) и метиленовых ( $-\text{CH}_2 -$ ) связей между олигомерными молекулами моно- и димочевины, как при взаимодействии только метилольных групп между собой или с амидными группами. Обе связи резко полярны. Полимеризация сопровождается сорбцией свинца как при добавлении карбамидной смолы в

раствор нитрата свинца, так и при добавлении раствора нитрата свинца в карбамидную смолу. В первом случае смола полимеризуется в диапазоне pH от 2 до 5, причем уже при pH = 2,1 смола из раствора поглощает весь свинец (рис.94); общее количество сорбированного смолой свинца составляет 52,66 мг/г смолы плотностью 1,184 г/см<sup>3</sup> или 44,47 мг/см<sup>3</sup>.

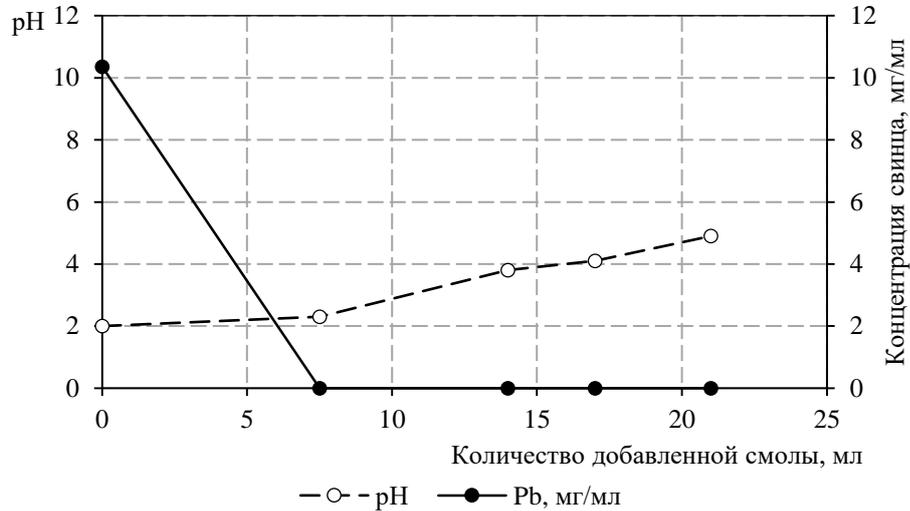


Рис. 94. Изменение pH и концентрации свинца в растворе при добавлении карбамидной смолы плотностью 1,184 г/см<sup>3</sup> в раствор Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> с концентрацией 0,1 мг-экв/мл

При обратном титровании процесс полимеризации смолы наблюдается в диапазоне pH от 8 до 5. Это подтверждает вывод, сделанный ранее о том, что карбамидная смола обладает существенной кислотной буферностью. Количество сорбированного свинца составляет 61,3 мг/г или 51,77 мг/см<sup>3</sup> смолы и, в отличие от первого эксперимента, характеризует сорбционную емкость карбамидной смолы более полно (рис.95).

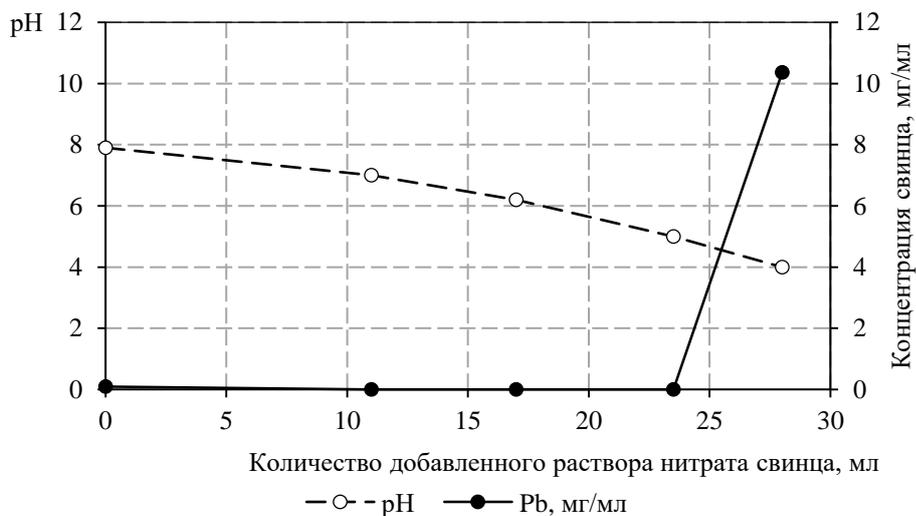


Рис.95. Изменение pH и концентрации свинца в растворе при добавлении раствора Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> с концентрацией 0,1 мг-экв/мл в карбамидную смолу с начальной плотностью 1,184 г/см<sup>3</sup>

Эксперименты по десорбции свинца из отвержденной карбамидной смолы показали, что ни одним из использованных в экспериментах раствором свинец не экстрагировался даже при самых жестких ступенях экстракции. Это свидетельствует о том, что атомы свинца жестко встраиваются в пространственную полимерную структуру смолы. Известно, что полимеризация карбамидной смолы сопровождается выделением свободного формальдегида, в кислой среде позицию которого занимает водород. В результате чего, количество активных радикалов азота увеличивается. Схема пространственно-структурированного полимера приведена на рисунке 96.

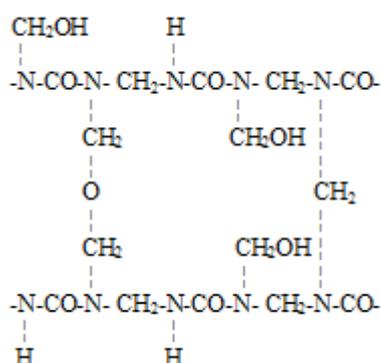


Рис.96. Схема пространственно-структурированного полимера [274]

На ИК-спектрах чистой смолы регистрируется рефлекс  $906 \text{ см}^{-1}$  (см. рис.97), отвечающий колебаниям амидной группы CONH [104]. На ИК-спектрах смолы после взаимодействия со свинцом такой пик не наблюдается [219].

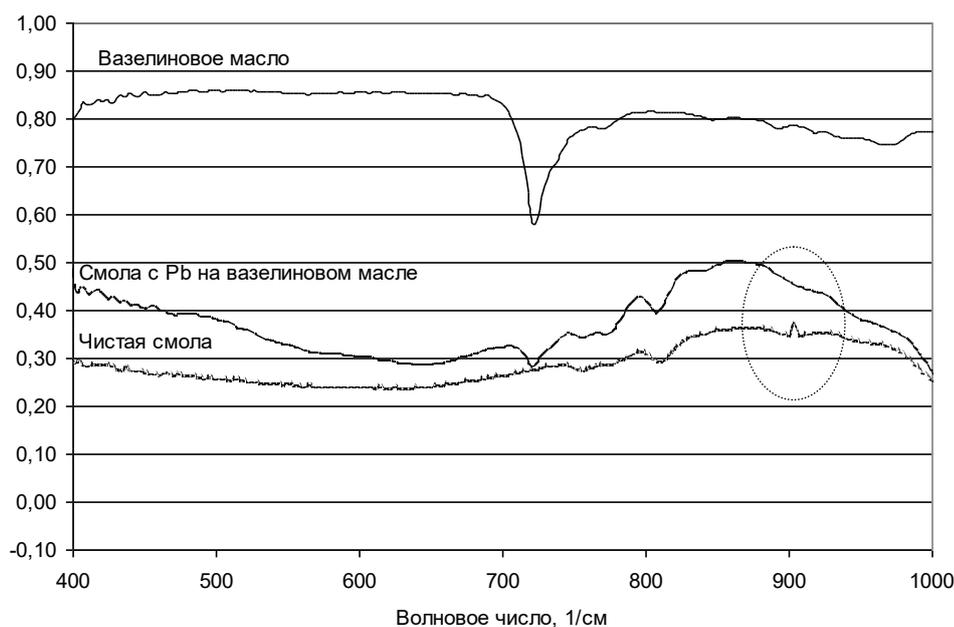


Рис 97. ИК-спектры образцов карбамидной смолы

Исходя из приведенной схемы, можно сделать предположение, что свинец встраивается в структуру полимера, образуя связи с азотными радикалами напрямую и через группу  $\text{CH}_2$  (рис.98).

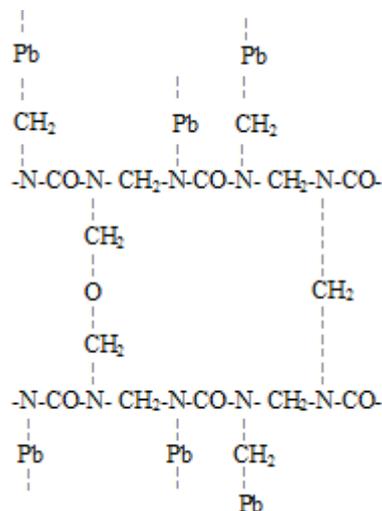


Рис.98. Схема пространственно-структурированного полимера при поликонденсации со свинцом [218, 219]

Как следствие, на ИК-спектре образца смолы, отвержденной 0,1 н раствором нитрата свинца, исчезает пик при волновом числе  $906 \text{ см}^{-1}$  (рис.97), характерный для связи  $\text{CONH}$  [116]. Вероятнее всего, исчезновение этого пика обусловлено образованием связи типа  $N\text{-Pb-N}$  или  $N - (\text{PbOH})^+ - N$ .

Таким образом, проведенные эксперименты показали, что при взаимодействии олигомера с кислыми растворами происходит не только нейтрализация кислоты, но и сорбция свинца, сопровождающая процесс поликонденсации карбамидной смолы. Причем свинец жестко встраивается в структуру полимеризующейся смолы, в результате чего его экстракция невозможна, по крайней мере, при помощи использованных реагентов [219]. Другими словами, модифицирование грунтовых композитов карбамидной смолой позволит проектировать комплексные техногенные геохимические барьеры, обладающие, с одной стороны, осадительным потенциалом, а, с другой стороны, - поглотительным.

В принципе, точно так же должны вести себя и фенопластовые смолы, которые, подобно аминопластам, твердеют по механизму сополиконденсации. Однако, фенол-формальдегидные смолы являются существенно более токсичными, прежде всего из-за индивидуальных продуктов полимеризации – фенола и формальдегида - и вряд ли могут быть рекомендованы как материалы для создания защитных экранов.

Для определения эффективности использования карбамидной смолы в целях повышения сорбционной емкости дисперсных грунтов, была проведена серия экспериментов на образцах

песчано-аминопластовых композитов разного состава. Методика эксперимента описана в разделе 3.3: через образцы из песка разной зернистости, смешанные с некатализованной карбамидной смолой, фильтровался раствор  $\text{NaNO}_3$  с концентрацией 0,0992 н. с  $\text{pH}=2,0$  [219].

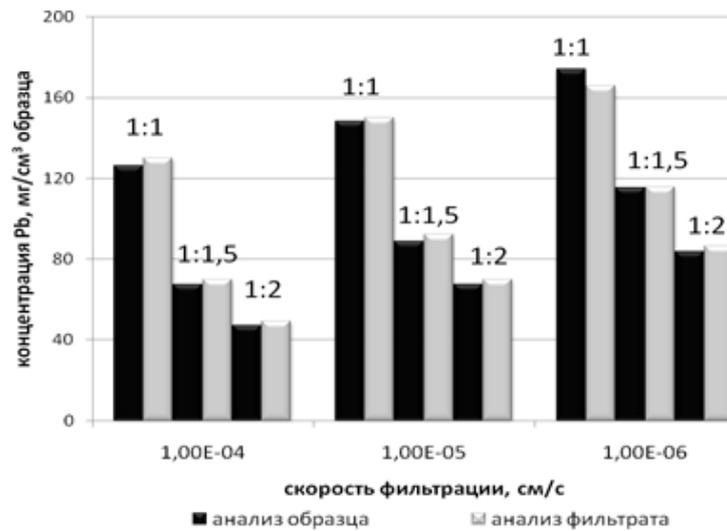


Рис.99. Количество свинца, сорбированного композитами на основе грубозернистого песка при различных скоростях фильтрации; цифры над диаграммами - соотношение смола: песок

Сорбционная емкость всех исследованных грунтовых композитов находится в диапазоне от 50 до 495  $\text{мг/см}^3$  образца и зависит от скорости фильтрации, размера зерен песка, соотношения «смола – песок» и качества укладки модифицированных грунтов.

Для грунтовых композитов, приготовленных на основе грубозернистого (рис.99) песка, наблюдается закономерное возрастание количества сорбированного свинца при повышении содержания смолы в композите и увеличении времени взаимодействия композита с фильтратом, контролируемого коэффициентом фильтрации: от 50 (при соотношении компонентов 1:2 и  $K_f \approx 1 \times 10^{-4}$  см/с) до 166  $\text{мг/см}^3$  образца (при соотношении компонентов 1:1 и  $K_f \approx 1 \times 10^{-6}$  см/с). Это означает, что взаимодействие свинец-содержащего раствора с аминопластом протекает по всему объему песчаного композита.

Для грунтовых композитов, приготовленных на основе среднезернистого (рис.100) песка, для всех исследованных составов также наблюдается возрастание количества сорбированного свинца при увеличении времени взаимодействия композита с фильтратом, однако максимум сорбционной емкости приходится на композиты с соотношением смола/песок 1:1,5 - от 350 (при  $K_f \approx 1 \times 10^{-4}$  см/с) до 496  $\text{мг/см}^3$  образца (при  $K_f \approx 1 \times 10^{-6}$  см/с), что в 2,5-3,5 раза превышает сорбцию свинца композитами других составов. Это свидетельствует о том, что для песка исследованного состава существует некоторое оптимальное соотношение между компонентами, обеспечивающее их равномерное распределение по объему.

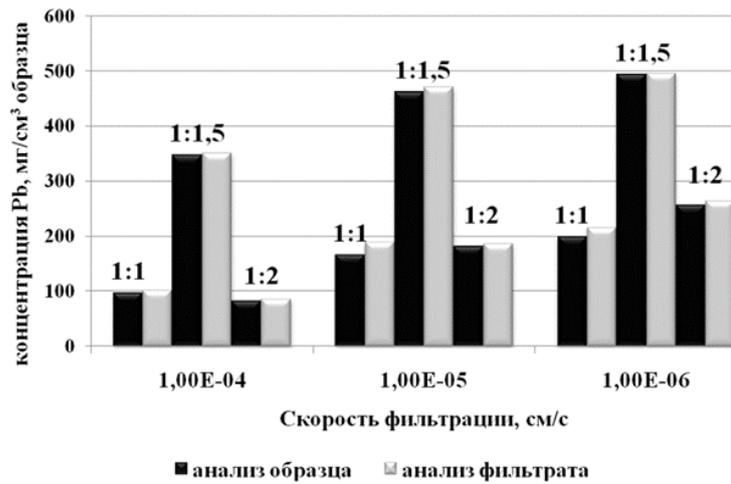


Рис.100. Количество свинца, сорбированного композитами на основе среднезернистого песка при различных скоростях фильтрации; цифры над диаграммами - соотношение смола/песок

Аналогичная картина наблюдается и для композитов, приготовленных на основе крупного песка (рис.101): максимум сорбции свинца приходится на соотношения смола:песок 1:1.5 и 1:2 – от 253 до 314 мг/см<sup>3</sup> образца, - со слабой тенденцией увеличения (примерно на 10 %) у более проницаемых образцов (с  $K_{\phi} \approx 1 \times 10^{-4}$  см/с). Последнее обстоятельство объясняется формированием крупных (до 1 см) изолированных агрегатов смолы, покрытых пленкой полимера, поэтому дальнейшее твердение смолы в центральной части агрегата происходит за счет диффузии водородных ионов через поверхностную пленку без участия ионов свинца.

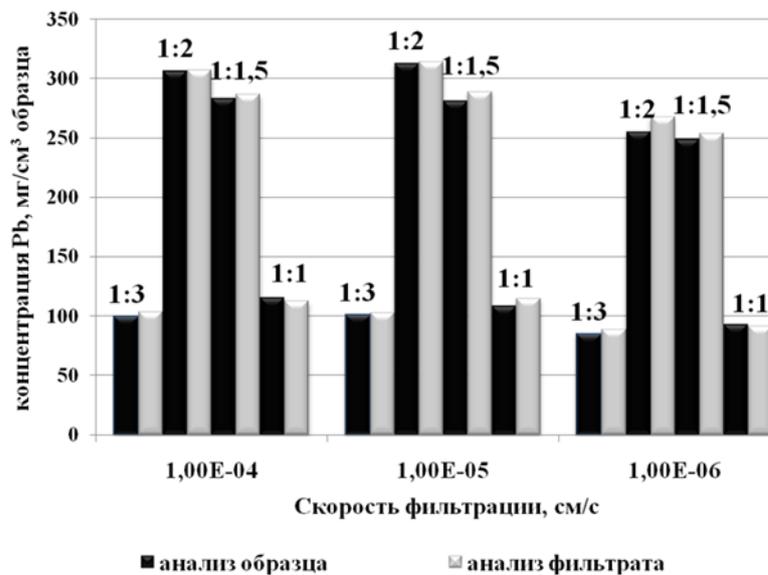


Рис.101. Количество свинца, сорбированного грунтовыми композитами на основе крупнозернистого песка при различных скоростях фильтрации; цифры над диаграммами - соотношение смола/песок

Таким образом, наилучшим материалом для создания сорбционного барьера по отношению к свинцу является грунтовый композит на основе среднезернистого песка с соотношением смола:песок 1:1,5. Именно такое соотношение компонентов способствует равномерной полимеризации смолы по всему объему песчаного композита, в результате чего образуются достаточно крупные стекловатые агрегаты (до 2 см в диаметре) песка, сцементированного полимеризованным аминопластом, что и подтверждается бинокулярными исследованиями. Причем, чем ниже скорость фильтрации, тем больше агрегаты, что обусловлено увеличением времени взаимодействия. Изменение содержания смолы в любую сторону ведет к снижению сорбционной емкости композитов.

Постадийная экстракция свинца, которой были подвергнуты образцы композитов после фильтрации растворов азотнокислого свинца, как и в экспериментах на чистой смоле, показала полную иммобилизацию металла. Следует отметить также, что обработка фильтров 1 н раствором хлорида аммония является эффективным способом удаления формальдегида из фильтрата. В этой связи, интерес представляет зависимость концентрации свинца в растворе, фильтровавшемся через грунтовый композит, приготовленный на основе среднезернистого песка с соотношением смола/песок 1:1,5 при  $K_f \approx 1 \times 10^{-6}$  см/с (рис.102). Как видно из представленных результатов, при объеме 200 см<sup>3</sup> указанный композит способен нейтрализовать до 5 л раствора нитрата свинца с концентрацией свинца 0,0992 н и рН 2. Однако самое важное обстоятельство заключается в отсутствии «хроматографического эффекта», обусловленного вторичной десорбцией поглощенного свинца на фоне постепенного увеличения кислотности фильтрата.

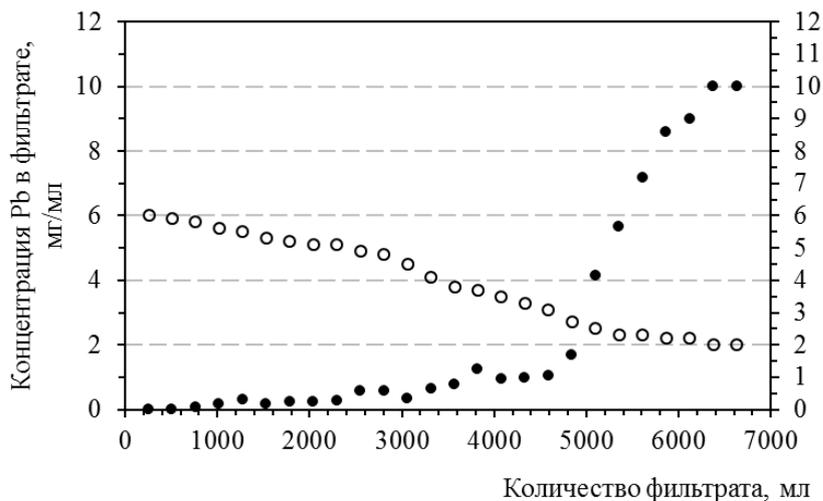


Рис.102. Изменение содержания свинца и рН в фильтрате при взаимодействии раствора нитрата свинца с грунтовым композитом на основе среднезернистого песка с соотношением смола:песок 1:1,5 при  $K_f \approx 1 \times 10^{-6}$  см/с. Закрашенные кружки – содержание  $Pb^{2+}$ , полые кружки – значение рН [235]

В целом, результаты анализа всех грунтовых композитов свидетельствует о том, что при уменьшении размера песчаных частиц в композитах количество смолы может быть уменьшено, при этом сорбционная емкость модифицированных грунтов имеет тенденцию к увеличению. Это можно объяснить тем, что коэффициент смачивания у среднезернистых песков больше, чем у крупно- и грубозернистых, соответственно фильтрация раствора свинца идет более равномерно по объему грунта.

*Сорбция свинца двухслойным барьером.* За счет дополнительной сорбции металла на монтмориллоните (высота слоя минерала в фильтрационной установке около 3 см, диаметр 8 см; высота композита - 13 см при диаметре 8 см.), количество сорбированного образцами свинца увеличилось на 30-40 мг/см<sup>3</sup> по сравнению с индивидуальными образцами композитов (не более 10 %), что обусловлено буферностью монтмориллонита при взаимодействии с кислым раствором и его сорбционной емкостью (табл.39). Соответственно, и вторичное загрязнение окружающей среды при длительной фильтрации (за счет десорбции свинца из монтмориллонита), невысоко.

Таблица 50

Сорбционная емкость двухслойного образца

Условия проведения эксперимента	Соотношение смола:песок	
	1:2	1:1
	размер частиц песка, мм	
	0,25-0,5	1-2
	концентрация Pb, мг/см <sup>3</sup>	
Песчано-аминопластовый композит, $K_{\phi} = 10^{-5}$ см/с		
Анализ фильтрата	186,24	150,07
Анализ твердой фазы	181,60	148,42
Двухслойный образец: композит + монтмориллонит, $K_{\phi} = 8 \cdot 10^{-4}$ см/с		
Анализ фильтрата	240,65	192,80
Анализ твердой фазы	228,08	188,13
Концентрация Pb в монтмориллоните, мг/см <sup>3</sup>	41,94	35,57

Таким образом, ввиду отсутствия вторичной десорбции, можно рекомендовать карбамидную смолу к использованию в природоохранных мероприятиях следующим образом [218]:

1) Для создания реакционных (иммобилизирующих, сорбирующих) грунтовых композитов в системах многослойной защиты;

- 2) Для создания малофильтрующих экранов с высокой сорбционной емкостью на основе глинистых грунтов, смешанных с карбамидной смолой;
- 3) Для аварийной локализации загрязненных проницаемых грунтов путем инъекции слабо катализированной карбамидной смолы, например, раствором хлорида аммония в концентрации, способной при неполном отверждении смолы увеличить ее вязкость до сохранения условия «невытекания».

### **6.6. Сопоставительная характеристика эффективности вяжущих**

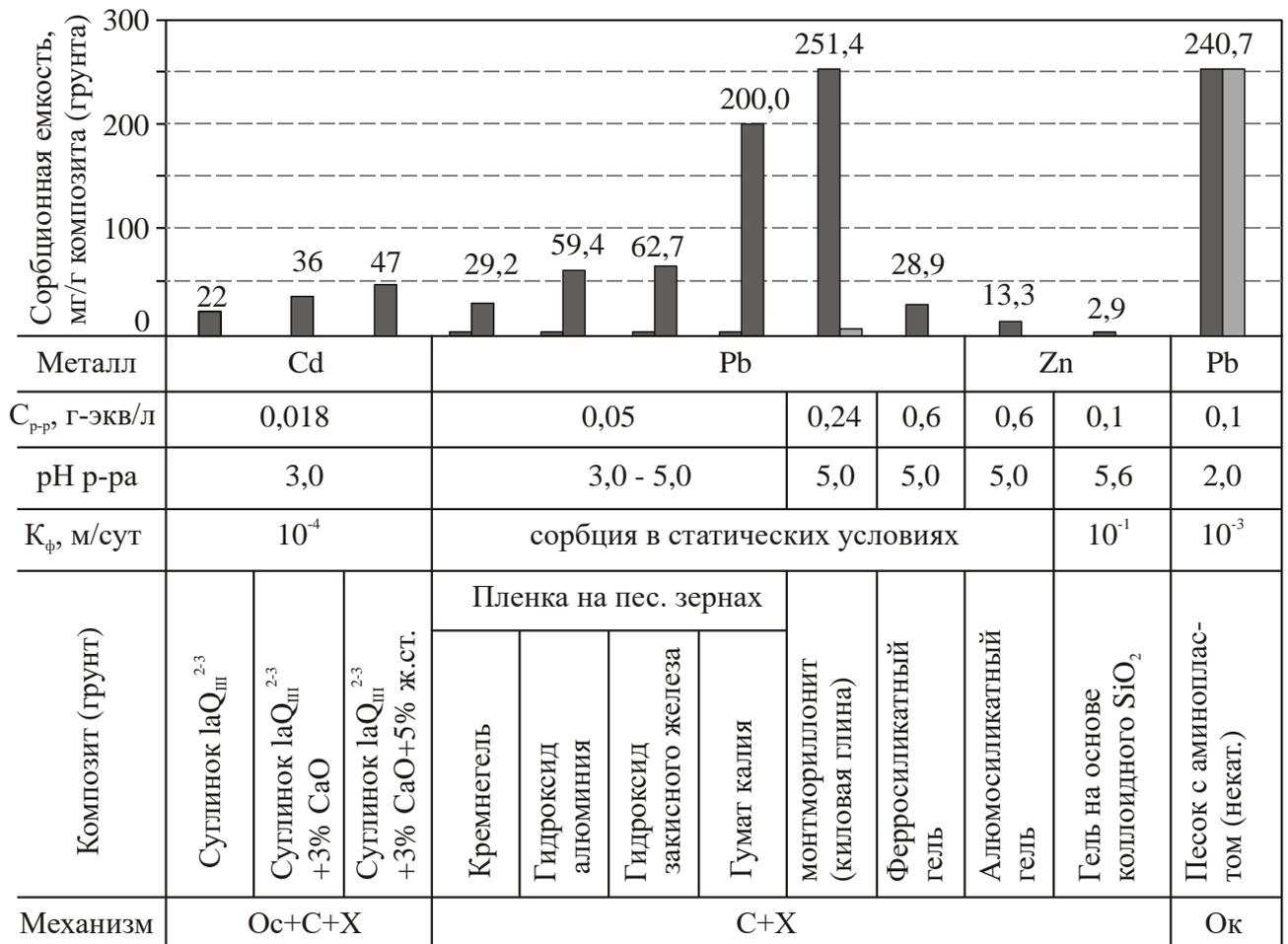
На рис.103 обобщены результаты исследований по сорбции кадмия, свинца и цинка грунтовыми композитами различного состава. Сопоставление эффективности различных композитов в качестве основного материала для создания искусственных поглощающих барьеров по отношению к тяжелым металлам позволяет сделать следующие выводы. Все виды исследованных вяжущих, даже в незначительных количествах, могут быть использованы для создания грунтовых композитных материалов с повышенной сорбционной емкостью. При этом могут быть задействованы все механизмы сорбции. Тем не менее, преимущества использования некатализированного аминопласта в качестве эффективного модификатора очевидны (рис.103).

Представленная диаграмма показывает, что из рассмотренных веществ наибольшей (более чем в 2-3 раза превышает сорбционную емкость у остальных веществ) сорбционной емкостью по отношению к свинцу обладают гумат калия, монтмориллонит и грунтовые композиты с добавлением карбамидной смолы - сорбционная емкость 200, 251,4 мг/см<sup>3</sup> и 240 мг/см<sup>3</sup> образца соответственно. Однако, сорбционно насыщенные композиты ведут себя неодинаково.

Постадийная экстракция сорбированного металла [493] показывает, что гумат калия обменно сорбирует не более 2 % свинца и около 7 % сорбции приходится на легко извлекаемые поверхностные комплексы. Весь остальной свинец (88 % от общего количества) образует весьма устойчивые поверхностные комплексы, которые удается разрушить, только применив реактив Тамма. Остаточная сорбция не превышает 3 % [220]. Вследствие этого, гумат калия является весьма эффективным сорбентом, однако это вещество весьма трудно получить в больших количествах, что делает его использование малоэффективным.

Монтмориллонит, в зависимости от концентрации свинца в контактирующем растворе, обменно сорбирует от 11 до 18 % металла; все остальное количество приходится на специфическую сорбцию (хемосорбцию), причем практически половина от этого количества

(31-39 %) обеспечивается слабосвязанными поверхностными комплексами (внешней сферы?), а оставшаяся часть (42-51 %) – прочно связанными комплексами, разрушаемыми при экстракции реактивом Тамма. Таким образом, при неограниченной фильтрации растворов, содержащих тяжелые металлы, теоретически возможна весьма существенная ре-экстракция токсикантов, особенно в условиях снижения pH фильтрата. Остаточная сорбция свинца на монтмориллоните не превышает 5-9 % от первоначально сорбированного металла [217].



■ сорбционная емкость, мг/г    ■ “остаточная” сорбционная емкость, мг/г

Рис.103. Эффективность различных модифицирующих добавок для повышения сорбционной емкости грунтовых композитов к тяжелым металлам (по отношению к кадмию, свинцу и цинку). Механизм сорбции: Ос - кислотно-основное осаждение; С – сорбция на минеральной поверхности; X – хемосорбция; Ок – окклюзия (вовлечение в структуру полимера)

Некатализированный аминопласт в этом смысле является наиболее эффективным материалом для создания грунтовых композитов с повышенной сорбционной способностью, необратимо сорбирующим свинец в процессе полимеризации, что было доказано экспериментами по экстракции металла различными, даже весьма «жесткими» реагентами

[218, 219, 235]. Это явление достаточно хорошо известно при проведении полимеризации в эмульсиях, когда образующиеся латексные частицы, представляющие собой ассоциацию индивидуальных мицелл, служат эффективными ловушками для радикалов, которые к тому же способны увеличивать скорость полимеризации [28].

Щелочные добавки – негашеная известь и жидкое стекло – также являются весьма эффективными модификаторами сорбционной емкости грунтов. Даже при небольших количествах – 3-5 % - они способны в 1,5-2 раза увеличить сорбционную емкость композита. Однако, при дальнейшей фильтрации растворов, содержащих кадмий, происходит вынос сорбированного металла из модифицированного грунта, поскольку устойчивость гидроксидов тяжелых металлов существенно зависит от кислотных условий. При pH фильтратов 2-3 остаточная сорбционная емкость композита не превышает 1-3 % от ранее сорбированного количества [37-39], что указывает на достаточно краткосрочный эффект их использования.

Силикатные гели, полученные разными способами, гидроксиды алюминия и закисного железа ведут себя схожим образом. Их сорбционная емкость существенно зависит от pH контактирующего раствора, и если при pH = 5 она вполне сопоставима с действием щелочных добавок, то при pH = 3 – не превышает 0,4-0,5 мг/г вещества. Тем не менее, образующиеся при сорбции устойчивые поверхностные комплексы удаляются только реактивом Тамма. Таким образом, указанные модификаторы могут быть весьма эффективны, если технологически возможно создать их высокую концентрацию в грунтовой массе.

### **6.7. Выводы к главе 6**

Экспериментально показано, что поглощательная способность грунтов по отношению к тяжелым металлам существенно зависит от их кислотной буферности. После снижения pH фильтрата ниже pH выпадения гидроокислов начинается десорбция ранее иммобилизованных катионов, сопровождающаяся «хроматографическим» эффектом – превышением концентрации сорбата над исходной в первые моменты десорбции. Наиболее важной с точки зрения оценки поглощательной способности глинистых грунтов является карбонатная кислотная буферность и, отчасти, ионнообменная.

На основе экспериментов по сорбции свинца и цинка на гелях кремнезема разного состава показано, что поглощательная способность последних зависит от степени полимеризации (нейтрализации) исходного золя кремнезема. Для повышения поглощательной способности дисперсных грунтов может использоваться любая из известных тампонажных инъекционных силикатных рецептур, видимо, за исключением тех, в которых используются

кислые золи. Предложена к использованию щавелево-ферросиликатная рецептура для повышения поглотительной способности дисперсных грунтов.

Установлено, что песчаные грунтовые композиты на основе некатализированной карбамидной смолы характеризуются необратимым поглощением свинца при фильтрации через них азотнокислого раствора с  $\text{pH} = 2$ , что обусловлено латексным эффектом при поликонденсации аминопласта. Как следствие, фильтрация раствора нитрата свинца не сопровождается повторным выносом металла из композита даже при снижении  $\text{pH}$  раствора до исходного значения, и поглощенный металл впоследствии не удаляется даже при самых жестких методах экстракции.

Отмечено, что неорганические соединения с высокой удельной поверхностью, такие как свежесажженные гидроокислы железа и алюминия, гуматы калия и т.д. также эффективны при модифицировании поглотительной способности дисперсных грунтов в случае, когда равномерно распределены по объему грунта. Последний эффект вполне достижим при использовании щелочной суспензии гуминовой кислоты или составов на основе соли железа, мочевины и уреазы (разработка DuPont). К сожалению, как и для большинства неорганических соединений с высоким сорбционным потенциалом, все количество изначально сорбированного металла удаляется при экстракции буферными растворами.

Экспериментально показано, что вяжущие, входящие в состав рабочих растворов для инъекционной обработки дисперсных грунтов, могут с успехом использоваться также для позитивного изменения и других видов поглотительной способности дисперсных грунтов, происходящих по механизму: осаждения, ионного обмена, хемосорбции. В этом случае получаемый эффект зависит от дозировки модификанта, а также плотности композита, что влияет на скорость фильтрации и, в конечном счете, на время взаимодействия модифицированного грунта с фильтрующимся раствором.

Таким образом, проведенные исследования позволяют утверждать, что:

**Наиболее эффективными модификаторами емкости поглощения дисперсных грунтовых композитов являются гидравлические вяжущие, неорганические полимеризационные вяжущие и водорастворимые органические олигомеры класса аминопластов, обладающие наименьшей токсичностью. Гидравлические вяжущие эффективно использовать как регуляторы кислотно-основной буферности грунтовых композитов, жидкое стекло и коллоидный кремнезем дополнительно эффективны для контроля за проницаемостью грунтовых композитов, а аминопласты позволяют избежать вторичного загрязнения окружающей среды за счет необратимой иммобилизации токсикантов.**

Это положение является 4-тым защищаемым положением диссертации.

## ЧАСТЬ 2. КОМПЛЕКСНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ВЯЖУЩИХ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ГРУНТОВ В ПРИРОДООХРАННЫХ ЦЕЛЯХ

Большинство исследователей сходятся во мнении, что все природные (стихийные) и искусственные геохимические барьеры можно разделить на два вида: нефiltrующие (гидродинамические) и поглощающие, которые, в свою очередь, могут делиться по механизму иммобилизации токсикантов [25, 137, 138, 159, 186]. Гидродинамические барьеры оценивают по гидравлической проницаемости [23, 421, 450, 481, 521], что является общепринятой практикой.



Рис.104. Защитные экраны, предлагаемые к использованию при эксплуатации полигонов складирования и захоронения отходов, содержащих тяжелые металлы (по [236], с сокращениями)

Критерием эффективности вторых, как правило, является поглотительная способность по отношению к определенному типу токсикантов. К настоящему времени предложено большое количество компонентов (природных компонентов, химических реагентов, отходов производства) для создания геохимических барьеров. На приведенной схеме (рис.104) обозначены лишь некоторые из них. Этот список может быть значительно расширен:

подробному анализу посвящен ряд работ [25, 84, 102, 103, 118, 135, 144, 148, 159, 167, 170, 173, 180, 224, 225, 239, 311, 388, 450, 454].

В этой связи, методы физико-химической мелиорации грунтов располагают существенными возможностями в управлении геохимической обстановкой в очагах локального загрязнения геологической среды [64], таких как свалки бытовых отходов, шламо- и хвостохранилища, пруды-накопители, отстойники, испарители, поля фильтрации, гидрозолоотвалы и др., что и было с успехом доказано В.И.Сергеевым с соавторами [117]. По существу, весь накопленный эмпирический опыт инъекционного закрепления грунтов может быть успешно использован для решения природоохранных задач, что собственно и подтверждается историей развития физико-химической мелиорации. Тем не менее, существенные изменения направленности модифицирования грунтов и грунтовых массивов при создании геохимических барьеров по сравнению с традиционными проблемами фундаментостроения [148], а также ряд перспективных идей по использованию новых инъекционных композиций требуют [408] детальной физико-химической характеристики всего спектра вяжущих материалов. То, что хорошо для повышения прочностных и деформационных показателей дисперсных грунтов, приведет к снижению эффекта изменения поглотительной их способности. Так, например, в предыдущей главе было показано, что чем меньше степень полимеризации жидкого стекла, тем лучше поглощает гель после его отверждения. Собственно этот принцип и был реализован в авторском свидетельстве Лапицкого С.А., Сергеева В.И. и Шимко Т.Г. [148]. Более того, для карбамидной смолы отсутствие отвердителя вообще имеет принципиальное значение.

С другой стороны, инъекционные композиции весьма существенно различаются по своим реологическим свойствам, что накладывает определенные технологические ограничения на их использование. И, наконец, немаловажное значение имеет токсичность отдельных компонентов рабочих растворов и продуктов их твердения. Таким образом, всесторонний анализ указанных проблем будет являться той теоретической основой, которая сможет существенно облегчить выбор конкретной инъекционной технологии при создании защитных барьеров в дисперсных грунтах необходимой спецификации.

При этом немаловажное значение играет тот факт, что инъекционные методы, позволяющие изменять свойства грунтов непосредственно в массиве, с одной стороны, можно рассматривать как меру оперативного изменения природоохранной ситуации, даже на участках экологического бедствия, а, с другой стороны, буросмесительные технологии, направленные на омоноличивание грунтов, в том числе и техногенного происхождения, являются просто идеальным инструментом для длительной иммобилизации токсикантов различного класса.

## ГЛАВА 7. ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВЯЖУЩИХ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К БАРЬЕРНЫМ ТЕХНОЛОГИЯМ

### 7.1. История вопроса

Практически все исследователи сходятся во мнении, что отправной точкой инъекционного закрепления грунтов следует считать технологические разработки французского инженера Шарля Бериньи, который в 1802 г. предложил гидравлическое нагнетание суспензии пуццоланового цемента [281, 426, 380, 381, 490]. Первоначально новая технология использовалась главным образом для «лечения» кирпичной (или бутовой) кладки различных частей сооружений ниже уровня грунтовых вод.

Портландцемент в качестве инъекционного материала впервые использовал M. Brunel в 1838 г. при строительстве первого тоннеля через р. Темзу [408], а в 1839 г. инженер Collin применил инъекционное уплотнение суспензией портландцемента трещин в бутовой кладке основания Grosbois Dam во Франции [446]. В 1856-1858 г. W.R. Kinipple применил инъекционную технологию в Англии. В 1876 г. T. Hawksley впервые использовал портландцемент для уплотнения трещиноватых пород. В период с 1880 по 1905 г.г. цементация активно используется для предотвращения водопритоков при пересечении угольными шахтами обводненных трещиноватых пород в Бельгии и Франции. В течение этого периода рядом инженеров: M. Reumaux, Portier, Saclier и A. François, - был сделан существенный вклад в развитие технологии инъекционного процесса. Внедрение в практику приводных насосов высокого давления и манометров в конце XIX века позволило успешно контролировать динамику инъекционного процесса [501]. Эти достижения в скором будущем были с успехом применены при строительстве тоннелей и подготовке оснований дамб и плотин [408]. Естественным усовершенствованием цементации явилось применение глинистых (в СССР способ глинизации разработал А.И. Гертнер в 1930-1931 г.г., а зарубежом – инженер А. Мауер в 1938 г.), а затем и специально подобранных цементно-глинистых растворов [125, 210].

Битум как инъекционный материал имеет чрезвычайно долгую историю: от античности и средних веков до настоящего времени. Одно из наиболее древних упоминаний об инъекции битума принадлежит Иосифу Флавию и относится к строительству Вавилонской башни. В конце 19-ого столетия битум с успехом использовался для восстановительных работ на дамбах и устранения водопритоков в тоннелях в Швейцарии и Франции. Есть упоминания, что в Голландии, Бельгии, Франции и Германии в начале 20-ого века битум в виде расплава

инъекцировался между крепью и горной породой в глубоких шахтах. Несколько позднее битумизация была осуществлена в Северной Америке – при сооружении дамбы Lower Baker в окрестностях Сиэтла [442]. Именно в это время были получены первые патенты на инъекционное оборудование, позволяющее нагнетать расплавы при поддержании постоянного прогрева скважины [346, 349], хотя сам метод горячей битумизации был запатентован несколько позже [347, 348]. В Советском Союзе горячая битумизация начала использоваться на постоянной основе в 50-60-е годы XX столетия преимущественно в шахтном строительстве. Основные принципы и методологические особенности инъекционного использования расплавов битума были разработаны Шрейбером Б.П. [305-307].

Химическое закрепление – относительно молодой метод, его новая эра наступила в начале 1950-х годов: только в этом десятилетии появились материалы и технологии, получившие широкое распространение в геотехнике.

Впервые химическое закрепление применено немецким инженером И.Езерским, который в 1886 г. получил патент на инъектирование концентрированного силиката натрия в скважину и коагулянта (растворы солей щелочно-земельных элементов) – в рядом расположенную скважину (патент D.R.P. 39732, 1886). В 1909 г. E.Lemaire A.Dumont запатентовали процесс, названный «single-shot», который заключался в инъектировании в скважину смеси силиката натрия и сульфата алюминия. Почти сразу – в 1911 г. - бельгийский инженер A.François обнаружил, что предварительная обработка массива тонко трещиноватых песчаников разбавленным жидким стеклом с добавлением сульфата алюминия существенно облегчает последующую инъекцию цементной суспензии, из чего заключил, что силикат натрия действует как смазка, облегчая проникновение цемента в более мелкие поры [370, 408, 490].

В 1925 г. в Германии Н.Й.Йоостен использовал двухрастворную силикатизацию с хлоридом кальция в качестве коагулянта [405]. Эта технология, названная по имени первооткрывателя (процесс Йостена), с модификациями или в чистом виде, используется вплоть до настоящего времени, хотя и в ограниченном числе случаев. Фактически с момента первого использования в конце 19-ого века и до начала 1950-х силикат натрия был синонимом химического закрепления. Более того, все случаи использования химического закрепления в этот период были связаны с жидким стеклом [408].

Другие силикатные рецептуры были разработаны вскоре после оригинальной разработки Йостена. Несмотря на то, что идея об однорастворной силикатизации была высказана еще в 1909 г., технологически она была осуществлена только в начале 30-х годов при строительстве плотины Bou-Nanifia в Алжире. Инженер G.D.Rodio использовал гелеобразующий раствор на

основе жидкого стекла и известкового молочка; общее руководство работами осуществлял К.Терцаги, еще на первом Международном конгрессе по механике грунтов в 1921 г. высказывавший сомнения по поводу перспектив инъекционного использования жидкого стекла [408]. Проект начался в 1933 г., и именно в рамках указанного проекта швейцарский инженер E.Ischu внедрил в практику метод манжетных колон (tube-à-manchette – ТАМ) [426].

В дальнейшем, в качестве коагулянтов жидкого стекла были успешно использованы в натуральных условиях алюминат натрия, соляная кислота, соли аммония, сульфат меди и другие минеральные вещества. В развитие этого же метода А.Гуттман (1938) запатентовал технологию, включающую предварительное смешение жидкого стекла с бикарбонатом натрия [389], что способствовало снижению вязкости рабочего раствора. Этот способ обработки песков получил особенно широкое распространение в Великобритании и Германии [408, 426] под названием «процесс Гуттмана». В 1946 г. К.Н.Andresen патентует метод газовой силикатизации (U.S.P. 2,402,588 – June 25, 1946, [314]). Справедливости ради следует отметить, что первые попытки использования углекислого газа для отверждения жидкого стекла были предприняты еще И.Езерским в 1886 г. [490].

Трудности проходки шахт в неустойчивых водонасыщенных песчаных грунтах, возведения плотин и других сооружений, и, главное, невозможность использования немецких патентов явились толчком для собственных разработок в СССР. Лабораторно-экспериментальные исследования, начатые в 1929 г. в институте Водгео под руководством Б.А.Ржаницина, позволили к началу 1931 г. установить основные растворы, вызывающие быстрое укрепление грунтов, а к концу 1933 г. передать метод двухрастворной силикатизации для широкого производственного применения, первоначально в метростроении [210]. Однорастворная силикатизация в СССР была предложена в 1939 г. В.Е.Соколовичем в связи с проблемой закрепления слабофильтрующих прослоев и линз доломитовой муки в скальном основании одной из плотин. Сущность способа состояла в замедленном гелеобразовании силиката натрия при введении в него насыщенного раствора бикарбоната натрия [281]. В последующем, большой вклад в развитие метода силикатизации в нашей стране внесли: Б.А.Ржаницын, В.Е.Соколович, В.В.Аскалонов, Т.Б.Вайсфельд, М.Н.Ибрагимов, С.Д.Воронкевич, Л.А.Евдокимова, Н.А.Ларионова, Е.Н.Огородникова, В.И.Сергеев, Т.Н.Шимко и другие [214, 281]. Результатом многочисленных исследований явилась разработка оригинальных рецептур, таких как силикатно-фосфорнокислая, силикатно-алюмосернокислая, щавелево-алюмосиликатная, кремнефтористоводородная, акрил-силикатная. Некоторое представление об основных результатах исследований, проводившихся в НИИОСП им.Н.И.Герсеева, можно получить при рассмотрении схемы,

приведенной в монографии Б.А.Ржаницына (рис.99). В 1946 г. В.В.Аскалоновым был разработан способ однорастворной силикатизации лессов [15, 281].

В 1937-1938 г.г. были разработаны основные принципы использования битумных эмульсий для закрепления песчаных грунтов: J. Mc Kay (U.S.P. 2,071,785 – Feb. 23, 1937) [434]; J. Van Hulst (U.S.P. 2,075, 244 – March 30, 1937) [502]; В.В.Аскалонов (1938-1939 г.г.) [16].

Новая эра химического закрепления наступила в середине XX столетия, что, безусловно, связано с бурным развитием химии полимеров. После успешных полевых испытаний V.F.V. de Mello, E.A.Hauser и T.W.Lambe в 1953 г. запатентовали инъекционный раствор на основе акриламида (U.S.P. 2,651,619 – Sept. 8, 1953) [490]. Вскоре после этого – в 1958 г. - American Cyanamid Company (ACC) был запатентован и выпущен коммерческий продукт *AM-9*, представляющий собой смесь органических мономеров, способных полимеризоваться в массиве грунта с любым заданным временем гелеобразования [408, 426]. В конце 1960-х годов полиакриламидный инъекционный раствор *Nitto SS* (Takenaka) был выпущен в Японии. Во Франции аналогичные продукты появились в начале 1970-х: *Rocagil AL* (Rhone-Poulenc In.) – является смесью акрилового мономера и водной суспензии акриламидной смолы, а *Rocagil BT* – преимущественно метиловый акриламид [408].

В 1957 г. фирма Soletanche (Франция) разработала ряд силикатных рецептур на основе использования в качестве отвердителей алифатических эфиров: этилацетата, метилацетата и пропилформиата [340]. Почти сразу же были запатентованы новые силикатные рецептуры с отвердителями: глиоксалем и альдегидами [490]; кислыми хлоридами [466]; формамидом [452].

Приблизительно в это же время, в Англии, Швеции и СССР появился пристальный интерес исследователей к лигносульфонатам – растворам лигносульфоновой кислоты, катализированным солями хрома [426]. А уже в начале 1960-х был выпущен один из первых коммерческих продуктов - *Terra Firma* (Intrusion Preprakt, США). Позднее в проблемной лаборатории МГУ в качестве катализатора лигносульфоната успешно применена красная кровяная соль в комбинации с перекисью водорода [281].

Первые исследования по поликонденсации фенола с формальдегидом начались еще в конце XIX столетия, однако только в 1909 г. Baskeland впервые запатентовал промышленный способ получения фенопластовой смолы. До Второй мировой войны фенопласты рассматривались только применительно к нефтяной геологии или как замена асфальту при поверхностной обработке грунтов [439]. Еще в 1955 г. Marcus T.A., рассматривая различные синтетические смолы в качестве инъекционных материалов, отметил, что фенопласты не могут полимеризоваться при низкой температуре и низких давлениях [430]. И только в 60-е годы XX века, после первого патента, полученного С.Сaron (1959), и внедрения

соответствующих технологических разработок, фенопласты начали широко использовать в фундаментостроении или строительстве подземных сооружений, сначала в Европе, а затем и в США [339]. Это привело к созданию нескольких коммерческих продуктов, получивших широкое распространение. *Rocagil 3555* (Франция) состоит из частично сульфонированного танина (природный полифенол), который реагирует с формальдегидом в щелочных условиях. Начальная вязкость 5-10 сП. *Geoseal* (Borden, Inc, Великобритания, 1968 г.) состоит из растительного танина; формальдегида или параформальдегида; карбоната, метабората или перобората натрия; водорастворимых неорганических солей натрия, кальция, магния или алюминия; гидроксиэтила целлюлозы (сшивающий агент); бентонита; начальная вязкость 2-10 сП. Состав *Terranier* (Rayonier, Inc, США) – разработан в 1963 г. - можно группировать как с полифенолами, так и с лигносульфонатами, поскольку он состоит из полифенола и содержит бихромат-соль. Однако, этот продукт в настоящее время выведен с рынка [408].

В течение последующих нескольких лет в практику были успешно внедрены смолы на мочевино-формальдегидной основе, дающие высокую прочность. По существу, идея использования аминопластовой смолы для обработки грунтов родилась вследствие ее широкого использования в промышленности для пропитки различных материалов [490]. Так же, как и в случае фенопластов, карбамидные смолы изначально были предложены для обработки нефтяных скважин [422]. В указанном патенте для снижения водопитока в продуктивные пласты предлагается использование смол на основе тиомочевины и формальдегида и/или фурфурола и тиомочевины. Твердение указанных смол происходит при добавлении соляной кислоты.

Применительно к инъекционному закреплению грунтов, наибольшее распространение получили следующие составы. *Rocagil* (Rhone Poulenc, Франция) – модифицированный аминопласт специально для использования в угольных шахтах. *Herculox* (Halliburton Company, США) – выпущен приблизительно в 1956 г. - используется в США в течение нескольких десятилетий и является, по-видимому, низкомолекулярным предполимером. *Diarock* (Nitto Chemical Ind., Япония), имевший широкий мировой спрос в течение приблизительно десятилетия, был выпущен в середине 60-х, является карбамидной смолой. *Cyanaloc 62* (American Cyanamid Company, США) является предполимером и выпускался как концентрированная жидкость, которая разбавлялась водой при использовании [408]. В Советском Союзе закреплению мелкозернистых песков карбамидной смолой, в которую перед нагнетанием в грунт добавляется соляная кислота, применяется с 1959 г. [212].

Приблизительно в 1960 г. фирма Diamond Alkali Company (США) выпустила инъекционный раствор на основе силиката натрия - *SYROC*, который характеризовался низкой

вязкостью и управляемым временем гелеобразования и обеспечивал высокую прочность заинъецированных пород [408, 426].

В США до 1978 г. рынок был насыщен АМ-9 и SYROC, с преобладанием последнего. Однако, приблизительно с начала 1970-х годов, начали быстро развиваться проблемы, связанные с загрязнением окружающей среды, поскольку акриламид относится к нейротоксичным материалам. В Японии акриламидная группа рецептур была запрещена в 1974 г. после нескольких случаев отравления рабочих, и несколько месяцев спустя этот запрет распространился на все виды химического закрепления, за исключением силикатных систем, которые не содержат токсичных добавок. В 1987 г. инъекционный раствор АМ-9 был полностью удален с рынка США, а в 1991 г. последовал запрет на использование акриламида со стороны EPA (US Environmental Protection Agency). Дальнейшие исследования позволили разработать менее опасные и токсичные материалы этой группы. В середине 1979 г. стал коммерчески доступен *Terragel 55-31*, который представляет собой концентрированный раствор метилакриламида. В дальнейшем были разработаны *AV-110 Flexigel* и *AV-120 Durige*, описанные производителями как водные растворы акриловых смол и твердеющие при добавлении персульфата натрия, *Injectite 80* - акриламидный полимер (относительно нетоксичный). Наконец, был разработан АС-400 - относительно нетоксичная смесь акрилатов, как генеральная замена АМ-9 [408]. После продолжительных исследований, в 2002 г. EPA также сняла запрет на использование акриламидных инъекционных растворов [376].

В 1967 г. в Японии был разработан инъекционный материал на основе полиуретановой смолы, получивший название ТАССС (Takenaka Komuten Company). Несколько позднее – начиная с 1980 г. – полиуретановые инъекционные составы были выпущены в США: CR-260 (3M Company) и Multi-Grout 202 (Avanti International). Впоследствии в Европе было разработано несколько десятков инъекционных материалов на основе полиуретана, подробно описанных в докладе Naudts A. на 3-ей Международной конференции по закреплению и инъекционной обработке грунтов в 2003 г. [441].

Приблизительно с конца 60-х годов XX столетия начинается целенаправленный поиск вяжущих, после обработки которыми массивы грунтов способны уменьшить подвижность неорганических токсикантов из мест радиоактивных загрязнений или складирования промышленных отходов. Одной из пионерных работ в этом направлении являются исследования R. Overstreet по обработке грунтов и почв 1-10 % водными растворами органохлорсиланов, алкилполисиланов и алкоксиланов [449]. В последующие 30 лет для иммобилизации вредных неорганических соединений были предложены практически все известные вяжущие. Р.А. Spooner с соавторами выпустил в 1984 г. монографию, в которой подробно рассмотрена устойчивость различных вяжущих по отношению к воздействию

различных агрессивных сред, которые возникают в местах хранения промышленных и бытовых отходов [481]. Наконец, на 2-ой Международной конференции ASCE по вопросам закрепления грунтов и геотехнике, проходившей в 1992 г. в Новом Орлеане, впервые обсуждались вопросы инъекционной обработки грунтов применительно к природоохранным мероприятиям. S.A.Jefferis сделал доклад о механизме взаимодействия основных поллютантов с различными инъекционными материалами. Им же разработаны основные методические положения лабораторных и полевых экспериментов по изучению указанных взаимодействий [402].

С.Д.Воронкевич активно продвигал идеи просто колоссального потенциала методов технической мелиорации вообще и инъекционных технологий в частности в вопросах реализации природоохранных мероприятий. В частности, он указывал, что средства физико-химической мелиорации весьма эффективны при иммобилизации вредных веществ и контроле за миграцией техногенных потоков [63, 65, 79].

Приблизительно в это же время в лаборатории охраны геологической среды в МГУ им.М.В.Ломоносова под руководством В.И.Сергеева начали проводиться широкомасштабные эксперименты по оценке эффективности искусственных сорбционных барьеров на основе грунтов, обработанных модифицированным – по сравнению с традиционной рецептурой - щавелево-алюмосиликатным раствором [147]. В этих работах приняли активное участие Лапицкий С.А., Шимко Т.Г., Кулешова М.Л., Малашенко З.П., Петрова Е.П. и другие [36, 147, 148]. В результате была разработана оригинальная методика оценки эффективности работы природных и искусственных экранов как геохимических барьеров, базирующаяся на экспериментальных данных, характеризующих процесс массопереноса потенциальных загрязнителей [244, 245, 272].

Большой научный и практический интерес, с нашей точки зрения, представляют также исследования Н.Г.Максимовича, позволившие разработать защитный геохимический барьер, отличающийся полным иммобилизующим эффектом по отношению к тяжелым металлам на основе смеси сульфида железа и торфа [158, 159].

В последние десятилетия поиск исследователей был направлен как на улучшение и модифицирование уже известных реакционных систем, так и на поиск принципиально новых инъекционных растворов. В 1995 г. в США состоялось рабочее совещание всемирно известных фирм, занимающихся химическим укреплением, спонсированное DuPont Corporation и федеральным правительством. На совещании были доложены результаты полевых и лабораторных испытаний принципиально новых инъекционных материалов, как то: коллоидный кремнезем, полисилоксановая смола и так называемый «Montan Wax» [408].

*Коллоидный кремнезем* получают из насыщенного раствора кремневой кислоты формированием Si-O-Si (силоксановых) связей. Рост молекул по указанному механизму приводит к образованию частичек, размер которых можно технологически контролировать в пределах 20-100 нм. Такие частички содержат большое количество поверхностных Si-OH групп, часть которых ионизирована. Гелеобразование наступает, когда частички сближаются и слипаются друг с другом за счет формирования внешних силоксановых связей. Для предотвращения гелеобразования при хранении суспензии повышают pH до 8-10. В щелочных условиях контр-ионы двойного слоя, обычно это  $Na^+$  или  $NH_4^+$ , обуславливают отталкивание коллоидных частиц. Для начала гелеобразования необходимо понизить pH, увеличить ионную силу раствора или ввести многовалентные катионы. Время гелеобразования при этом может варьировать от нескольких минут до нескольких часов [437, 438]. *Silicsol* – коммерческий продукт, выпущенный в Европе в последнее десятилетие. Он описан как жидкость активированного кремния с гидроксидом кальция в качестве реагента. В отличие от жидкого стекла, этот продукт описан как истинный раствор. Вязкость и проницаемость похожа на силикат натрия, но принцип гелеобразования другой, благодаря чему конечный продукт более прочный и более устойчив при ползучести. В США испытывались составы *Nyacol 1440* и *Nyacol DP 5110* (PQ Corporation) [408].

*Полисилоксан* описан в литературе как инертный цепочечный полимер на основе кремнезема (процесс производства вулканизированных силиконовых полимеров был запатентован в 1958 г.). Гелеобразование протекает путем сшивания линейных полимеров в трехмерную матрицу (перекрестное соединение катализируется при добавлении платины) и контролируется системой катализатор-ингибитор. Цена закрепленного кубометра в 4 раза выше, чем при использовании силиката натрия [408]. В США испытывался инъекционный материал *PCX-10* (Dow Corning), имеющий пятикомпонентный состав: дивинилполидиметилсилоксановый полимер, дигидридополидиметилсилоксановый полимер, циклический поливинилметилсилсан – сшивающий агент, катализатор в количестве 1,62-1,66 % от массы смолы – обычно катализатор Спайера, ингибитор (состав неизвестен). Вязкость рабочего раствора составила 10 сп [437, 438].

*Montan Wax* представляет собой высокоплавкий материал, экстрагированный из угля или горючих сланцев, производимый в Германии, следующего состава: 70 % - чистый воск, 20 % - смолоподобные вещества, 10 % - эфиры сложных кислот и спиртов, содержащие углеродные цепочки с 24-28 атомами углерода. Из *Montan Wax* готовят эмульсию состава: 20 % воска, 78 % воды и 2 % эмульгатора. Для нарушения эмульсии перед инъекцией добавляют 2-5 % Na- или Ca-бентонита. Смесь очень вязкая из-за добавок бентонита, а время схватывания трудно контролируется и изменяется от получаса до нескольких часов [437, 438, 521].

*Раствор железа.* Этот инъекционный состав, разработанный фирмой Du Pont, состоит из 6 %-го раствора соли железа, забуференного до рН 3 лимонной кислотой, в который добавлены мочевины и уреазы. Вязкость рабочего раствора составляет 1 сп. Под действием фермента (уреазы) мочевины разлагаются с выделением аммиака. В результате происходит повышение рН раствора, и железо выпадает в форме гидроксидов или оксигидроксидов. Время гелеобразования колеблется от 5 минут до 5 часов и зависит от начального рН и количества уреазы [521].

Изложенный материал достаточно убедительно показывает, что инъекционные технологии физико-химической мелиорации грунтов являются надежной базой для создания геохимических барьеров. С одной стороны, существующий спектр вяжущих позволяет решать весьма широкий круг природоохранных задач, однако, с другой – требуется детальная систематизация возможностей их использования. Такая систематизация может быть выполнена в виде отдельной классификации применительно к барьерным технологиям. Это прежде всего обусловлено тем, что существующие материалы очень сильно различаются по практической значимости. Так, R.Karol [408] отмечал, что 90 % всех случаев инъекционного закрепления грунтов в мировой практике связаны с использованием цементных и цементно-глинистых суспензий и растворов жидкого стекла. В этом смысле особняком выделяется Япония, в которой после акриламидного отравления в 1974 г. использование всех остальных вяжущих, кроме цементно-глинистых суспензий и растворов жидкого стекла, вообще запрещено. Кроме отмеченных, достаточно широко применялись аминопласты и фенопласты, а также битумные эмульсии, акрилаты и, до некоторой степени, лигносульфонаты. Нетрудно заметить, что все перечисленные вяжущие являются водорастворимыми и позволяют использовать маловязкие растворы. Тем не менее, именно в последнее время появилась необходимость в разработке новых инъекционных составов, таких как коллоидный кремнезем, полисилоксановая смола и т.д.

Развитие геотехники вообще и новых инъекционных технологий, таких как jet-grouting, «стена-в-грунте», открывает широкие возможности использования вязких полимеров на неводных растворителях для создания гидравлических (малопроницаемых) барьеров и экранов. Более того, внедрение в практику сухого буросмешения заставляет взглянуть совершенно по-новому на использование такого традиционного вяжущего как портландцемент.

Необходимо отметить также, что немаловажную роль при выборе того или иного вяжущего играет токсичность используемого материала. В этом случае, с нашей точки зрения, совершенно недостаточно анализа конечных продуктов твердения вяжущих [481]. Совершенно необходим отдельный анализ всех компонентов рабочих инъекционных

растворов, поскольку именно они будут определять степень токсичности получаемых грунтовых композитов или массивов техногенно-преобразованных грунтов, предполагаемых к использованию в качестве геохимических барьеров.

Таким образом, решение указанных вопросов позволит систематизировать громадный практический опыт инъекционной обработки грунтов применительно к созданию геохимических барьеров.

## 7.2. Проникающая способность инъекционных растворов

Технология введения вяжущего (вид инъекции) играет одну из основных ролей при целенаправленном модифицировании грунтов. Разработанные к настоящему времени методы глубинной обработки грунтовых массивов (рис.105) включают несколько технологий, успешно используемых в инженерной практике на протяжении нескольких десятилетий [64, 125, 331, 413, 417, 520]: инъекция с однородной пропиткой, разрывная инъекция, уплотнительная инъекция и компенсационная инъекция. В данном случае устаревшие технологические приемы, например, такие как гравитационная инъекция [331], использованная Ш.Береньи в 1802 г. [426], нами не рассматриваются.

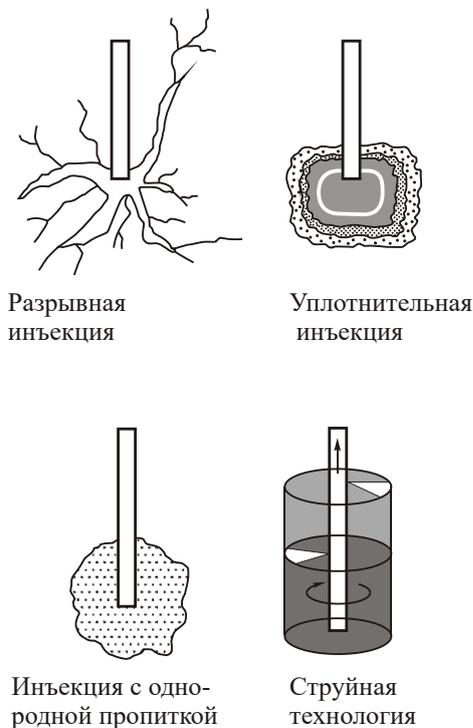


Рис.105. Основные типы инъекционных технологий (по [64])

*Инъекция с однородной пропиткой грунта* (permeation grouting) – осуществляется растворами с небольшой вязкостью под невысокими давлениями без нарушения структуры и природного сложения грунта. Технологически возможно использовать три способа подачи раствора: через торцевую часть иньектора с постепенным ее подъемом (интервал инъекции расположен ниже торца иньектора); по методу манжетных колонн (иньекция производится в любом порядке); одновременно с бурением через торцевую часть рабочего инструмента (заиньекцированный интервал расположен выше торца иньектора) [331, 343, 417].

*Уплотнительная инъекция* (compaction grouting) – осуществляется путем нагнетания густых суспензионных растворов или быстро твердеющих рецептур на основе синтетических полимеров со смещением грунта в стороны от точки инъекции и соответствующим уплотнением окружающего объема.

Наиболее часто уплотнительная инъекция осуществляется цементной суспензией, которая, в зависимости от грунтовых условий, может также содержать в составе: мелкий гравий, песок, пыль, золы уноса, добавки глин, различные добавки (пластификаторы, ускорители и т.д.). Однако, если конечной целью инъекции является лишь увеличение плотности грунта, то рабочий раствор может и не содержать цемента.

Давление инъекции может достигать 1000 psi (~70 атм.), хотя большинство работ в практике сделано при давлениях от 400 psi (~25 атм) до 600 psi (~40 атм). Диаметр инъекционных труб и растворопроводов должен быть не менее 2 дюймов, а расход – от 1 до 4 куб. футов (от 28 до 93 литров) в минуту [331, 408].

*Разрывная инъекция* (soil fracture grouting) – нагнетание относительно густых суспензионных растворов под высоким давлением и с высокой скоростью, что приводит к разрыву сплошности грунта и последующему распространению раствора по полостям гидроразрывов без значимого изменения природной структуры грунтового массива. При этом виде инъекции либо расширяются уже существующие трещины, или же образуются новые. И первый эффект и второй обычно сопровождается увеличением расхода рабочего раствора и падением давления инъекции, что традиционно является доказательством гидроразрыва. Если в массиве грунта горизонтальные напряжения не изменены влиянием тектоники, плоскости разрыва будут ориентированы вертикально [331, 357, 408].

*Компенсационная инъекция* (compensation grouting) – нагнетание жидкого или полужидкого раствора в грунт, вызывающее локальное увеличение объема массива грунта в точке инъекции. Выполняется либо для изменения уровня поверхности земли в местах расположения горных выработок или ликвидации крена сооружений, либо для предотвращения направленного набухания грунта. Может выполняться как по технологии уплотнительной инъекции, так и по технологии разрывной инъекции [331].

Беглый анализ существующих методов инъекции позволяет уверенно выделить инъекцию пропиткой, которая позволяет достигнуть максимальной однородности обработки грунтового массива и оставляет возможность контроля за качеством инъекции.

Для успешной реализации инъекционной обработки грунтов, особенно в форме пропитки, существенное значение имеет оценка инжецируемости (растворопроводимости) грунтов по отношению к различным видам растворов. Этот вопрос постоянно поднимается различными авторами, по крайней мере, в течение последних 60-70-ти лет, чему способствуют постоянные разработки в области химических и инженерных технологий.

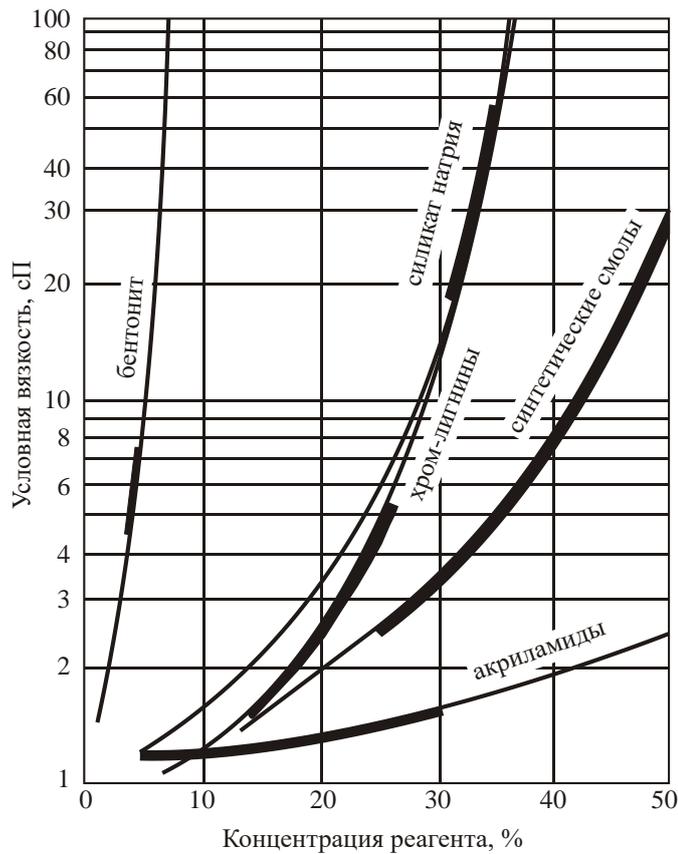


Рис.106. Вязкость некоторых инъекционных растворов. Толстые линии соответствуют рабочему диапазону концентраций. Для силиката натрия показан рабочий диапазон для процесса двухрастворной силикатизации (по [408])

С одной стороны, проникающая способность инъекционных растворов, главным образом, является функцией их относительной вязкости, которая, в свою очередь, зависит от концентрации вяжущего материала [214, 281, 408]. Для примера, на рис.106 показана условная вязкость четырех типов инъекционных растворов. И если для силиката натрия и синтетических смол, включая хром-лигнин, использование растворов с концентрацией больше 25 % возможно только для хорошо проницаемых грунтов, то акриламиды с увеличением концентрации практически не увеличивают вязкость. Бентониты в этом смысле

можно рассматривать как универсальные загустители рабочих растворов: даже относительно небольшое изменение концентрации очень сильно влияет на вязкость рабочего раствора. Именно на этом эффекте основано управление вязкостью рабочих растворов Montan Wax.

Большинство специалистов сходятся во мнении, что наиболее универсальными характеристиками грунтов, позволяющими оценить сравнительную проницаемость различных растворов в диапазоне их рабочих концентраций, являются: для дисперсных грунтов - гранулометрический состав и коэффициент фильтрации, а для скальных трещиноватых грунтов - ширина раскрытия трещин и удельное водопоглощение [214, 281, 408, 425], что в числовом выражении позволило перейти к конкретным критериям, например, Кинга-Буша, Миттчела, Адамовича [125, 281].

В этой связи предложено достаточное количество схем, основанных преимущественно на эмпирическом опыте применения инъекционных растворов в разных странах, на которых возможность использования инъекционных растворов разного состава сопоставляется или с гранулометрическим составом грунтов, или же с их проницаемостью, выраженной значением коэффициента фильтрации. Они могут различаться в некоторых деталях, однако основные выводы авторов остаются неизменными. Приведем те из них, которые получили наиболее значительный общественно-научный резонанс или имели большое значение в мировой практике (рис.107-112).

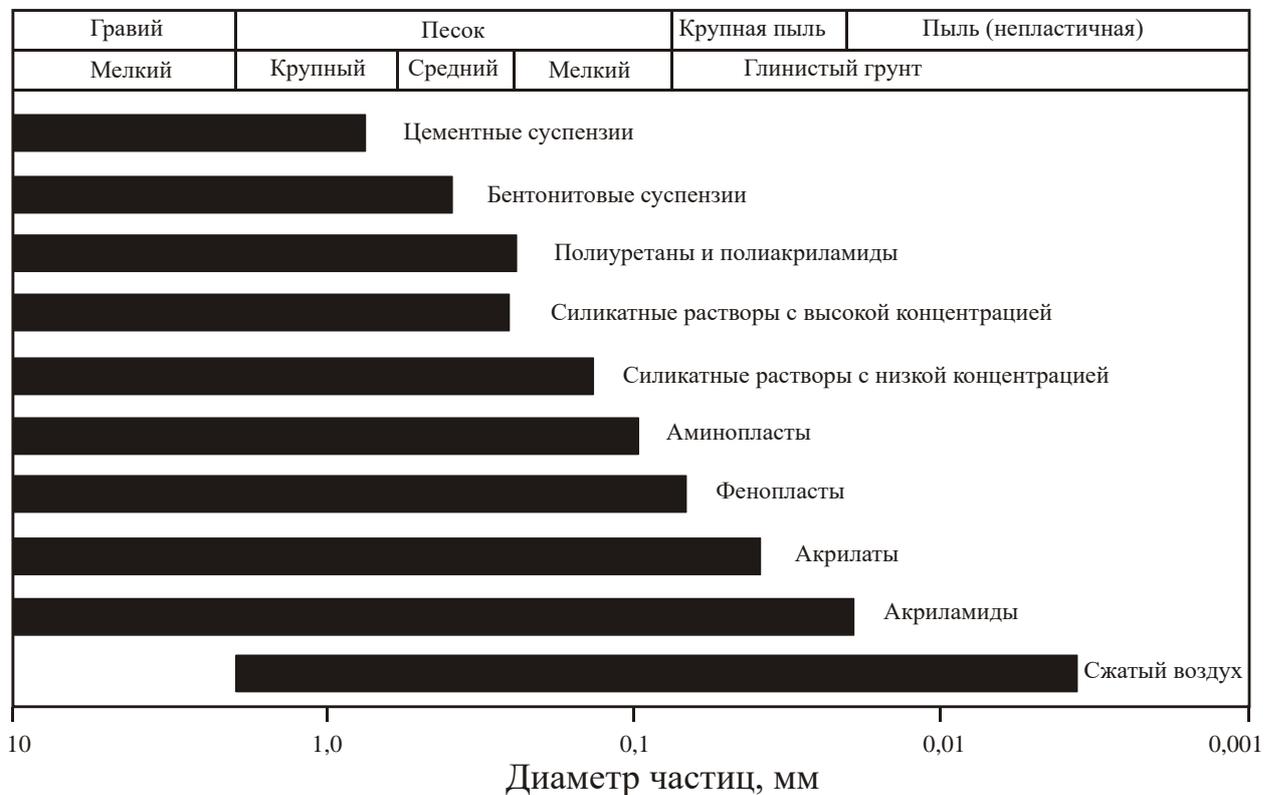


Рис.107. Проницаемость различных инъекционных растворов (по [408])

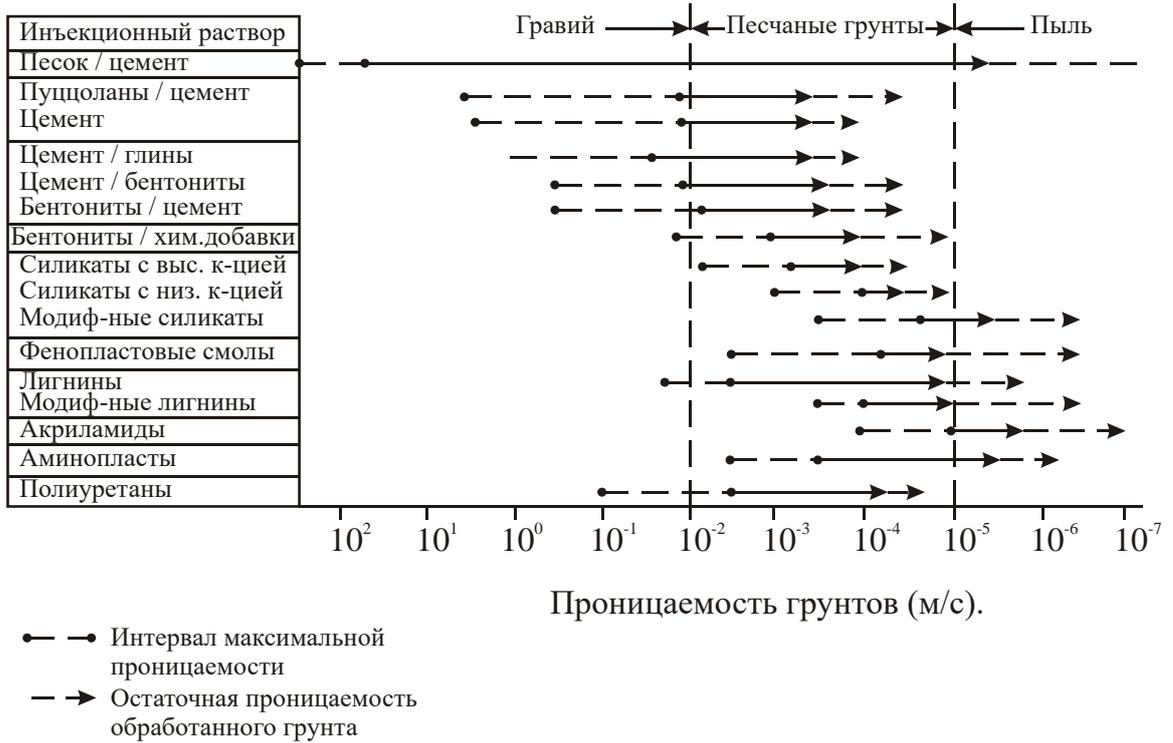


Рис.108. Интервалы инъецируемости грунтов (по [425])

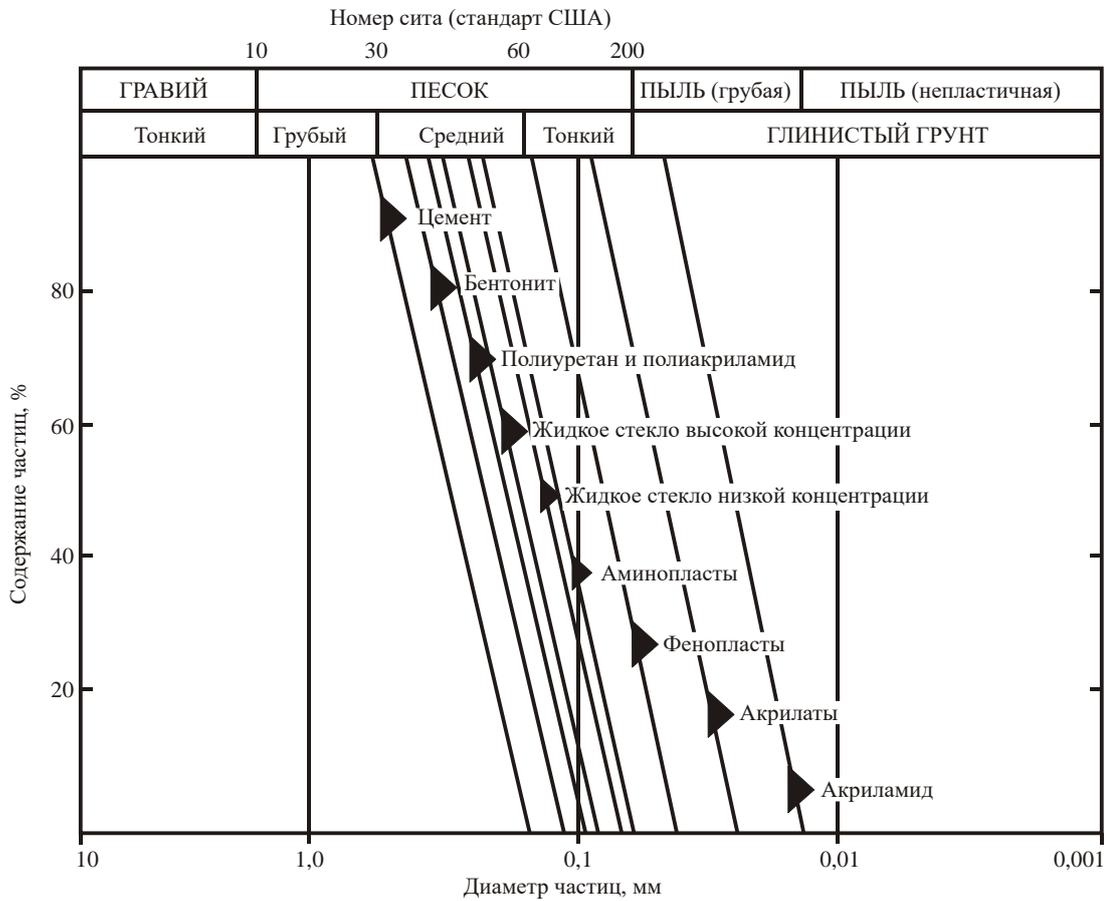


Рис.109. Проницаемость инъекционных растворов (по [408])

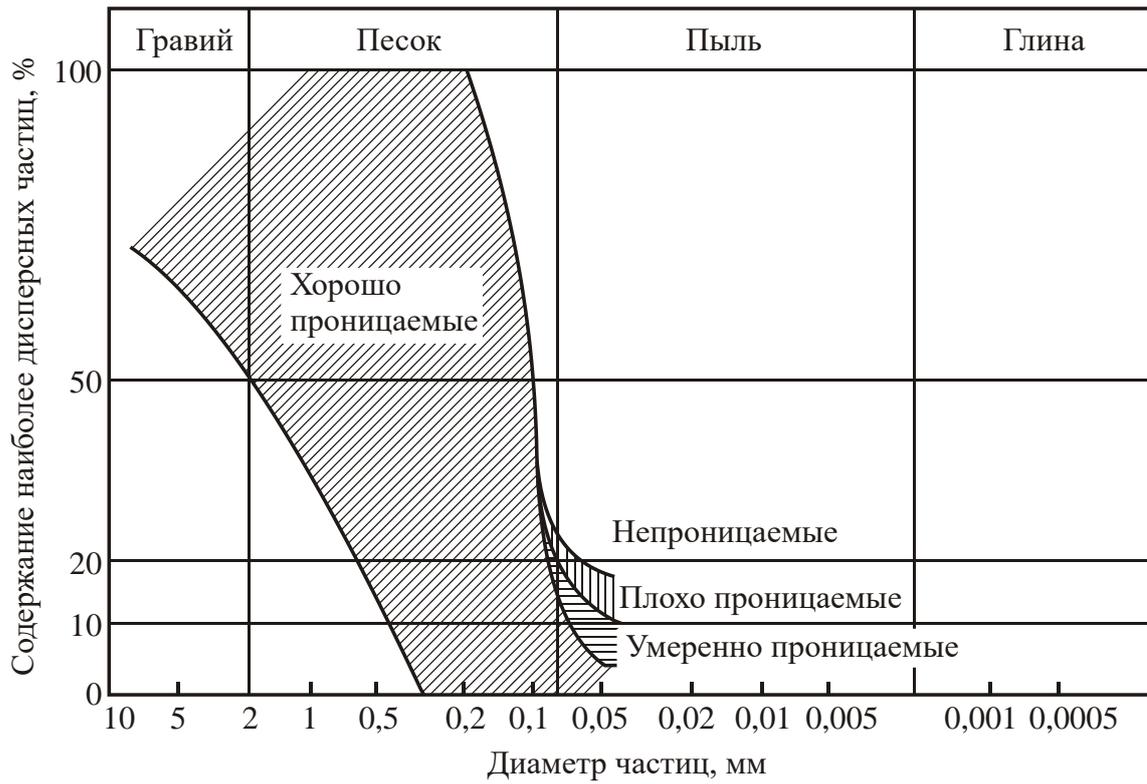


Рис.110. Проницаемость грунтов по отношению к различным инъекционным растворам ((по [3119])

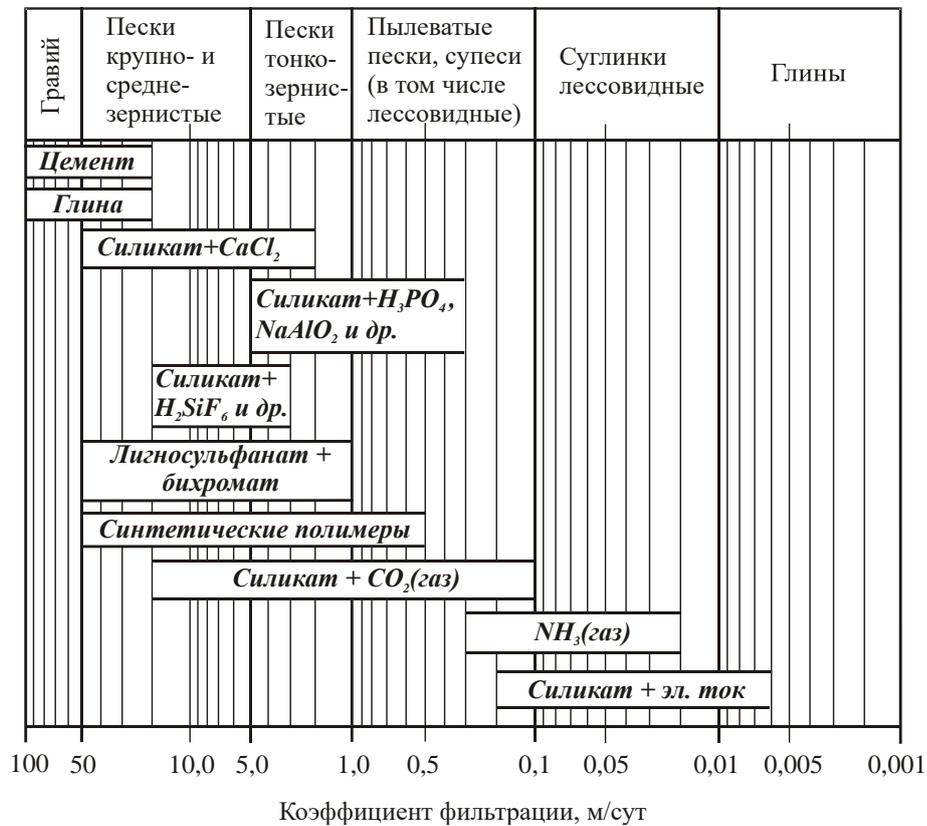


Рис.111. Зависимость способа инъекционного закрепления от типа дисперсных грунтов (по [281])

Гравий	Песок	Супесь	Лесс	Суглинок	Глина
500 м/сут	100	50 20 5 2	1 0,5 2	0,2	0,05 0,005
Цемент		Силикат		Электрический ток	
Глина 1949 ●●	Глина 1961 ●●		H <sub>2</sub> O 1949 ●●	Na <sub>2</sub> O <sub>n</sub> SiO 1936 ●●	Fe 1940 ●●
	CaCl <sub>2</sub> 1931 ●●		CO <sub>2</sub> 1958 ●●	+CaCl <sub>2</sub> ●●	Al 1940 ●●
	CO <sub>2</sub> 1966 ●●			Na <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 1935 ●●	
		H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 1940 ●	NH <sub>3</sub> 1968 ●●		
		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 1957 ●			
		NaAlO <sub>2</sub> 1961 ●●			
		H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> 1961 ●●			
		Смола			
		HCl 1959 ●			
		H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 1965 ●			
					1
					2
					3
					4 ●
					5 ●●

Рис.112. Классификация химических способов закрепления грунтов (по [214]). 1 – силовая рецептура, 2 – тампонажная рецептура, 3 – уплотнение, 4 – кислый гель, 5 – щелочной гель

В комментариях к предложенной диаграмме (рис.107) Р.Кэрл указывает [408], что растворы с вязкостью менее 2 сП, например, на основе акриламидных материалов, без проблем инъецируются в грунты с проницаемостью до  $10^{-4}$  см/с. Растворы с вязкостью до 5 сП, такие как хром-лигнины или фенопласты, могут применяться в грунтах с коэффициентом фильтрации не менее  $10^{-3}$  см/с, а с вязкостью до 10 сП – только в грунтах с проницаемостью не ниже  $10^{-2}$  см/с. При этом возникают трудности при использовании любых инъекционных растворов в грунтах с содержанием пылеватых частиц более 20 % (при условии, что при инъекции не возникает гидроразрыва в массиве грунта). Необходимо отметить также, что для песков в рыхлом сложении проницаемость большинства инъекционных растворов увеличивается приблизительно на порядок.

Указанные обстоятельства привели к необходимости поиска более наглядных вариантов диаграмм инъецируемости растворов вяжущих (рис.108-110).

Разработки отечественных авторов (рис.111, 112) обращают на себя внимание прежде всего по двум причинам. Во-первых, это наличие в общей гранулометрической последовательности грунтов лессов, как специфических объектов, по целому ряду признаков.

Во-вторых, это введение в схему кислых силикатных рецептур, разработка которых за рубежом не нашла широкого применения.

Интересно отметить также, что к силовым рецептурам за рубежом традиционно относят силикатные растворы с органическими отвердителями плюс двухрастворная силикатизация [312, 408]. И в том, и в другом случае используются достаточно концентрированные растворы жидкого стекла, поэтому проницаемость таких растворов ниже, чем для разбавленных силикатных растворов с неорганическими отвердителями. В этой связи особняком стоит кремнефтористоводородная рецептура Б.А.Ржаницына, В.Е.Соколовича и М.Н.Ибрагимова, также являющейся силовой, хотя и основана на использовании неорганического отвердителя.

Несколько странно выглядит классификация применимости различных методов укрепления грунтов в одном из последних нормативных документов, принятых в России - СТО НОСТРОЙ 2.3.18-2011 (табл.51).

Таблица 51

Границы применения методов укрепления грунтов (по [273])

Способ	Характеристика грунтов		Рекомендуемый тип и вид инъекционного раствора	
	Тип	К-нт ф-ции, м/сут		
Цементация	Скальные, полускальные, дисперсные, крупнообломочные, крупно- и среднезернистые пески	50-100	цементные	С инертными и химическими добавками разного назначения, пенорастворы, растворы на основе ультрадисперсных цементов
			Цементно-глинистые	С добавками различного назначения
	Любые грунты, преимущественно мелкозернистые и пылеватые пески, супеси	От 0,3 и выше	Цементные	Растворы на основе ультрадисперсных цементов с пластификатором и ускорителем схватывания
	Грунты связные: супеси, суглинки, глины*	От 0,3 и выше	Цементно-глинистые	Растворы на основе цемента с добавками минеральных материалов.
Струйная цементация	Несвязные грунты (гравий, песок и т.п.) и связные грунты (суглинки и глины)	Не регламентируется	Цементные	Цементные, цементобentonитовые, с силикатом натрия и химическими добавками

Способ	Характеристика грунтов		Рекомендуемый тип и вид инъекционного раствора	
	Тип	К-нт ф-ции, м/сут		
Силикатизация	Скальные трещиноватые, крупнообломочные, средне-, крупно- и мелкозернистые пески, лессы	5-80	Двухрастворная силикатизация	Силикат натрия, хлористый кальций
	Грунты любые, преимущественно средне- и мелкозернистые, пылеватые пески, лессы	0,5-20	Однорастворная силикатизация	Растворы силиката натрия с отвердителями – растворами кислот и щелочей, полимерные вспенивающиеся
Смолизация	Грунты любые, преимущественно мелкозернистые, пылеватые пески, супеси	От 0,3 и выше	Растворы смол	Карбамидные и другие виды полимерных смол, полимерные вспенивающиеся

Создается впечатление, что это не очень удачная попытка соединить схемы С.Д.Воронкевича (рис.111) и Б.А.Ржаницына (рис.112) с новыми возможностями при инъекционном закреплении грунтов ультрадисперсными цементами.

### 7.3. Технологии совмещения грунтов с вяжущими

Общепризнанными в мировой практике сооружениями, призванными осуществлять контроль за миграцией токсикантов в потоке подземных вод, являются вертикальные или горизонтальные барьеры, создаваемые из малофильтрующих материалов путем: технологии типа «стена-в-грунте», по струйной технологии или методом глубинного смешения [316, 421, 450, 492].

*Технология «стена-в-грунте»* или «траншея в грунте» применяется, по крайней мере, уже в течение полувека и охватывает барьеры, устраиваемые для перехвата потока грунтовых вод и/или структурного укрепления грунтового массива или фундамента. При этом термин «траншея» обычно применяется к барьерам без усиливающих элементов, а «стена» - к грунтовым, грунто-цементным или бетонным барьерам с усиливающими конструкциями [408].

Сущность метода (рис.113) состоит в устройстве в грунте выемок и траншей различной конфигурации в плане. Устойчивость стенок выемки в процессе работ достигается

заполнением их глинистым раствором с тиксотропными свойствами, который затем вытесняют различными материалами, которые и образуют в толще грунта несущие или противофильтрационные барьеры. Для этого используют бетон, различного рода смеси глины с цементом или другими материалами [281, 408].

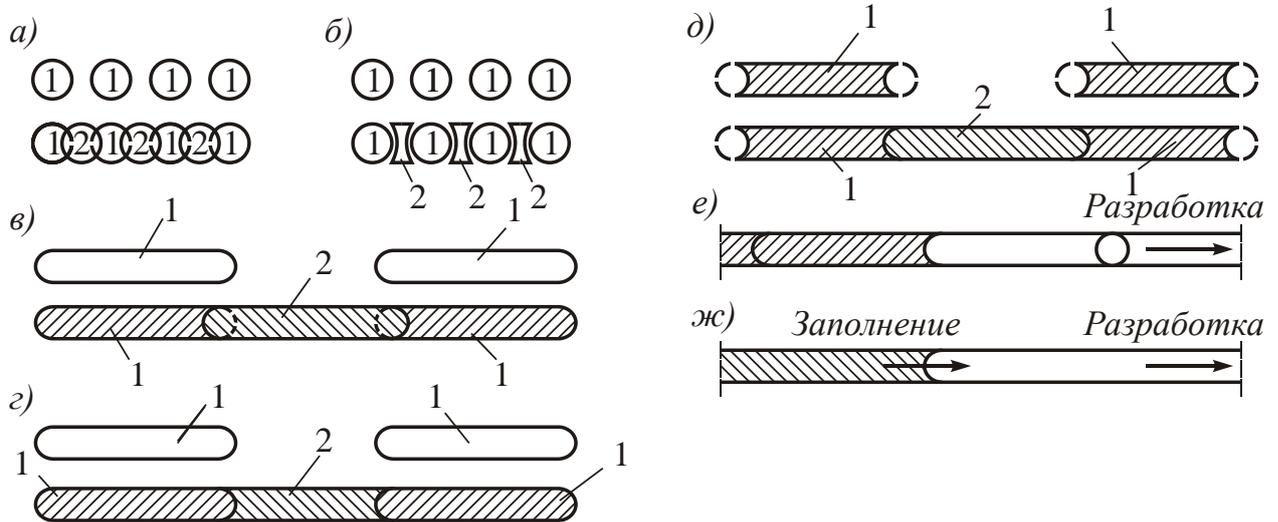


Рис.113. Схемы устройства сплошных стенок [цит. по 252]. а - секущиеся сваи; б - соединяющиеся сваи; в - секущиеся отрезки траншей; г, д - соединяющиеся траншеи (шов образован опалубочными трубами); е, ж - непрерывные траншеи соответственно с секционным и непрерывным заполнением; 1, 2 - последовательность операций

Ограничения метода по грунтовым условиям связаны с наличием: крупных каверн и пустот; рыхлых антропогенных и техногенных грунтов; напорных подземных вод; прослоев грунта, разрабатываемость которых выше возможностей имеющегося оборудования, а также отсутствием относительного водоупора при сооружении оконтуривающих противофильтрационных завес [281, 408].

Таким образом, технология «стена-в-грунте» представляется чуть ли не совершенным инструментом для контроля за миграцией токсикантов из мест постоянной локализации, что позволяет использовать ее при плановом строительстве подобного рода сооружений.

*Струйная технология* (jet grouting) – разработка полостей в массиве грунта действием горизонтально направленной струи жидкости (воды, бурового раствора или инъекционного раствора) под высоким давлением (до 70 МПа) и одновременным заполнением образованных полостей материалом с требуемыми свойствами. Метод требует опускания рабочего узла до отметки, где будет производиться обработка грунта. В настоящее время нормальная глубина, на которой можно производить обработку грунта, достигает 45 м, причем jet-обработке могут быть подвергнуты практически любые грунты, за исключением галечников и галечных грунтов (рис.114). Существует в 3-х вариантах [331, 408, 413].

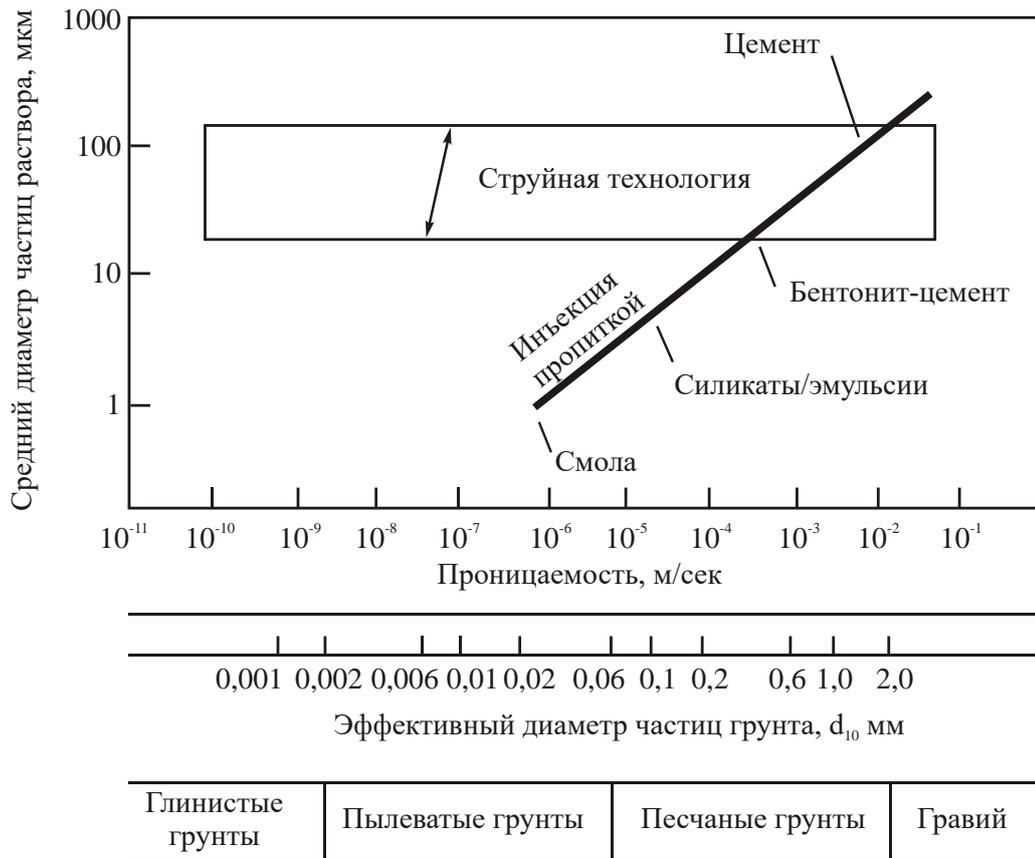


Рис.114. Инъецируемость грунтов в зависимости от свойств растворов, грунтов и типа инъекционного процесса (по [522])

В однофазной системе (single jet или monofluid system) насос подает раствор при давлении до 6000 psi (420 атм) и более, а комплект насадок находится прямо над буровым инструментом. Струя подается из сопла со скоростью до 600 футов в секунду, разбивая грунт и смешиваясь с ним вокруг направляющей штанги. Энергия струи достаточно велика, чтобы распространить вяжущее на расстояние от 15 до 20 дюймов в связных грунтах и 20 до 30 дюймов в сыпучих отложениях в радиальном направлении. Когда начинается выброс, монитор вращается со скоростью от 10 до 20 об./мин. и поднимается вверх со скоростью от 10 до 20 дюймов в минуту. Цементная суспензия, как правило, имеет водо-цементное соотношение 1-2 и может содержать бентонит, если вязкость раствора имеет важное значение. Расход раствора составляет 10-25 галлонов в минуту. В результате образуется относительно однородная колонна цемента-грунта с прочностью на сжатие от 250 psi для органосодержащих и глин до 1000 psi для песков и гравийных грунтов.

В двойной системе (double jet или two fluid system) используются две форсунки, также по принципу одна в одной, так что струя цементной суспензии распространяется в струе воздуха. Это увеличивает радиус обработки на несколько дюймов.

В тройной системе (triple jet или three fluid system) – используется две форсунки также по принципу одна в одной, так что струя воды распространяется в струе воздуха, а чуть ниже расположена третья форсунка, через которую подается раствор вяжущего. Смесь грунта, воды и воздуха над форсункой, подающей рабочий раствор создает эрлифт-эффект, который выталкивает избыток воды и грунта на поверхность через пространство между направляющей и стенками скважины. Эта система позволяет увеличить радиус обработки грунта на полтора фута, или даже больше, по сравнению с однофазной системой.

Чрезвычайно важным фактом для контроля за миграцией токсичных веществ является возможность использования метода jet-grouting для создания горизонтальных барьеров, когда обработка грунта производится на одной глубине в нескольких точках [408].

*Метод глубинного перемешивания (DDM),* или буромесительная технология – цементообразующие материалы вводятся в грунт в сухом виде (Dry Jet Method) или в виде суспензии при использовании роторных механизмов с широкими лопастями, обеспечивающими при подъеме перемешивание цемента с грунтами и его уплотнение [32, 354].

Изначально этот метод был разработан в 1954-1956 г.г. компанией Intrusion-Prepakt (США) и использовался эпизодически. С 1967 г. активно развивается в Японии и Скандинавии, а с 80-х годов получил широкое распространение в мировой практике. Практически может использоваться для дисперсных грунтов любого состава, вплоть до галечников. Наиболее распространенными вяжущими для перемешивания с грунтом являются цемент, известь, золы-уноса, бентонит.

«Влажное» смешение осуществляется путем введения цементной суспензии, которая может подаваться через нижний торец рабочего инструмента только при его постепенном подъеме, либо постоянно на протяжении опускания и подъема. Перемешивание достигается вращением лопастей со скоростью 30-40 оборотов в минуту. Диаметр получаемой колонны цемента-грунта может достигать 2 м, при глубине до 35 м.

«Сухое» смешение осуществляется путем введения сухого порошкообразного вяжущего, аэрированного в воздушной струе. Наилучший материал – смесь извести и цемента с содержанием первой не более 20-25 % [408].

Многие исследователи сходятся во мнении, что при реализации природоохранных мероприятий в качестве вяжущего можно использовать битумные эмульсии и вязкие синтетические смолы [421, 450], однако - только для омоноличивания отходов различного назначения или для создания непроницаемых экранов [205, 253].

#### 7.4. Выводы к главе 7

Анализ развития методов и технологий технической мелиорации грунтов показал, что большинство из них может с успехом использоваться для создания массивов дисперсных грунтов с повышенной поглотительной способностью для создания проницаемых защитных барьеров при контроле за миграцией токсичных соединений.

При использовании метода пропитки практически не возникает сложностей при модифицировании крупнообломочных грунтов, а также песков, вплоть до средних. Для более дисперсных грунтов можно использовать весьма ограниченное количество вяжущих, таких как: силикатные растворы с малой концентрацией, аминопласты, фенопласты, хром-лигнины, акрилаты и акриламиды, то есть только те, которые позволяют приготовить рабочие растворы с низкой вязкостью.

Введение в практику ультрадисперсных цементов не слишком сильно расширяет диапазон использования цементных суспензий. Как следует из кривых гранулометрического состава большинства коммерческих продуктов, значение  $d_{90}$  для таких цементов находится в диапазоне 5-8 мкм, что согласно критерию Кинга-Буша требует, чтобы значение  $D_{10}$  песков соответствовало 0,1-0,16 мм. Принимая во внимание склонность большинства ультрадисперсных клинкеров к пептизации в водных суспензиях, можно предположить, что даже при инъекционном модифицировании мелких песков методом пропитки могут возникнуть сложности.

Совершенно очевидно, что использование уплотнительной инъекции не отвечает задачам создания геохимических барьеров в дисперсных грунтах.

Большинство авторов сходится во мнении, что наиболее перспективными для устройства поглощающих барьеров являются струйные технологии, бурсмесительные методы, технология «стена-в-грунте».

В последнее время ведутся активные исследования возможности использования разрывной инъекции для создания геохимических барьеров [245, 246, 324]. Однако необходимо отметить, что гидроразрыв – явление неконтролируемое [125, 408, 501], поэтому не совсем понятно, как в этом случае достигать однородности модифицированного массива грунтов, который предполагается использовать как геохимический барьер.

Струйные технологии характеризуются наибольшими возможностями с точки зрения модифицирования грунтов разного состава. Они мало чувствительны к вязкости рабочего инъекционного раствора, причем это касается как суспензионных, так и химических растворов. Таким образом, струйные технологии позволяют вовлечь в практическую плоскость вязкие синтетические смолы на неводных растворителях, не нашедшие широкого применения в инженерно-строительной практике.

## **ГЛАВА 8. СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ВЯЖУЩИХ ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ГРУНТОВ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ ПРИРОДООХРАННЫХ МЕРОПРИЯТИЙ**

Наиболее распространенным способом сравнения различных вяжущих является их классифицирование, что играет роль методологической основы обобщения накопленного эмпирического опыта. По существу, любая из предложенных ранее классификаций отражает практические успехи инъекционного химического закрепления в разных областях инженерно-строительной деятельности [229].

### **8.1. Существующие классификации инъекционных материалов и вяжущих**

До 1955 г. классификация химических инъекционных материалов имела чрезвычайно простой вид, поскольку все известные составы попадали в одну из двух категорий [490]:

- концентрированные двухфазные системы (двухрастворная силикатизация), используемые для увеличения прочности тонкозернистых песков;
- разбавленные однофазные растворы (однорастворная силикатизация), применяемые для тампонирувания грунтовых массивов.

Однако, уже к 1957 г. насчитывалось 87 патентов, касающихся химического инъекционного закрепления грунтов [387], а последовавший затем всплеск (см. гл.7), буквально в разы увеличил это количество.

Одна из первых развернутых классификаций инъекционных растворов, появившаяся практически сразу вслед за широким внедрением в практику синтетических смол, предложена А.Камбефором, в его монографии, впервые вышедшей в 1964 г. и впоследствии переведенной практически на все европейские языки. Русскоязычное издание вышло в 1971 г. [125]. А.Камбефор, подробно рассматривая инъекционные растворы, активно применявшиеся для создания фильтрационных завес в гидротехническом строительстве, разделил их на ряд категорий: нестабильные и стабильные суспензии, жидкости, растворы на основе органических вяжущих и аэрированные растворы.

Наиболее полная классификация, безусловно, принадлежит Г.Р.Талларду и С.Карону (1977) [490]. Как указывали авторы, упомянутая классификация, в основу которой легла обширная патентная и опубликованная литература, была составлена с целью выявления

эффективных инъекционных материалов, которые могут быть использованы не только для решения проблем нефтяной геологии, но и в инженерно-строительных целях [229]. В качестве основного классификационного признака авторы использовали химическую природу основных составляющих инъекционных материалов. В результате авторы выделили: водные растворы, коллоидные растворы, разделявшиеся по типу дисперсионной фазы (органические и минеральные), неводные растворы, эмульсии и реагенты, взаимодействующие с грунтом.

Несколько позднее – в 1990 г. – Р.Кэрол, основываясь на практической значимости различных коммерческих продуктов (преимущественно в США), опубликовал собственную классификацию, разделив инъекционные материалы по химической природе [408]: силикат натрия, акрилаты, лигносульфонаты, фенопласты, аминопласты, водореакционные материалы (полиуретаны), редко используемые материалы (полиэфирные и эпоксидные смолы, расплавы битумов и битумные эмульсии), новые материалы (коллоидный кремнезем, полисилоксановые смолы, Montan wax).

При этом Р.Кэрол отмечал, что 90 % всех случаев инъекционного закрепления грунтов в США связаны либо с цементом, либо с жидким стеклом. На это же указывает и J.P.Guyer [387]. Классификация Р.Кэрала до сих пор имеет огромное значение и цитируется практически всеми зарубежными специалистами, работающими в области химического инъекционного закрепления грунтов, например, R.M.Koerner [417], J.Warner [516], геотехники F.G.Bell [323], или барьерных технологий L.Pearlman [450].

В 1991 г. Французская Ассоциация подземных сооружений транспорта (Association Française des Travaux en Souterrain – AFTES) опубликовала сводный отчет, в котором существенное место занимает классификация инъекционных материалов [312], согласно которой они разделены на два типа:

- суспензии, которые представляют собой комбинацию одного или нескольких инертных продуктов, диспергированных в жидкости, например, в воде;

- истинные растворы или жидкости, состоящие из химических реагентов в форме растворов или эмульсий. Наиболее часто используемые продукты – жидкое стекло и некоторые виды смол.

Суспензии, в свою очередь, разделяются на нестабильные и стабильные. К первым относятся чисто цементные суспензии с высоким водоцементным соотношением, которые характеризуются однородностью только в процессе перемешивания. Обычно стабильность суспензий достигается одним из трех способов: 1) уменьшением водоцементного соотношения, 2) введением минеральных или коллоидных компонентов, чаще всего минеральных глин группы бентонитов; 3) введением жидкого стекла в цементные или глиноцементные суспензии. Такое деление носит несколько условный характер, поскольку

поведение любого конкретного раствора в большей степени зависит от дозировки отдельных компонентов и их соотношения, а также от технологии перемешивания.

Инъекционные растворы на основе жидкого стекла также разделены на две группы – по химической природе отвердителей, которая в конечном счете определяет концентрацию силиката натрия в рабочем растворе, а, следовательно, и прочность получаемых гелей.

Синтетические смолы весьма различаются по механизму твердения, что послужило основанием для их разделения, поскольку смолы полимеризационно-конденсационного отверждения дают гель только в присутствии катализатора, а для смол полимеризационного отверждения требуется акселератор, роль которого играют сшивающие агенты, а также наличие взаимосвязанной системы катализатор – ингибитор.

В отдельный тип выделены инъекционные растворы, использование которых ограничено либо в связи с технологическими трудностями ведения работ, либо вследствие токсичности отдельных компонентов. К таким материалам отнесены: битумы и битумные эмульсии, латекс (производные целлюлозы) и латексные эмульсии на неводных растворителях, полиэфирные, эпоксидные, фурановые и полисилоксановые смолы.

Наконец, классификация инъекционных материалов применительно к гидротехническому строительству, предложенная в 2007 г. К.Д.Уивером и Д.А.Брюсом [520], обобщает теоретические положения, разработанные А.Камбефором (1964) [125], Р.Кэрлом (1990) [408] и AFTES (1991) [312]. За основной классификационный признак авторы приняли реологическое поведение рабочего раствора, по которому выделено четыре группы: суспензионные растворы (бингамовские жидкости), коллоидные растворы (эволюционирующие ньютоновские жидкости), истинные растворы (неэволюционирующие ньютоновские жидкости) и прочие (мало используемые) материалы.

Очевидно, что каждая из приведенных классификаций обладает некоторой спецификой, что обусловлено прежде всего областью практического применения. Так для фундаментостроения – классификация Р.Кэрла (1990) [408] – наиболее часто используются растворы с низкой вязкостью, что позволяет закреплять, в том числе и дисперсные грунты, технологией пропитки. Для подземного строительства – классификация AFTES (1991) – существенное значение имеет и так называемая сопрягающая инъекция, поэтому наряду с прочими материалами рассматриваются также и достаточно вязкие растворы, такие как: производные целлюлозы и их эмульсии, полиэфирные, эпоксидные, фурановые и полисилоксановые смолы.

В отечественной практике исторически основное внимание уделялось классификациям способов закрепления грунтов, в которых группирование инъекционных материалов играло подчиненную роль. Так, Б.А.Ржаницын [213], рассматривая способы закрепления грунтов,

дает характеристику цементным и глинистым суспензионным растворам, битумным эмульсиям, растворам жидкого стекла, используемым в варианте одно- и двухрастворной силикатизации. В классификации В.В.Аскалонова (1961) разделение способов закрепления грунтов проведено, в том числе, и по используемым инъекционным материалам, которые разделены на две группы: истинные и коллоидные растворы (диаметр частиц не более 0,5 мк) – силикатные растворы; суспензии (диаметр частиц не более 50 мк) – цементные и глинистые суспензии, а также битумные эмульсии [14].

Более пристальное внимание классифицированию инъекционных материалов было уделено на IV Всесоюзном Совещании по закреплению и уплотнению грунтов (г.Киев). Так, в классификации Б.А.Ржаницина (1962) разделение способов закрепления грунтов выполнено по используемым инъекционным материалам: цемент, силикат натрия, синтетические смолы [211]. В.М.Безрук (1962) все материалы, используемые для укрепления грунтов, разделил на 4 группы [26]:

- I. неорганические вяжущие (портландцементы и шлакопортландцементы различного минералогического состава, известь гашеная и негашеная, гидрофобная известь);
- II. органические вяжущие (жидкие битумы и дегти, разжиженные вязкие битумы, битумные эмульсии);
- III. комплексные добавки (материалы первых двух групп с гидрофобизирующими, поверхностно-активными и солевыми добавками);
- IV. синтетические полимеры (мочевино-формальдегидные, мочевино-меламиноформальдегидные и другие смолы, фурфурол-анилиновые, акриловые и другие смолы).

В 1966 г. на V Всесоюзном совещании по закреплению и уплотнению грунтов (г.Новосибирск) Б.А.Ржаницын в докладе продолжил рассмотрение инъекционных материалов, особое внимание уделив синтетическим смолам. Все смолы разделены автором на 4 группы [212]:

- I. мочевиноформальдегидные (карбамидные);
- II. фенолформальдегидные (резорцинформальдегидные, фенолформальдегидные, фенолспирты);
- III. фурановые (фурфуроланилиновые, фурфуролацетоновые, фуриловый спирт);
- IV. прочие смолы, имеющие меньшее значение при закреплении грунтов (жидкие сланцевые, кремнийорганические, эпоксидные, полиметилакрилаты, полистирольные, инденокумароновые, латекс, поливиниловый спирт, полиамиды).

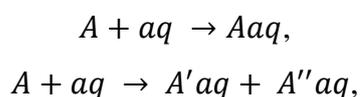
Теоретические разработки в области классифицирования методов инъекционного закрепления грунтов были обобщены в «Пособии по химическому закреплению грунтов

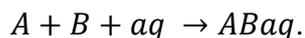
инъекцией в промышленном и гражданском строительстве» (к СНиП 3.02.01-83), разработанного в НИИОСП им.Н.М.Герсеванова при участии ряда научно-исследовательских и проектных организаций, под общей редакцией Б.А. Ржаницина и Л.И. Курденкова [206]. В этой классификации, обобщившей отечественный опыт химического закрепления, упомянуты основные силикатные рецептуры, карбамидная смола и цемент.

В вышедших в 2005 территориальных строительных нормах Ростовской области – ТСН-50-306-2005, - разработанных НИИ механики и прикладной математики им.И.И.Воровича под руководством Б.Н.Исаева, упоминаются только цементные суспензионные растворы и растворы на основе силиката натрия [289].

Вопросы классифицирования вяжущих привлекают также внимание специалистов, работающих в области строительного материаловедения. Классификация, в основу которой положены физико-химические процессы твердения, впервые была предложена В.Ф.Журавлевым. Согласно М.М.Сычеву [275, 276] все вяжущие можно разделить на три основные группы: твердеющие соответственно за счет физических, физико-химических и химических явлений, причем последние, в свою очередь, делятся на две подгруппы: вяжущие, твердеющие вследствие процессов плавления и кристаллизации и только вследствие кристаллизации, обусловленной химическими реакциями. В самостоятельную группу выделены вяжущие, твердеющие за счет испарения жидкости затворения. Н.Ф.Федоров предложил делить вяжущие материалы на две подгруппы: вяжущие на основе коллоидно-дисперсных систем (суспензии) – цементы; вяжущие на основе молекулярно-дисперсных систем (растворы) – смазки. Каждая из групп также может быть разделена на две подгруппы: вяжущие на основе воды и водных растворов и вяжущие на основе неводных растворителей [192].

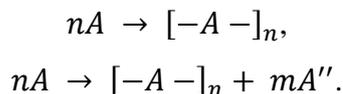
Пащенко А.А. с соавторами [191] отнесли к вяжущим любые порошкообразные, жидкие и пастообразные материалы, способные превращаться в камневидное тело при затворении водой или отвердителем и связывать разнородные материалы в единый монолит. Всю совокупность вяжущих материалов авторы разделили на три группы: гидратационные, коагуляционные, поликонденсационные (полимеризационные). При этом, в качестве основного критерия при отнесении материалов к той или иной группе, принят характер процессов, протекающих при их твердении. К первой группе относятся традиционные вяжущие материалы, твердеющие после смешивания с водой: все виды цементов, автоклавные вяжущие, гипс, воздушная известь, магнезиальные вяжущие. Для этой группы характерны реакции гидратации и гидролитической диссоциации:





Ко второй группе могут быть отнесены вяжущие, представляющие собой типичные коллоидные системы и твердеющие за счет коагуляционного структурообразования: неорганические – глины, и органические – битум и деготь.

К третьей группе относятся вяжущие материалы, твердеющие за счет реакций полимеризации и поликонденсации:



К этой группе отнесены неорганические (жидкое стекло), органические (синтетические смолы) и элементо-органические вяжущие.

Позднее, автоклавные вяжущие были выделены в отдельную подгруппу [192].

Классификация А.А.Пащенко с соавторами в дальнейшем часто использовалась отечественными исследователями в качестве основы при комплексной характеристике инъекционных вяжущих [64, 130, 132, 281]. С.Д.Воронкевич, основываясь на химической природе инъекционных материалов и физико-химических закономерностях процессов искусственного уплотнения, предложил классификацию структур продуктов твердения вяжущих, выделив по механизму структурообразования: структуры взаимопрорастания кристаллов (портландцемент), коагуляционные (бентонит) и конденсационные (жидкое стекло, карбамидная смола) структуры [64, 281].

## **8.2. Принципы классифицирования вяжущих для реализации природоохранных мероприятий**

Как следует из проведенного анализа, необходимость разработки новой классификации возникает в следующих случаях.

Во-первых, это существенное увеличение разнообразия вяжущих. Таковы причины разработки классификаций В.М.Безрука (1962), А.Камбефора (1964), Б.А.Ржаницына (1966; 1986), А.А.Пащенко с соавторами (1975), Г.Р.Талларда и С.Карона (1977). Причиной для отмеченных теоретических разработок послужило либо активное введение в практику синтетических смол, либо - обобщение опыта применения вяжущих для инъекционной обработки грунтов, либо – появление новых технологий, как в случае классификации ТСН-50-306-2005 [26, 125, 191, 214, 289, 490]. Во-вторых, необходимость конкретизации возможностей инъекционного в определенной области инженерной практики. Примерами

таких классификаций являются разработки Р.Кэрола (1990; 2003), AFTES (1991) и К.Д.Уивера и Д.А.Брюса (2007) [312, 408, 520].

В результате активного развития химических технологий, в последние годы появилась целая группа новых инъекционных материалов, таких как полисилоксановые смолы, коллоидный кремнезем и др. С другой стороны, использование вяжущих для создания искусственно преобразованных грунтовых массивов при решении природоохранных задач заняло прочное место в инженерной деятельности. Более того, практически все виды инъекционных материалов, наиболее широко использовавшихся строительной геотехнике, рассматривались или были использованы для создания барьеров, предотвращающих распространение загрязнителей от мест их складирования [147, 437, 438, 481, 521]. При этом в качестве основных приемов по созданию искусственных барьеров рассматриваются инъекция с однородной пропиткой грунта, струйная инъекция и буросмесительная технология [421, 454], разрывная инъекция [245, 246, 454]. Тем не менее, до сих пор нет четкого понимания возможностей применения вяжущих для устройства барьеров или экранов различного назначения, а эффективность создаваемых искусственных барьеров в зарубежной и отечественной практике оценивается по-разному.

За рубежом, и прежде всего в США и Великобритании, основное внимание в исследованиях уделяется, прежде всего, анализу гидравлической проницаемости получаемого после инъекционной обработки грунтового композита. Дополнительно проводится изучение устойчивости полученного цементного камня или полимера к воздействию фильтрующихся агрессивных растворов, в качестве которых наиболее часто рассматриваются неорганические щелочи и кислоты, концентрированные растворы неорганических солей, органические растворители, широко используемые горюче-смазочные материалы [402, 481, 521].

В отечественной практике существенное внимание уделяется оценке сорбционной емкости создаваемых экранов. Методические основы таких исследований заложены в работах В.И.Сергеева с коллегами [117]. Авторами было показано, что эффективность искусственных экранов «силикатный гель – песок» в значительной степени зависит от сорбционной емкости грунтового композита и начальной концентрации фильтрата.

Отмеченные исследования проводились с силикатным гелем, который является продуктом твердения вяжущего. Очевидно, что в этом случае сорбционные процессы протекают на поверхности и, следовательно, сорбционная емкость геля напрямую будет зависеть от удельной поверхности полимера, а удельная поверхность зависит от степени полимеризации основного вяжущего. В этой связи следует отметить, что вряд ли имеет смысл механически переносить инъекционные рецептуры, используемые в фундаментостроении, на барьерные технологии. Например, использование щавелево-алюмосиликатной рецептуры в

классическом варианте – отвердитель 5 г  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 18\text{H}_2\text{O}$  + 5 г  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  смешивается с жидким стеклом плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup> в соотношении 1:1 (самый прочный гель), - видимо, менее предпочтительно по сравнению с составами, продуцирующими менее прочные, однако, характеризующиеся большей удельной поверхностью, гели [148]. Кроме этого, сорбция – процесс равновесный, следовательно, после полного насыщения поверхности адсорбатом, неизбежно начнется десорбция с мобилизацией ранее накопленных токсикантов.

Между тем, совершенно очевидно, что защитная способность создаваемого экрана может определяться не только сорбционными свойствами конечного полимера или цементного камня, получаемых в результате твердения вяжущих. С одной стороны, большая группа вяжущих твердеет в щелочных условиях и, следовательно, получаемый грунтовый композит способен играть роль щелочного барьера, резко ограничивая миграционную способность большинства неорганических элементов. В той связи прежде всего необходимо упомянуть гидравлические вяжущие и жидкое стекло.

С другой стороны, инъекционные растворы некоторых вяжущих материалов твердеют при взаимодействии с кислыми отвердителями, например, аминопластовые смолы. В последнем случае иммобилизация токсикантов может иметь место в процессе образования геля, особенно если процесс протекает как гомо- или сополиконденсация по механизму этерификации. Очевидно, что встраивание ионов металлов, большинство из которых существует в водном растворе в виде аквакомплексов, в объемную структуру геля будет резко ограничивать возможность десорбции элементов из конечного композита.

Большая группа синтетических смол твердеет по механизму ионной или радикальной полимеризации под воздействием redox-катализаторов. Твердение таких вяжущих при нормальных температурах обычно требует присутствия сшивающих сополимеров (для получения объемного геля) и ускорителей. Таково, например, большинство смол на неводных растворителях. Исключение составляют полиуретаны, твердеющие по механизму гетерополиконденсации без выделения низкомолекулярных соединений, однако, процесс протекает практически мгновенно в присутствии соединений, имеющих реакционно-способные гидроксильные группы (например, вода). Полимеры, получаемые на основе таких смол, характеризуются чрезвычайно низкой сорбционной способностью, однако с успехом могут использоваться для иммобилизации токсикантов путем совмещения с отходами для создания искусственных грунтовых композитов с соответствующими параметрами структуры и проницаемости, обеспечивающими надежную локализацию и фиксацию потенциальных загрязнителей разного происхождения [63, 65, 79]. Так, для иммобилизации токсикантов в промышленных отходах, ранее предлагались различные вяжущие:

- силикаты щелочных металлов, отверждение которых проводится портландцементом, известью, гипсом или хлоридом кальция [133, 351, 365];
- кислые силикатные гели [427];
- портландцемент с добавками сульфатов (алюминия или железа), щелочи (карбонаты, бикарбонаты или силикаты щелочных металлов) и оксида или гидроксида кальция [412];
- 1-10 % водные растворы органохлорсиланов, алкилполисиланов и алкоксиланов [449];
- эпоксидные, полиэфирные и акриловые смолы [382];
- виниловые или полиэфирные смолы [317, 459];
- полисульфидный полимер [403];
- эмульсия Montan wax [328];
- расплав битума [353].

Все упомянутые вяжущие при твердении образуют малорастворимые и/или практически нерастворимые полимеры и кристаллические вещества, обладающие высокой клеящей (адгезионной) способностью к минеральным компонентам грунтов, что и обуславливает высокий иммобилизационный потенциал.

Таким образом, вопрос использования различных материалов для создания геохимических барьеров в дисперсных грунтах требует разработки некоторого специфического варианта классификации вяжущих, учитывающего физико-химические особенности их твердения, которые могут повлиять на характер работы получаемых грунтовых композитов, и/или на выбор технологических решений при устройстве защитного экрана. Принимая во внимание интенсивность использования различных вяжущих, физическое состояние инъекционных растворов, а также физико-механическую природу их твердения, нами предпринята попытка разработки такой классификации (рис.102).

В качестве основного классификационного признака вслед за А.А.Пашенко с соавторами [191] нами принят механизм твердения вяжущего. С нашей точки зрения, этот признак является основным, поскольку определяет тип инъекционного раствора. Таким образом, все материалы разделены на четыре группы [227, 228, 234]: 1) группа - гидратационные гидравлические вяжущие, 2) группа - коагуляционные вяжущие, 3) группа - полимеризационные вяжущие, 4) группа - реагенты, продуцирующие вяжущие или твердеющие при взаимодействии с минеральными компонентами грунтов.

В качестве второго классификационного признака нами также вслед за А.А.Пашенко с соавторами (1975) рассматривается химическая группа вяжущего: неорганические вещества и органические вещества. Этот признак определяет характер взаимодействия токсикантов с модифицирующими добавками в создаваемом геохимическом барьере. Особенно это существенно для коагуляционных вяжущих.

Наконец, в качестве дополнительных классификационных признаков предлагается использовать химическую природу растворителя и тип реакции полимеризации. Эти признаки имеют важное значение для полимеризационных вяжущих. Первый признак определяет технологию совмещения вяжущего с грунтами, а второй - функциональные возможности создаваемого геохимического барьера (рис.115).

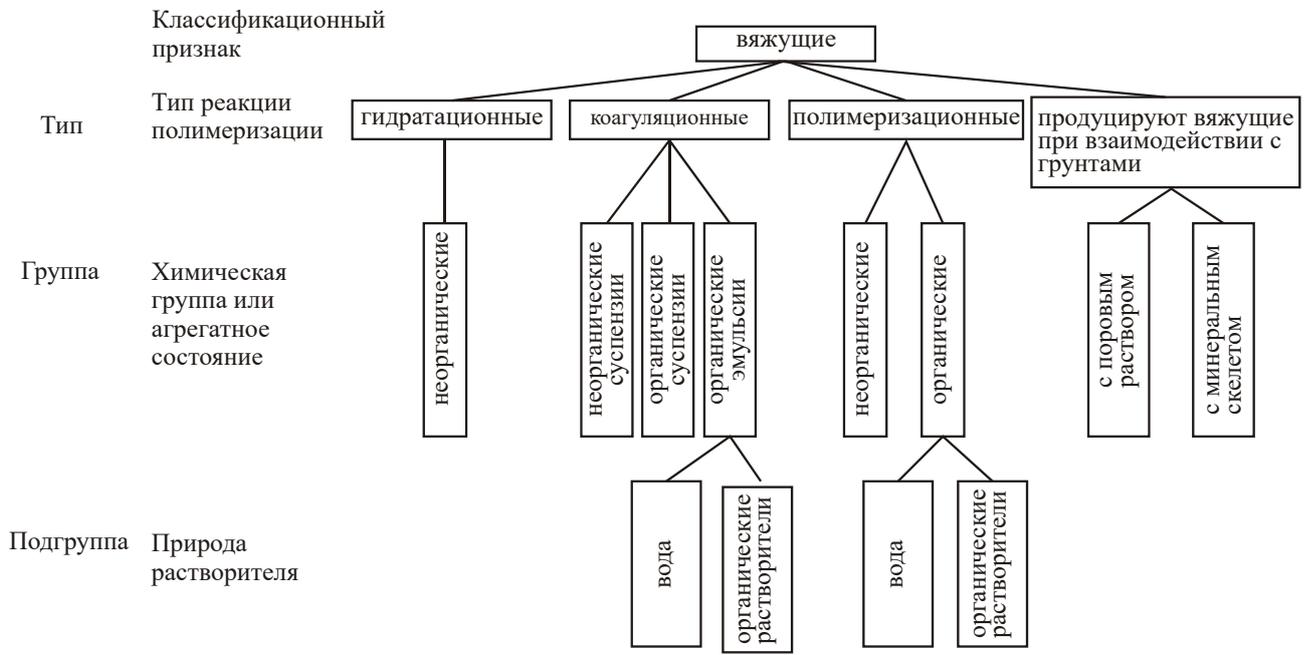


Рис.115. Принципы построения классификации вяжущих для создания геохимических барьеров в дисперсных грунтах [228]

Такое построение позволяет выделить определенные группы вяжущих веществ, обособленных либо по своим функциональным особенностям, либо по технологии совмещения с грунтами (табл.52).

Классификация инъекционных материалов для создания геохимических барьеров в дисперсных грунтах инъекцией [229]

Вид вяжущего	Механизм твердения	Условия твердения (рН)	Растворитель (дисперсионная среда)	Коагулянт	Ускоритель	Пластификатор	Характеристика рабочего раствора
I Тип. Гидратационные гидравлические вяжущие.							
Портландцемент	Гидратация, хемосорбция, кристаллизация из раствора <sup>д)</sup>	11,5-12,5	вода		CaCl <sub>2</sub> , жидкое стекло <sup>б)</sup> , карбонаты	ПАВ, ССБ, мылонафт, абиеатат Na <sup>г)</sup>	ц/в – 1/1-2,5/1 <sup>в)</sup> , вязкость 20-700 сп <sup>и)</sup>
Гидравлическая известь	Гидратация, ионообмен, пуц.рекции, карбонатизация <sup>е)</sup>	> 11,5					Дозировки – 5-12 % <sup>е)</sup>
II Тип. Коагуляционные вяжущие.							
IIa Группа. Неорганические коагуляционные вяжущие.							
Глины	Коагуляция	~7	вода	Пирофосфат натрия		Силикат Na, ССБ, ПФЛХ, NaF, (NaPO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>ж)</sup>	Вязкость 15-20 сп <sup>а)</sup>
IIб Группа. Органические коагуляционные вяжущие.							
Битумные эмульсии	Пептизация	< 7	вода	Соли, амины, гидролизующиеся эфиры, газы <sup>а)</sup>		Жидкое стекло, водорастворимые смолы <sup>а)</sup>	Концентрация 50 % <sup>а)</sup>
Montan Wax		< 7	вода	Na- или K-бентонит <sup>б)</sup>			Концентрация 20 % <sup>з)</sup>
Альгинаты, целлюлоза, крахмал, желатин, казеин, PVP		~ 7	Вода, растворы солей и щелочей, ацетон, спирт	Хлорид кальция, формалин, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , гидразин			От 1-10 % до 5-20 % <sup>а,к)</sup>

а) – Tallard, Karon, 1977; б) – Weaver, Bruce, 2007; в) – AFTES, 1991; г) – Воронкевич, 1981; д) – Волженский, 1986; е) – Воронкевич, 2005; ж) – Пособие по химическому закреплению..., 1986; з) – Carol, 2003; и) – Weaver, Bruce, 2007; к) – Ball, 1939; Grebe, 1935; Hart, 1940.

Вид вяжущего	Механизм твердения	Условия твердения (рН)	Растворитель (дисперсионная среда)	отвердитель	ускоритель	ингибитор	Вязкость рабочего раствора, сп
1	2	3	4	5	6	7	8
III Тип. Полимеризационные вяжущие.							
IIIa Группа. Неорганические полимеризационные вяжущие.							
Жидкое стекло	Гомополи-конденсация <sup>1</sup>	~ 10	Вода	Кислоты, соли, эфиры, амиды, гликоли, ангидриды, CO <sub>2</sub>	NaHCO <sub>3</sub> , цемент, хлорид натрия, Na <sub>2</sub> AlO <sub>3</sub>		1,5-50 <sup>11</sup>
Коллоидный кремнезем	аддитивная гомополи-конденсация <sup>1</sup>	< 9,5	Вода	Хлориды натрия и кальция <sup>10</sup>			1-5 <sup>10</sup>
IIIб Группа. Органические полимеризационные вяжущие.							
IIIб-1 Подгруппа. Органические полимеризационные водорастворимые вяжущие							
Акриламиды	Радикальная гедох сополимеризация с метилен-бис-акриламидом <sup>2</sup>	< 7	Вода	Перекись водорода, персульфат аммония	TEA, NTP, DMANP	Ферроцианид калия, феррат калия	1,2-1,6 <sup>11</sup>
Акрилаты			Вода				
Аминопласты	Гетерополи-конденсация <sup>3</sup>	< 2	Вода, NaCl (нас.), 20 %-й р-р MgF <sub>2</sub>	Кислоты, хлорид аммония	Фуриловый спирт, меламин, фурфурол, ацетон		10-13 <sup>11</sup>
Фенопласты			Вода, спирт, ацетон	Контакт Петрова, <i>n</i> -толуолсульфо-кислота, HCl, раствор H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> в этиленгликоле	Резорцин		1,2-10 <sup>11</sup>

Продолжение таблицы 52

1	2	3	4	5	6	7	8
Лигносульфонаты	Анионная или катионная полимеризация <sup>5</sup>	< 7	Вода	Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , K <sub>3</sub> Fe(SN) <sub>6</sub> +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			6-8 <sup>12</sup>
Эпоксидная смола на основе эпихлоргидрина и диэтиленгликоля	Анионная полимеризация <sup>4</sup>	< 7	Вода	полиэтилен-полиамин			10-15 <sup>13</sup>
полисилоксаны	Радикальная redox полимеризация <sup>9</sup>	< 7	Вода	redox катализаторы	дивинилполиди-метилсилоксан	?	10-35 <sup>16</sup>
ШБ-2 Подгруппа. Органические полимеризационные вяжущие на неводных растворителях.							
Полиэфирная смола	Радикальная redox полимеризация <sup>6</sup>	< 7	стирол	ПМЭК	нафтенат кобальта	хинон	10-50 <sup>14</sup>
Поливиниловая смола	Радикальная redox полимеризация <sup>6</sup>	< 7	стирол, эфиры фталевой к-ты	перекись бензоила	диметиланилин	стеараты Pb и К	20-50 <sup>15</sup>
полиуретаны	гетерополиконденсация без выделения низкомолекулярных продуктов <sup>3</sup>	> 7	Ацетон, этилацетат, дихлорметан	третичные амины, хелаты Fe, Cu, Be, нафтенаты Pb, Sn, октоноаты Sn	дибутилфталат	Фенол, крезол	20-200 <sup>11</sup>
Фурановые смолы	ионная полимеризация <sup>8</sup>	< 7	Фуриловый спирт, вода	бензосульфокислота			3-8 <sup>18</sup>
Эпоксидная смола	анионная полимеризация <sup>4</sup>	< 7	бутил(крезол)-глицидиловый эфир	диамины			20 и более <sup>17</sup>

Продолжение таблицы 52

1	2	3	4	5	6	7	8
IV Тип. Реагенты, продуцирующие вяжущие вещества или твердеющие при взаимодействии с грунтом.							
Щелочь	сополиконденсация	> 14	вода	нет	соли кальция	нет	
Аммиак	ионный обмен и последующая карбонатизация Ca(OH) <sub>2</sub>	> 12	нет	нет	хлористый кальций	нет	
Хлористый кальций + аммиак	ионный обмен и последующая карбонатизация Ca(OH) <sub>2</sub>	> 12	нет	нет	углекислый газ	нет	
Раствор цитрата железа	Осаждение гидроксокомплексов железа при повышении pH раствора	~12	Вода + лимонная кислота	Мочевина + уреазы	нет	нет	1 <sup>18</sup>

1 – Айлер, 1981; 2 - Николаев, Охрименко, 1979; Куренков, 1997; 3 – Музафаров и др., 2010; 4 – Справочник по композитным материалам, 1988; 5 – Оболенская и др., 1982; 6 – Серов, Михайлова, 1977; 7 – Демина, 2006; 8 – Маматов, 1975; 9 – Векки, Скворцов, 2009; 10 - Moridis ea., 1996; 11 – Spooner ea., 1984; 12 - Воронкевич, 1981; 13 – Воронкевич и др., 1981; 14 - Tallard, Karon, 1977; 15 - Heiser, Milian, 1994; 16 – Moridis ea, 1995; 17 - Karon, 1970; 18 – Whang, 1995.

### 8.3. Физико-химическая характеристика вяжущих

Многочисленными исследованиями ранее было показано [481, 521], что практически все вяжущие могут быть использованы для устройства гидравлических барьеров. В зависимости от грунтовых условий и выбранной технологии совмещения вяжущего с грунтом (инъекция или смешение), можно получать грунтовые композиты или измененные грунтовые массивы с коэффициентами фильтрации от  $10^{-5}$  см/с (при обработке известковыми суспензиями) до  $10^{-10}$  см/с (при обработке эпоксидными, полиэфирными, фурановыми или поливиниловыми смолами). При этом, получающиеся при твердении вяжущего полимерные материалы характеризуются различной устойчивостью по отношению к агрессивным средам разной природы. Достаточно полное исследование в этой области выполнил Р.А. Spooner с соавторами [481]. Так, ими было показано, что наиболее устойчивым материалом к воздействию различных сред является мочевино-формальдегидная смола, которая теряет целостность под действием эфиров, однако в течение длительного времени. Остальные из наиболее широко применяемых органических смол слабо реагируют со спиртами, гликолями, аминами, амидами и хлор-производными углеводородов, однако также в течение длительного времени сохраняют свои первоначальные свойства. Неорганические кислоты быстро разрушают акриламиды и уретаны, органические щелочи – карбамидную смолу. Неорганические вяжущие практически не изменяются под действием органических растворителей (лишь длительная потеря качества), однако достаточно быстро разрушаются под действием неорганических кислот (кроме силикатов, которые неустойчивы в щелочной среде) и растворов неорганических солей.

Тем не менее, поглотительный потенциал различных вяжущих ранее системно не рассматривался, что безусловно требует некоторых усилий в этом направлении. Такое исследование может быть сделано на основе предложенной классификации.

#### 8.3.1. Тип I. Гидратационные гидравлические вяжущие

##### Портландцемент.

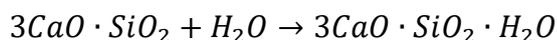
В состав цемента входят искусственные минералы, представленные силикатами, алюминатами или ферритами кальция: алит  $3CaO \cdot SiO_2$  ( $C_3S$  – 40-65 %), белит  $2CaO \cdot SiO_2$  ( $C_2S$  – 15-30 %), трехкальциевый алюминат  $3CaO \cdot Al_2O_3$  ( $C_3A$  – 6-12 %), четырехкальциевый алюмоферрит  $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$  и феррит  $2CaO \cdot Fe_2O_3$  ( $C_4AF$  и  $C_2F$  – 5-15 %),

стекловидная фаза (5-15 %),  $CaO$  свободный – до 0,5-1 %,  $MgO$  свободный – до 1-5 %,  $Na_2O$  –  $K_2O$  в щелочных фазах – до 0,3-1 % [50].

Существующие теории твердения вяжущих веществ: Езиоранский и Заботкин (1863-1864), А. Ле Шателье (1882-1887), В. Михаэлиса (1888), А. А. Байкова (1923) и др. - развивают преимущественно физико-химические представления о механизме образования гидратных соединений и твердения смесей вяжущих веществ с водой при их взаимодействии друг с другом [21, 49, 281].

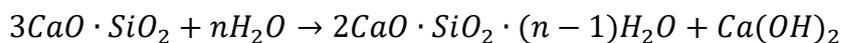
Последующие многочисленные исследования позволили более точно установить последовательность и топологию протекающих физико-химических преобразований [49, 50]. Взаимодействие вяжущих веществ с водой может проходить одновременно как при прямом присоединении молекул  $H_2O$  к твердой фазе, т. е. по схеме А. А. Байкова [21], так и через водную фазу с растворением веществ, т. е. по схеме А. Ле Шателье. Предпосылок к прямому присоединению воды к твердой фазе тем больше, чем реакционноспособнее вяжущее при взаимодействии с водой, чем больше внешняя и внутренняя поверхности его частичек, чем меньше воды в смеси, чем выше температура реагирующей смеси. Взаимодействие воды с частичками портландцемента начинается с адсорбции ее молекул на поверхности клинкерных фаз, сопровождаемой в последующем процессами хемосорбции, обуславливающими возникновение первичных гидратных новообразований различного состава, как на поверхности зерен, так и в пространстве между ними.

Взаимодействие воды с частичками портландцемента начинается с адсорбции ее молекул на поверхности клинкерных фаз, в результате чего в начальной стадии процесса на них образуется гелевая пленка из гидратов, включающая в первую очередь первичный гидросиликат  $C_3SH$  по схеме:



По Т.Пауэрсу, первичные гидраты в виде пленки образуются в переходной зоне размером в 10-30 Å между границей исходного материала и поровым раствором.

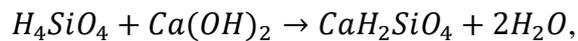
Последующий гидролиз первичных гидратов, а также растворение в воде как их, так и собственно безводных соединений клинкера, приводит к диффузии продуктов разложения через первичную гелевидную пленку в пространство между зёрнами цемента, заполненное поровым раствором. Схематически для основных минералов цемента это можно представить следующими реакциями:



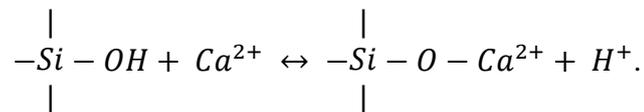
При этом растворимость клинкерных минералов весьма значительна и по данным Е.Е.Сегаловой (1965) при температуре 20<sup>0</sup>С составляет для  $C_3S$  – 1,6; для  $\beta C_2S$  – 1,1 и для  $C_3A$  – 5,3-7 ммоль/л [цит. по 281].

В результате, в пределах начального контура зерен клинкера в виде тончайших лепестков, возникает вторичный, «внутренний» гидрат  $C - S - H$  (I), по Х.Тейлору, или  $CSH$  (B), по Р.Боггу (в настоящее время в мировой литературе обе системы сокращений применяются равноправно). При этом образующиеся вторичные гидросиликаты кальция отлагаются преимущественно на внутренней поверхности гелевой оболочки, обуславливая ее рост внутрь зерна. В пространстве между зернами создаются условия для взаимодействия первичных гидратов с продифундировавшими сюда ионами  $Ca^{2+}$ ,  $OH^-$  и  $H_{(4-n)}SiO_4^{(0-n)}$ , с образованием третичных («внешних») гидросиликатов кальция состава  $(1,5 - 2)CaO \cdot SiO_2 \cdot 4H_2O - C - S - H$  (II), по Х.Тейлору, или  $C_2SH_2$ , по Р.Боггу. Последние выделяются в виде волокон и игл и отличаются более высокой степенью кристаллизации по сравнению с  $C - S - H$  (I). Одновременно идет образование этtringита  $C_3A - 3CaSO_2 - 32H_2O$  и выделение кристаллов  $Ca(OH)_2$  из пересыщенного раствора. В результате формируется гелевидная структура цементного камня [49, 50].

Клинкерные минералы растворяются в воде инконгруэнтно, поскольку концентрация  $CaO$  в растворе может достигать 500-1500 мг/л, а концентрация  $SiO_2$  не превышает 15-30 мг/л [49]. Нерастворившийся кремнезем остается в пределах контура исходного зерна в виде свободных радикалов  $SiO_2$ . В дальнейшем между  $Ca(OH)_2$  и этими радикалами, находящимися в твердой фазе, идет реакция с образованием гидросиликатов кальция приближенного состава  $1,8CaO-SiO_2-1,9H_2O$ , либо по механизму солеобразования:



либо по механизму хемосорбции:



Избыток же  $Ca(OH)_2$  отлагается в межзерновом пространстве [281].

Удельная поверхность частичек новообразований, которые могут иметь форму лепестков, волокон или иголок, достигает 200-400 м<sup>2</sup>/г, т. е. кристаллиты гидросиликатов кальция достигают толщины только двух-трех элементарных слоев. При этом гидросиликаты кальция группы  $C - S - H$  (I) или  $CSH$  (B), а также гексагональные формы гидроалюминатов

кальция имеют слоистую кристаллическую решетку и способны отдавать и принимать обратно определенное количество воды, заключенной между элементарными слоями решетки, без ее нарушения. Это сопровождается деформациями усадки и набухания формирующегося цементного камня. В завершение, первичные кристаллогидраты агрегируют по закону коллоидных систем и при последующей кристаллизации создают прочную кристаллизационную структуру цементного камня, что неизбежно приводит к резкому сокращению функциональных групп и существенному уменьшению удельной поверхности

Изложенные представления к настоящему времени подтверждаются многочисленными экспериментами, проведенными различными авторами, в области химии цементного камня [287, 288].

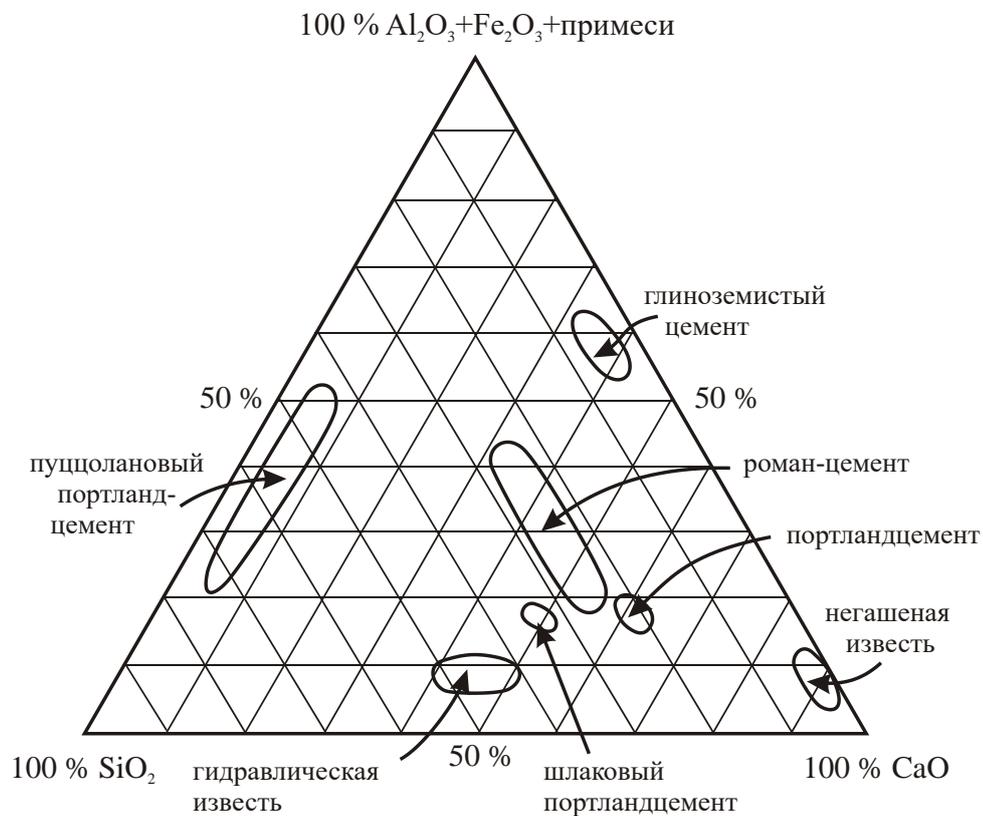


Рис.116. Состав различных типов цемента – процентное содержание по массе основных компонентов [цит. по 64]. Источник: [522]

Отметим, что общее название «цементы» применяется к порошкообразным смесям на основе, главным образом, силикатов и алюминатов кальция, твердеющих после смешения с водой. Состав различных типов цемента, применяемых при обработке грунтов для получения искусственных материалов, приведен на рисунке 116.

Для сравнения в таблице 53 представлены составы цементов, используемых в США, в таблице 43 – Британская классификация портландцемента, а в таблице 54 – Европейский «предстандарт» для цементов.

Таблица 53

Типовые составы портландцементов по ASTM C150 [цит. по 520]

Основные спецификации	Тип цемента				
	I	II	III	IV	V
<i>Содержание основных минералов, %</i>					
C <sub>3</sub> S	50	45	60	25	40
C <sub>2</sub> S	25	30	15	50	40
C <sub>3</sub> A	12	7	10	5	4
C <sub>4</sub> AF	8	12	8	12	10
<i>Основные показатели:</i>					
Удельная поверхность, S <sub>0</sub> , см <sup>2</sup> /г	3500	3500	4500	3000	3500
Прочность на раздавливание, R <sub>0</sub> , (1 день, МПа)	7	6	14	3	6
Теплота гидратации, Н, (7 дней, Дж/г)	330	250	500	210	250

Таблица 43

Классификация портландцементов Великобритании [цит. по 520]

Портландцемент	Характеристики	Стандарт UK	ASTM
Ординарный	S <sub>0</sub> - 330-380 м <sup>2</sup> /кг; R <sub>0</sub> – 42,5 н; SO <sub>3</sub> ≤ 3,5 %.	BS 12, 1996	I
Быстро схватывающийся	S <sub>0</sub> - 400-450 м <sup>2</sup> /кг; R <sub>0</sub> – 42,5-52,5 Н.	BS 12	III
Белый	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> < 0,5 %.	BS 12	-
Контролируемой степени помола	S <sub>0</sub> задается степенью помола.	BS 12	-
С низкой температурой гидратации	Н < 250 Дж/г (7 дней); Н < 290 Дж/г (28 дней); S <sub>0</sub> > 275 м <sup>2</sup> /кг.	BS 1370, 1979	IV
С низким содержанием щелочей	Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O % < 0,6	BS 1370, 1979	-
Сульфатостойкий	C <sub>3</sub> A ≤ 3,5 %; SO <sub>3</sub> ≤ 2,5 %	BS 1370, 1979	V
Модифицированный	C <sub>3</sub> A ≤ 8,0 %		II

## Европейская классификация цементов [цит. по 520]

Тип	Описание	Обозначение	Содержание компонентов		Стандарт UK
			Клинкер (%)	Добавки (%)	
I	Портландцемент	I	95-100	-	BS 12
II	Портландцемент с добавками:				
	SiO <sub>2</sub> сухого удаления	II/A-D	90-94	6-10	-
	шлак	II/A-S	80-94	6-20	BS 146
		II/B-S	65-79	21-35	
	пуццоланы	II/A(B)-P	Составы А и В аналогичен предыдущему виду		-
		II/A(B)-Q			-
	зола сухого удаления	II/A(B)-V			BS 6588
		II/A(B)-W			-
	сланцевая зола	II/A(B)-T			-
	известняк	II/A-L			BS 7583
II/B-L				-	
композит	II/A(B)-M			-	
III	Шлакопортландцемент	III/A	35-64	36-65	BS 4246
		III/B	20-34	66-80	-
		III/C	5-19	81-95	-
IV	Пуццолановый цемент <sup>1</sup>	IV/A	65-89	11-35	-
		IV/B	45-64	36-55	BS 6610
V	Композитный цемент <sup>2</sup>	V/A	40-64	36-60	-
		V/B	20-39	61-80	-

1 – SiO<sub>2</sub> сухого удаления (конденсированный из газообразных отходов силиконового производства), природные или промышленные пуццоланы, золы сухого удаления; 2-гранулированный доменный шлак, плюс природные или промышленные пуццоланы, или золы сухого удаления.

В качестве пуццолановых добавок применяют: золы сухого удаления тепловых электростанций, гранулированные доменные шлаки, конденсированный кремнезем сухого удаления, природные пуццоланы – высококремнеземистые породы (вулканический пепел, туфы, диатомиты, трепела, опоки и т.д.).

Стандарт Российской Федерации - ГОСТ 30515-2013 Цементы. Общие технические условия. – в значительной мере перекликается с Европейским (табл.44). Также выделены 5

типов цементов в той же маркировке. Содержание отдельных компонентов аналогично, исключение составляет композитный цемент – тип V, - в котором диапазон варьирования содержания минеральных добавок 22-60 %. Кроме этого, нет разделения цементов II-V типов на подтипы по виду минеральной добавки [95].

Использование того или иного типа цементов зависит от инженерно-геологических условий территории, на которой производятся инъекционные работы [520].

- Портландцемент типа I используется для приготовления инъекционных растворов в большинстве случаев, когда не требуется использовать специфические свойства других типов цементов.
- Портландцемент типа I A – аэрированные инъекционные растворы типа I.
- Портландцемент типа II – способен сопротивляться умеренной сульфатной агрессии и отличается пониженной теплотой гидратации.
- Портландцемент типа II A - аэрированные инъекционные растворы типа II.
- Портландцемент типа III используется, когда требуется относительно быстрый набор прочности. Вследствие большей дисперсности, этот цемент наиболее эффективен для инъекции тонкотрещиноватых массивов грунтов, а также для инъекционных работ в основании гидротехнических сооружений.
- Портландцемент типа III A - аэрированные инъекционные растворы типа III.
- Портландцемент типа IV отличается пониженной теплотой гидратации и пониженной скоростью набора прочности, поэтому используется в случаях большого расхода инъекционного раствора. В отмеченных ситуациях возможно также использование портландцементов типа I и II с пуццолановыми добавками.
- Портландцемент типа V точно соответствует английскому термину «сульфатостойкий цемент» и применяется в сильно агрессивных средах. Цемент типа V отличается от цемента типа III более грубым помолом, поэтому для тонкотрещиноватых грунтов предпочтительно все же использование инъекционных растворов, приготовленных на основе цемента типа III с пуццолановыми добавками.

Необходимо отметить, что в геотехнике упомянутые типы портландцементов используются наиболее часто [520]. Тем не менее, в специфических условиях могут использоваться и другие типы цементов [64, 335, 355, 520]:

- глиноземистый цемент (предложен во Франции в начале XX века), главным компонентом которого является монокальциевый алюминат (от 35 до 65 %), отличается высокой прочностью цементного камня на ранних сроках твердения при нормальной скорости схватывания, может твердеть при отрицательных температурах из-за большого

тепловыделения при гидратации, устойчив к воздействию сульфатной агрессии и морской воды, пожароустойчив;

- шлакощелочные вяжущие представляют собой металлургические шлаки или отходы фосфорного производства, активированные гидроксидами или карбонатами щелочных металлов (содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  колеблется от 3 % до 6%);
- известково-шлаковый цемент – продукт совместного помола гранулированного доменного шлака и извести (10-30 %) с добавлением до 5 % гипса или ангидрита;

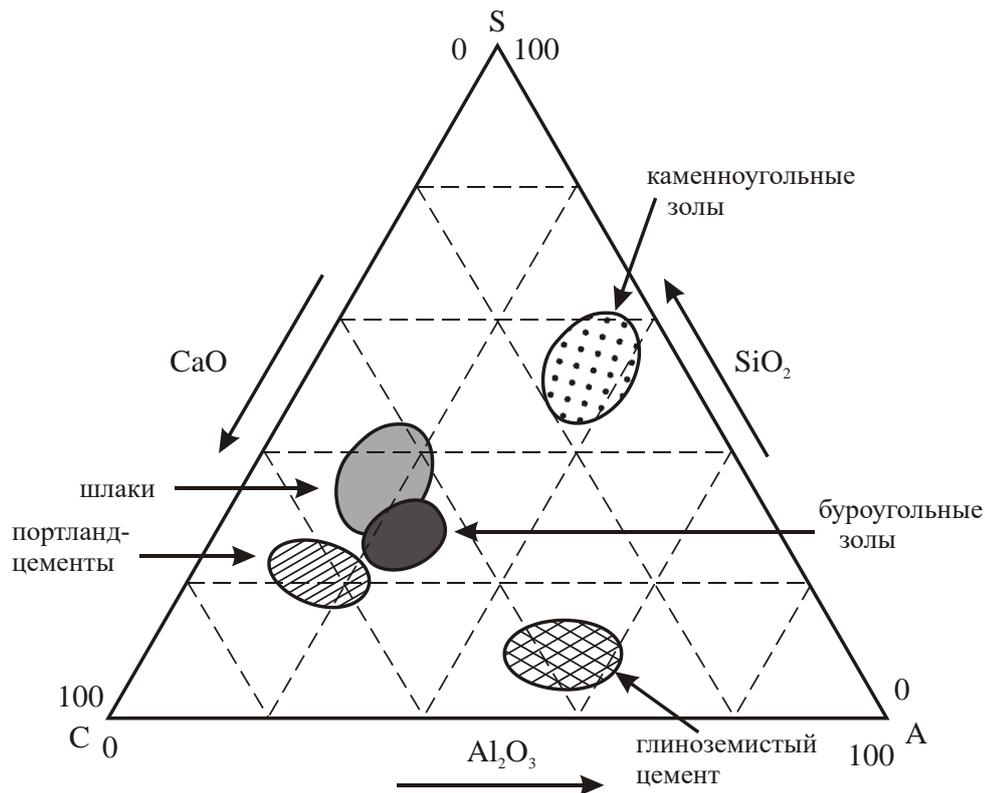


Рис.117. Состав зол-уноса в сравнении с портландцементом и шлаком [цит. по 64]. Источники: [335, 522].

C – CaO, A –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , S –  $\text{SiO}_2$

- зольные и шлаковые цементы (“blended cements” по ASTM C595), которые получают путем совместного тонкого помола портландцементного клинкера и золы ТЭЦ (до 20 %) или гранулированного доменного шлака (не более 60 %) с добавлением двуводного гипса - не более 3,5 % в пересчете на  $\text{SO}_3$  (рис.117);
- расширяющийся цемент, получаемый при добавлении 30 % двуводного гипса к глиноземистому цементу, часто именуется как «компаунд Клейна», который при гидратации увеличивается в объеме на 1-1,5 %, и твердеющий за счет образования этtringита.

В последнее время широкое распространение получили ультрадисперсные цементы (впервые введены в практику в Японии в начале 1970-х годов), которые представляют собой разновидности портландцементов или шлакопортландцементов более тонкого помола. Согласно рекомендациям ACI Committee 552 (США), необходимо, чтобы у цементов марки «ultrafine» размер частиц клинкера не превышал 15 мкм. В отечественной нормативной литературе к высокодисперсным (микро-) цементам относятся материалы с удельной поверхностью больше 10000 см<sup>2</sup>/г (п.6.3.19 СП 45.13330.2011) [267]. Для примера, на рис.118 представлены кривые гранулометрического состава некоторых ультрадисперсных цементов, выпускаемых в США и Японии.

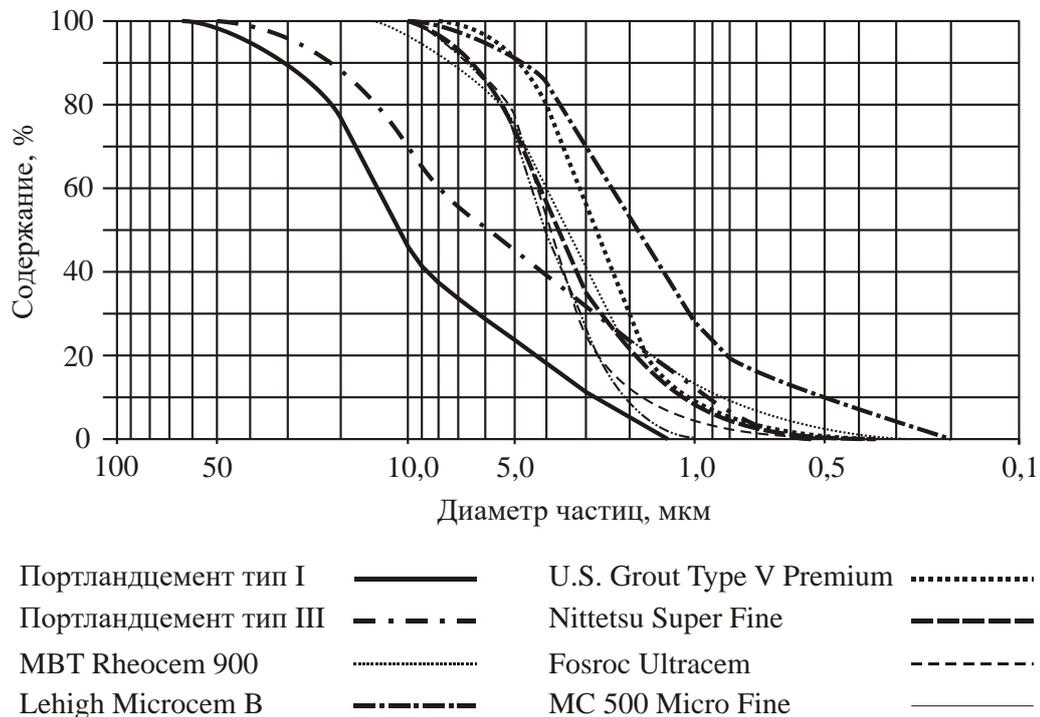


Рис.118. Гранулометрический состав некоторых ультрадисперсных цементов [520]

Обычно удельная поверхность таких цементов превышает 8000 см<sup>2</sup>/г.

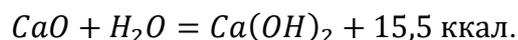
В отечественной практике инъекционного закрепления грунтов наиболее широкое распространение получил ультрадисперсный цемент «Microdoor» («Dyckerhoff AG», Германия). Этот цемент имеет несколько торговых марок, обозначаемых “X” –  $D_{95} < 6,0$  мкм, “U” –  $D_{95} < 9,5$  мкм, “F” –  $D_{95} < 16,0$  мкм и “S” - стабилизированный.

Аналогичные продукты итальянского производства – Microleg и SEMILL. Первый выпускается в двух модификациях: с  $D_{95} < 25$  мкм (удельная поверхность 8000-9000 см<sup>2</sup>/г) и с  $D_{95} < 10$  мкм (удельная поверхность 11000-14000 см<sup>2</sup>/г). Второй также имеет две

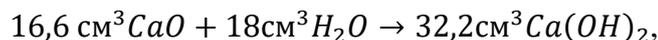
модификации: «СЕМІІІ І» – ординарный ( $D_{95} < 7$  мкм), и «СЕМІІІ S» – с добавлением бентонита, стабилизированный диспергантами.

### **Известковые вяжущие.**

Известковые вяжущие получают путем обжига карбонатных пород до удаления углекислоты. Образующийся в результате обжига продукт в виде окиси кальция (негашеной извести) представляет собой тонкий порошок с удельной поверхностью от 3000 до 10000 см<sup>2</sup>/г и плотностью твердых частиц 3,37 г/см<sup>3</sup>. То есть, по дисперсности негашеная известь занимает промежуточное положение между обычным клинкером и ультрадисперсным цементом. При взаимодействии с водой происходит бурная экзотермическая реакция гашения:



Помимо значительного тепловыделения, процесс гидратации негашеной извести и переход ее в форму гидратной извести сопровождается снижением плотности части до 2,34 г/см<sup>3</sup> и соответствующим увеличением объема твердой фазы:



что означает увеличение объема почти в два раза - около 97 % [64].

Сейчас выпускают кальциевую негашеную известь, магниальную и доломитовую негашеную известь. Содержание активных  $CaO+MgO$  в кальциевой негашеной извести колеблется от 70 до 90 % в зависимости от сорта, активного  $MgO \leq 5$  %, непогасившихся зерен  $\leq 7-11$  %. В магниальной негашеной извести – 65-85 %, 20 % и 10-20 % соответственно, а в доломитовой – 65-85 %, 40 % и 10-20 % соответственно (ГОСТ 9179-77) [93].

Чем выше содержание магнезия в негашеной или гидратной извести, тем больше количество тепла, выделяемого при взаимодействии извести с водой. В зависимости от исходных сырьевых материалов, получают известковые вяжущие с различными свойствами, что может повлиять на характер и интенсивность их взаимодействия с различными грунтами, поэтому необходимо тщательно оценивать свойства как извести, так и грунта при проектировании искусственных материалов на их основе [64].

### **8.3.2. Тип II. Группа IIa. Неорганические коагуляционные вяжущие**

#### **Суспензионные растворы на основе глин.**

Глинизация в нашей стране впервые предложена и осуществлена А.И.Гертнером в 1928 г. при проходке ствола одной из угольных шахт Кизеловского бассейна в закарстованных известняках [90]. Позже применялась при проходке шахтных стволов в Соликамске и других

районах. Необходимо отметить, однако, что инъекционные растворы, приготовленные на основе чистых глин, исторически применяли только в первой четверти XIX века во Франции при закреплении аллювиальных водонасыщенных галечников [520]. В настоящее время глинистые суспензии потеряли свое значение, прежде всего из-за широкого применения так называемых модифицированных цементов, (наиболее широко на мировом рынке представлены: MBT Rheocem 900, Microcem B, Nittetsu Super Fine, Fosroc Ultracem, M 500 Micro Fine, Mikrodur), размер частиц которых не превышает 10-24 мкм [20, 520].

В зарубежной практике суспензии на основе бентонитов или глинистых грунтов использовали для уплотнения грунтов на таких значимых объектах как: дамба Lac Noir, дамба Notre Dame de Commiers, фабрика Fessenheim (Франция); дамба Sylvenstein, гидроэлектростанция Finsing (Германия); дамба Bou-Hanifa (Алжир); дамба Mangla (Пакистан); дамба Mission (Канада); плотина Aswan (Египет). Конечно, в этих случаях глинистые суспензии применялись не в чистом виде, а в сочетании с жидким стеклом, к которому в качестве отвердителей добавлялись хлорид кальция или алюминат натрия [490].

При глинизации концентрация глинистых растворов подбирается в зависимости от характера и размера трещин или каверн и пустот в породе. Преимущественно при нагнетании используют глинистые суспензии с плотностью 1,1-1,5 г/см<sup>3</sup>, при этом нагнетание производится под давлениями не менее 15-20 атм., так как только при этих условиях удастся отпрессовать избыток воды из суспензии и достигнуть уплотнения трещин и каверн в породе [2, 5, 281]. Концентрация ограничивается способностью растворов расслаиваться, подвижностью и перекачиваемостью насосами. Последнее обстоятельство требует применения растворов с величинами растекаемости по конусу АзНИИ около 12-13 см [281].

Для глинизации можно использовать как природные глинистые грунты, залегающие непосредственно в месте, где планируется проведение работ, так и коммерческие продукты, представляющие собой модифицированные, практически мономинеральные глины (например, бентонит), содержащие небольшое количество примесей (кварц, кальцит). Природные глинистые грунты, в свою очередь, делятся на две группы: низкопластичные и высокопластичные. Первые, к которым относятся пылеватые грунты любого генезиса и гляциальные отложения (содержат в своем составе значительное количество крупнообломочного и песчаного материала), используются только как инертные наполнители. Вторые – элювиальные, аллювиальные и морские отложения - могут использоваться и как наполнители, и как основное вещество. В состав глинистой фракции природных глинистых грунтов в различных соотношениях входят каолинит, монтмориллонит, гидрослюда и смешаннослойные минералы [385]. Глинистые грунты, отобранные для использования в

качестве инъекционного материала должны иметь верхний предел пластичности выше 80 %. По способности образовывать стабильные суспензии, глинистые минералы располагаются в ряд: палыгорскит (7-13 %), монтмориллонит (22 %), гидрослюда (43-47 %), каолинит (более 47 %). Наилучшими коагулянтами являются тяжелые суглинки и полиминеральные глины [281].

Вязкость бентонитовых суспензий изменяется от 15 до 20 сП, означая, что суспензия содержит от 35 до 60 кг/м<sup>3</sup> сухого вещества в зависимости от физико-химических характеристик бентонита, преимущественно, природы обменных катионов [490].

Если для приготовления суспензий используют природные глины, то оптимальная концентрация глинистых растворов будет зависеть также от химико-минерального состава глин, состава обменных катионов, характера и концентрации природных электролитов. Регулирование состава и свойств глинистых растворов достигается также специальным подбором песчано-глинистых смесей с различной концентрацией коллоидов. Рекомендуется, чтобы частиц размером 0,01-0,05 мм содержалось до 40 %; частиц размером 0,05-0,005 мм - до 35-65 %; частиц размером менее 0,005 мм - до 15-30 %; частиц менее 0,001 мм – не более 10 %. Частицы крупнее 2 мм подлежат удалению [281].

В случае применения малодисперсных глин с целью повышения проникающей способности инъекционных растворов, используют различные диспергаторы или пептизаторы. Пептизированные бентонитовые суспензии могут с успехом использоваться для инъекционной обработки мелких песков. В зарубежной практике первый патент на использование пептизаторов при глинизации был выдан более полувека назад [487]. Предложенная автором процедура предполагала двухстадийную обработку: на первой стадии в грунт инъецировался 0,25—10 % водный раствор тетрапирофосфата натрия -  $Na_4P_2O_7$ , а на второй стадии – бентонитовая суспензия. Более того, действия дефлокулянта обычно бывает достаточно для обеспечения повторной инъекции бентонитовой суспензии. Одностадийная инъекционная обработка мелких песков может проводиться следующим составом: 10 %-ная суспензия бентонита с добавлением 1 % пирофосфата натрия. Именно такие растворы были использованы в Египте, при строительстве Ассуанской плотины [490].

В отечественной практике в качестве добавок, изменяющих физико-химические свойства глинистых и цементно-глинистых суспензий, рекомендованы следующие: сода каустическая NaOH, карбонат натрия  $Na_2CO_3$ , тринатрийфосфат  $Na_3PO_4 \times 12H_2O$  (диспергаторы); гексаметафосфат натрия  $(NaPO_3)_6$ , жидкое стекло, сульфитно-спиртовая барда, полифенол лесохимический (ПФЛХ), фтористый натрий NaF, нитроглицерин (пластификаторы, уменьшающие водоотдачу) [206]. В случае высокодисперсных глин для

регулирования агрегатного состояния суспензий используют хлористый кальций, гашеную известь и др. [281].

С.Сарон (1955) получил патент на оригинальный способ повышения проникающей способности бентонитовой суспензии в мелкодисперсные пески. Сущность метода состоит в формировании стабильных пузырьков газа в инъекционном растворе. Это достигается путем добавления в суспензию пенообразующих поверхностно-активных добавок, например, сульфонированных жирных спиртов и газогенерирующих веществ типа карбидов алюминия или кальция [342].

В 1936 г. был предложен и позднее – в 1940 г. - запатентован метод, основанный на замедлении сольватации бентонита в процессе приготовления суспензии [506]. То есть, частицы бентонита покрываются тонкой гидрофобной пленкой, обычно нефтяной, потом суспендируются водой и затем приготовленный раствор инъецируется в грунт. Похожий результат достигается и при добавлении в бентонитовую суспензию водного раствора акриловой смолы: состав, рекомендованный Progil Company в 1974 г. для обработки дисперсных грунтов [490].

### **8.3.3. Тип II. Группа IIб. Органические коагуляционные вяжущие Суспензионные растворы на основе органических коллоидов.**

Эти реагенты изначально разрабатывались как буровые растворы и лишь впоследствии было экспериментально установлено, что они с успехом могут использоваться для тампонирувания грунтов, а в последнее время показано, что они обладают существенным сорбционным потенциалом. К этой группе относятся альгинаты, целлюлоза, казеин и поливинилпирролидон [490]. Безусловно, использование указанных реагентов существенно дороже, чем жидкого стекла. Тем не менее, они обладают рядом преимуществ, а именно: эти вещества нетоксичны, химически инертны, и требуются в небольших количествах. Однако, существует риск полного разложения образовавшихся гелей грунтовыми бактериями.

*Растворы на основе альгинатов (солей альгиновых кислот).* Альгиновые кислоты являются полисахаридами, молекулы которых связаны в линейные цепи (рис.119) Соотношение между отдельными мономерными звеньями изменяется в широких пределах и зависит от исходного сырья. Растворенные в воде альгинаты (соли моновалентных катионов) превращаются в гель, либо в результате взаимодействия с кислотами (образуется альгиновая кислота), либо - с солями двух- и трехвалентных катионов (альгинаты этих катионов также

нерастворимы вследствие формирования перекрестных связей, возникающих между отдельными полимерными цепочками).

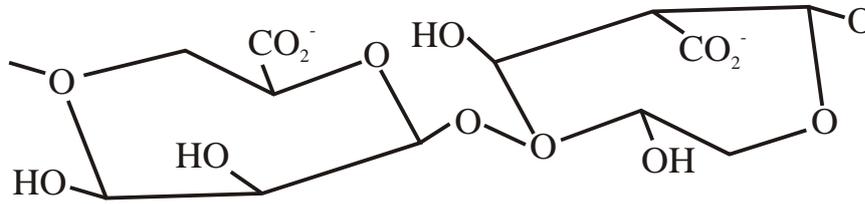


Рис.119. Структура альгиновой кислоты

При добавлении к альгинатному порошку воды, последний диссоциирует на ионы натрия ( $\text{Na}^+$ ) и альгината. После диссоциации появляется возможность реакции анионов альгиновой кислоты с ионами кальция, добавляемыми в качестве отвердителя. В результате, отдельные цепочки полианионов альгиновых кислот перекрестно связываются ионами кальция, что приводит к формированию эластичного геля и полимеризации массы. Реакция проходит очень быстро, поэтому необходимо наличие замедлителей реакции. Наиболее распространенный замедлитель – фосфат натрия ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ), первым связывает большинство ионов кальция, образуя малорастворимый фосфат кальция ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ). При этом реакция схватывания альгината затормаживается до тех пор, пока замедлитель полностью не прореагирует. Время схватывания может значительно меняться в зависимости от температуры воды для замешивания. Холодная вода увеличивает рабочее время, а теплая сокращает.

Первая рецептура на основе альгината, предложенная R.J.Ball (1939), предполагала одноактную или последовательную инъекцию 17 %-го водного раствора альгината натрия в сочетании с раствором хлористого кальция [320]. При одноразовой инъекции растворы смешивались в соотношении 3:1. Лабораторные исследования показали, что разработанный состав имеет высокую вязкость (редко менее 40 сП), даже при добавлении пептизаторов, таких как танин, гуминовая кислота, лигнин, щелочные фосфаты и др. Еще одним отрицательным свойством рецептуры является частичное загустение смеси сразу после добавления соли двухвалентного металла к альгинатному раствору. Возможность использования замедляющего действия коагулирующих реагентов для увеличения времени густения осталась неисследованной [490].

Компания Soil Mechanics Ltd. (1961) запатентовала инъекционный раствор следующего состава: альгинат натрия с добавлением 1% хлорида кальция и 1% этилацетата. Последний

гидролизуется до спирта и уксусной кислоты, которая, в свою очередь, вызывает гелеобразование [490].

M.Dowell (1962) предложил использовать комплексную добавку загустителя и пептизатора к основному раствору альгината. Предложенная рецептура включает раствор альгината натрия, фосфат аммония и формальдегид [359].

*Растворы на основе целлюлозы.* Инъекционные растворы этого типа генерируют гели, которые сравнительно хорошо тампонируют поровое пространство мелкообломочных грунтов, и при этом не обладают токсичностью и коррозионной активностью по отношению к строительным конструкциям. Loomis A.G. (1936) с соавторами предложил серию тампонажных коллоидных растворов на основе производных целлюлозы. Отметим следующие [428]:

- раствор, состоящий из 1 части вискозы (ксантогенат целлюлозы общей формулы  $[C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(OCSSNa)_x]_n$ ) и 10 частей воды (или воды, подкисленной уксусной кислотой);

- 5,4 %-ый раствор гидроксиэтилцеллюлозы ( $[C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(OC_2O_5)_x]_n$ ) в 5-7 %-ом растворе гидроксида натрия. Массовая доля гидроксиэтилцеллюлозы может быть увеличена до 8,6 % при увеличении концентрации щелочи до 10 %;

- 33 %-ый раствор оксидцеллюлозы или 36- %-ый раствор гидроцеллюлозы в 2-х нормальном растворе гидроксида натрия;

- 7,55 %-ый раствор ацетата ( $[C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(OCOCH_3)_x]_n$ ) целлюлозы в ацетоне или 5,7 %-ый раствор – в уксусной кислоте. Вязкость растворов – около 2,6 сП;

- или 5 %-ый раствор нитрата ( $[C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(ONO_2)_x]_n$ ) целлюлозы в смеси 1:1 этилового спирта и этилацетата. Вязкость раствора – около 2,0 сП.

Все упомянутые растворы разработаны для тампонирования водонасыщенных грубозернистых песков. При разбавлении растворителя грунтовыми водами происходит осаждение гидратированной целлюлозы общей формулы  $(-C_6H_{10}O_5-)_n$ , которая, дополнительно адсорбируя молекулы воды, набухает и надежно тампонирует грунт [428]. Вязкость упомянутых растворов лишь незначительно отличается от вязкости воды, а время выпадения коллоида может изменяться от одного часа до суток. G.R.Wagner (1948) предложил использовать для тампонирования песчаных водонасыщенных грунтов водные растворы карбоксиметилцеллюлозы натрия с концентрацией от 1640 г на баррель и выше. При взаимодействии с подземными водами происходит выделение геля, надежно тампонирующего породы. Если минерализация подземных вод недостаточна, инъекция производится в две стадии: сначала нагнетается основной гелеобразующий раствор, а затем водный раствор

хлоридов кальция, железа, олова, сульфата железа или алюминия, нитрата бария, ацетата свинца. Концентрация коагулирующих солей рассчитывается из соображений достаточности для количественного осаждения геля карбоксиметилцеллюлозы натрия [513].

*Растворы на основе растительных углеводов.* Grebe J.J. (1935) предложил использовать водные растворы или суспензии крахмала или желатины [384].

Крахмал – общая формула  $(C_6H_{10}O_5)_n$  - представляет собой смесь линейного (амилозы) и разветвленного (амилопектина) полисахаридов. Соотношение амилозы и амилопектина в крахмале зависит от вида растения и стадии его развития; в среднем крахмал содержит 15-25 % амилозы и 75-86 %. Молекулы амилозы и амилопектина соединяются посредством водородных связей, выстраиваясь в радиальные слои и образуя гранулы. При нагревании дисперсии крахмала в воде водородные связи гидратируются, и гранулы начинают набухать от центра. Амилоза образует в горячей воде гидратированные мицеллы, но со временем ретроградирует (осаждается) в виде труднорастворимого геля. Амилопектин набухает и дает стойкие вязкие коллоидные растворы: он препятствует ретроградации амилозы. Амилоза вносит основной вклад в прочность осаждающихся гелей, тогда как от содержания амилопектина зависит вязкость коллоидов. Молекулярный вес амилозы влияет также на эластичность геля. Более длинные молекулы имеют тенденцию крепче связываться и образуют более прочные хрупкие гели [270].

Инъекционные растворы на основе крахмала готовятся следующим образом [384]. Крахмал или так называемый «грязевой крахмал» (побочный продукт при производстве крахмала, содержащий 90-95 % крахмала) смешивается с водой до состояния жидкой пасты, которая доводится до кипения. После гидролиза крахмал высушивается при 80 °С и размельчается до состояния пудры. Приготовленный таким образом порошок смешивается с водой в пропорции 1-10:99-90 и инъецируется в грунт.

Желатин – прозрачная вязкая масса, представляет собой продукт переработки соединительных тканей животных. Желатин смешивается с горячей водой в пропорции 1,5-10:98,5-90 и нагнетается под давлением в грунт. После остывания раствора в поровом пространстве грунта происходит осаждение геля.

Консистенция рабочих растворов и продолжительность индукционного периода зависят от начальной концентрации углеводов. После формирования геля существует опасность его полной деструкции различными видами бактерий.

*Растворы на основе казеина.* Казеин – смесь нескольких фосфопротеидов – представляет собой белый порошок без вкуса и запаха, практически нерастворимый в воде, однако растворимый в растворах солей и слабых щелочей, из которых выпадает в осадок при

подкислении. При взаимодействии с формальдегидом способен давать прочные пластики [296].

Hart S.P. (1940) предложил тампонажный раствор следующего состава [390]: от 5 до 20 % казеина в растворе буры или карбоната калия, с добавлением гидратированной извести, а также фенола, крезола или канифоли в качестве эмульгаторов. Однако, этот раствор характеризовался высокой вязкостью. Vonder Ahe K.L. и Zweifel H.C. несколько улучшили ситуацию, предложив двухрастворную технологию [511]. Сначала в грунт инъецируется раствор, содержащий 15-50 % казеина и гидроксида аммония – 3-4 части на 100 частей казеина. Затем – водный раствор формальдегида, приготовленный из расчета 3-4 части формальдегида на 100 частей казеина. Получающие гели надежно тампонируют водопроницаемые породы.

*Растворы на основе поливинилпирролидона (PVP).* Для инъекционного тампонирования водонасыщенных грунтов было предложено использовать 10 % водный раствор PVP. В качестве отвердителя использовались перекись водорода или гидразин. В зависимости от количества отвердителя, время гелеобразования можно регулировать от 30 минут до нескольких часов [490].

#### **Битумные эмульсии.**

Эмульсиями называются коллоидно-дисперсные системы, в которых одна жидкость в виде мельчайших капелек размером от 1 до 10 мкм диспергирована в другой жидкости, не смешиваясь с ней. Такими несмешивающимися жидкостями в подавляющем числе случаев являются битум и вода. В эмульсиях содержание битума составляет 50-65 %. Вещество, находящееся в раздробленном состоянии, называется дисперсной фазой, а жидкость, в которой взвешены капли дисперсной фазы – дисперсионной средой. Так как устойчивость эмульсии зависит от величины поверхностного натяжения на границе дисперсной фазы и дисперсионной среды, то для получения устойчивых битумных эмульсий вводят эмульгаторы, понижающие поверхностное натяжение. В качестве эмульгаторов применяют поверхностно-активные, катионогенные и анионогенные водорастворимые вещества. Эмульсии с анионоактивными эмульгаторами называют щелочными, с катионоактивными – кислыми. В качестве анионогенных эмульгаторов применяют мыла: щелочные соли жирных нефтяных, сульфонафтоновых, смоляных и других органических кислот, сульфитно-спиртовую барду и др. В качестве кислых эмульгаторов применяют катионовые мыла, которые по своей природе являются производными четвертичнозамещенного аммония и солями аминов [16, 281, 490].

В зависимости от свойств эмульгатора и содержания битума, можно приготовить эмульсии двух типов: прямые (эмульсии битума в воде) и обратные (эмульсии воды в битуме). Распад эмульсии при взаимодействии с минеральным материалом грунта происходит

вследствие нарушения равновесия коллоидной системы. При этом выделяется вода и капельки битума сливаются, образуя сплошную пленку [16, 281, 323].

В качестве возможных причин распада битумной эмульсии Аскалонов В.В. называет [16]:

- изменение температуры при нагревании или охлаждении;
- изменение концентрации эмульсии: при разбавлении водой происходит понижение концентрации эмульгатора, а при потере воды уменьшается прослойка дисперсионной среды между частицами битума;
- изменение концентрации эмульгатора вследствие адсорбции на минеральных компонентах;
- изменение поверхностного натяжения в системе путем введения коагулянтов;
- разложение эмульгатора путем введения септических веществ, культуры бактерий и т.д.

В качестве коагулянта битумной эмульсии могут служить:

- сильные электролиты, например,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  [16, 434, 502];
- амины с высокой молекулярной массой [435];
- гидролизующиеся эфиры - формиат- или этилацетат и т.д. [16, 503];
- тонкодисперсные минеральные вещества [502];
- гидроксиды алюминия, железа или олова [505];
- органические вещества, такие как гуминовые кислоты, желатин, латекс [504].

Количество коагулянта незначительно и составляет доли процента от общего объема эмульсии. Растворы электролитов вызывают мгновенную коагуляцию эмульсии, а, в случае использования сложных эфиров жирных кислот, распад битумной эмульсии происходит постепенно, что позволяет использовать одnorазтворную технологию [16, 323, 337]. Несколько позднее С.Сaron (1952), а также Н.Ж.Sommer & R.L.Griffin (1955) использовали в качестве коагулянта жидкое стекло и водорастворимые органические смолы соответственно. Такие растворы увеличивают жесткость закрепленного грунта, так что образцы, обработанные эмульсией, способны выдерживать гидростатическое давление до 100 Па [341, 479].

#### **Эмульсии синтетических смол.**

Справедливости ради необходимо отметить, что в практике инъекционной обработки грунтов были предприняты некоторые усилия для использования эмульсионных растворов другого типа, которые, однако, не нашли широкого промышленного применения частично из-за технологических трудностей приготовления инъекционного раствора, а частично – из-за его высокой цены. Среди подобных разработок можно отметить эмульсии эпоксидной и

полиэфирной смол, первоначально предложенные в 1962 г. Ischy E. и Glossop R. [398], которые, в отличие от битумных, можно использовать и для консолидации песчаных грунтов. В последующем такие инъекционные материалы подробно разрабатывал J. Warner [517].

Водные эмульсии поливинилового спирта и поливинилацетата наряду с лечением бетонной кладки, предлагались и для стабилизации песков [371]. Однако, такие эмульсии легко разбавляются водой без разделения на фазы, поэтому в их состав необходимо вводить водоотталкивающие добавки, например, определенные виды природных масел [490].

В 50-е годы XX века пристальное внимание исследователей привлекала возможность использования для закрепления песков эмульсий акрилонитрила и метилакрилата [361, 362, 395]. В частности, предлагались следующие составы растворов:

- к раствору, состоящему из 100 частей акрилонитрила, 800 частей воды, 1 часть дигидрата щавелевой кислоты, быстро прибавляется 0,5 %-ный раствор перманганата калия, полимеризация наступает через 30 минут;
- к раствору, содержащему 10 частей метилакрилата, 300 частей воды, 3 части эмульгатора (сульфонируемый амид органической кислоты), 1 часть дигидрата щавелевой кислоты, быстро прибавляется 0,25-ный раствор перманганата калия, полимеризация наступает в течение часа;
- к раствору, содержащему 500 частей метилметакрилата или метилвинилкетона, 4000 частей воды, 10 частей эмульгатора (сульфонируемый амид органической кислоты), 5 частей дигидрата щавелевой кислоты, быстро прибавляется 0,25-ный раствор перманганата калия, полимеризация наступает в течение 2 часов.

Необходимо отметить, что в подобных разработках для полимеризации используется окислительно-восстановительный процесс, поэтому состав окислителей варьирует достаточно широко. Тем не менее, несмотря на достаточно хорошо регулируемое время полимеризации, эмульсии подобного типа широкого применения не нашли [490].

G.E. Murray в 1952 г. показал возможность использования для уплотнения грунтов водных эмульсий латекса [439]. Латексы – это коллоидные водные дисперсии синтетических каучуков и других полимеров (полистирол, сополимеры стирола с 20-35 мас. % бутадиена). Латексы получают эмульсионной полимеризацией одного или нескольких диеновых, винильных, винилиденовых и других мономеров. Частицы синтетических латексов зачастую имеют сферическую или близкую к ней форму и стабилизированы ионогенным поверхностно-активным веществом чаще анионного типа (некаль, сульфанол, калиевое мыло диспропорционированной канифоли и др.). Спонтанно, с течением времени или вследствие специальной обработки (например, кислотно-щелочной), в латексной дисперсии образуются

вторичные агрегаты, напоминающие гроздья. Проникающая способность латексной эмульсии повышается, если массив предварительно обработан раствором тетрапирофосфата натрия [487].

Watson С.Е. предлагал использовать для тампонажного закрепления эмульсии парафина [518]. Исходный раствор имеет следующий состав: парафин с температурой плавления 125-130<sup>0</sup>F – 28 % (размер капель не более 5 мкм), олеиновая нефть – 1 %, катионный, анионный и неионный эмульгаторы – 1,25 %, вода – 69,75 %. Инъекционный раствор готовится разбавлением до концентрации парафина 0,2-2,0 % путем разбавления водой. Распад эмульсии происходит вследствие разбавления в течение 2-6 часов.

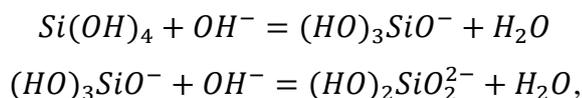
### 8.3.4. Тип III. Группа IIIa. Неорганические полимеризационные вяжущие

#### Инъекционные растворы на основе жидкого стекла.

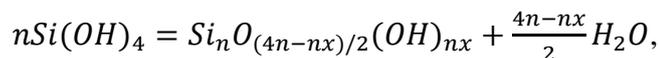
Растворимое жидкое стекло представляет собой смесь растворимых силикатов щелочных металлов, отвечающих общей формуле:  $R_2O \cdot nSiO_2$ . Величина  $n$ , называемая также силикатным модулем ( $M_c = \%SiO_2 / \%Na_2O \cdot 1,0323$ ) жидкого стекла, представляет собой отношение числа грамм-молекул двуоксида кремния к числу грамм-молекул окиси натрия. В соответствии с ГОСТ 13078-81 [96], силикатный модуль содового силиката натрия может колебаться от 2,7 до 3,5, сульфатного – 2,7-3,0 [64]. Коммерческий силикат натрия в США выпускается как водный (коллоидный) раствор с силикатным модулем от 1,6 до 3,9 [7], однако при химическом закреплении используют растворы с  $M_c$  выше 3, которые дают гели с клеящими свойствами [408]. При  $M_c > 4$  силикат натрия теряет стабильность.

Раствор силиката натрия представляет собой сиропообразную жидкость желтоватого цвета со взвесью угольных и кремнеземистых частиц, которая хорошо смешивается в любых соотношениях с водой [281]. При молярном соотношении  $SiO_2/Na_2O$  от 1:1 до 1:2 концентрированный раствор силиката натрия состоит, главным образом, из мономерных ионов -  $Si(OH)_4$  и  $H_3SiO_4^-$ . Однако предполагается, что в растворах с более высокими соотношениями, повышенное количество кремнезема способствует формированию небольших трехмерных, сконденсированных в объеме, силикатных полимерных ионов. В общем случае такие частицы по своей форме равноосные или же сферические. Атомы кремния внутри частицы связаны между собой через атомы кислорода, но на поверхности каждый атом кремния несет по крайней мере одну гидроксильную группу. Такие частицы находятся в состоянии равновесной растворимости с растворимым мономерным кремнеземом  $Si(OH)_4$ ,

находящимся, в свою очередь, в равновесии с мономерными силикатными ионами. К тому же, подобные частицы заряжены отрицательно в результате частичной ионизации поверхностных групп  $SiOH$  до анионного состояния и образования групп  $SiO^-$  по схеме [6]:



и, как результат,



где  $x$  – отношение концентрации  $OH:Si$  в частицах кремнезема, которое понижается по мере возрастания степени полимеризации  $n$ . При повышении pH происходит ионизация на поверхности согласно:



где  $z$  – число зарядов на поверхности полимерной частицы, содержащей  $n$  атомов кремния.

Экспериментально установлено [6], что полианионы кремнезема обнаруживаются в виде дискретных ионов преимущественно бициклической структуры [160]: бициклогексамер  $(Si_6O_{15})^{6-}$ , и, главным образом, бициклооктамер  $(Si_8O_{20})^{8-}$ . Такие частицы, служат зародышами для образования коллоидов размером около 1 нм в диаметре: После того, как подобная частичка окружается конденсирующимися на поверхности мономерными ионами, она становится «частицей кремнезема», имеющей сердцевину из  $SiO_2$ .

По мере того, как соотношение  $SiO_2:Na_2O$  становится больше 2:1, бициклы становятся центрами дальнейшей поликонденсации с образованием полимерных частиц почти сферической формы диаметром до 30 нм [160]. Расчеты, проведенные Р.Айлером показывают [6], что содержание полианионов в растворе с силикатным модулем 3,3 достигает 39 %, остальную часть кремнезема составляет главным образом мономер. При этом полисиликатная фракция не может иметь широкую область распределения полиионов или частиц по размеру в силу того, что, в соответствии с уравнением Освальда-Френдлиха меньшие по размеру частицы более растворимы и, следовательно, в конечном счете, все заряженные частицы будут находиться в пределах относительно неширокого интервала размеров.

В большинстве работ, выполненных после 1950 г. указывается, что в водных растворах силиката натрия при отношении  $SiO_2:Na_2O$  больше 2:1, мало димерных и тримерных ионов, а кремнезем распределяется между мономерами  $H_3SiO_4^-$  и трехмерными макроионами (преимущественно разветвленными тетрамерами и тримерами) или заряженными коллоидными частицами [34, 164, 318, 334, 360, 396, 420, 431, 443]. Дж.Эйвстон, основываясь на результатах ультрацентрифугирования силиката натрия в 0,5-2,0 М растворе NaCl,

установил, что, хотя циклический тетрамер и может являться важным компонентом, однако, в растворах должна существовать серия высших полимеров (степень полимеризации кремния может достигать 10-12), причем их молекулярная масса повышается сначала постепенно, а затем более быстро, по мере того как отношение  $SiO_2:Na_2O$  возрастает от 2:1 до 4:1 [321]. К такому же выводу пришли Б.И.Мархасев и И.Д.Седлецкий на основании кристаллохимических построений [163].

В более поздних работах показано [488], что циклотетрамер  $(Si_4O_{12})^{8-}$  в концентрированном жидком стекле в практически важном интервале модулей 2-3,5 занимает второе место после бициклооктамера. Согласно тем же данным, при модуле ниже 1,9, на первое место по концентрации выходит димер, а при модуле выше 3,5 – высокополимерные частицы, сформировавшиеся вокруг бициклооктамера и содержащие внутри атомы четырехсвязанного кремния, которые, по-существу, можно рассматривать как коллоидные частицы. Р.Айлер выражал сомнение в достоверности существования димеров, предполагая, что может иметь место комплекс двух мономеров  $HSiO_3^-$ , связанных водородными связями  $Si - OH - Si$  [6].

Исследования последних лет в основном подтверждают такую структуру жидких стекол с дальнейшими уточнениями. В частности, в работе Х.Роггендорфа с сотрудниками (2001) показано, что молекулярно-массовое распределение в жидком стекле не зависит от метода синтеза, что подтверждает равновесность системы [461].

При сильном разбавлении концентрированных силикатных растворов щелочных металлов понижается как концентрация гидроксил-ионов, так и величина pH, и, как следствие, значительная часть кремнезема превращается в высшие полимерные разновидности или коллоидные частицы. Следует отметить, что основное различие между полисиликат-ионами и очень небольшими отрицательно заряженными частицами коллоидного кремнезема, вероятно, заключается лишь в терминологии [6, 163]. М.М.Сычев (1986), обобщая результаты многочисленных исследований по строению силикатных растворов, отмечал, что в случае истинных растворов анионный комплекс включает не более 4 групп  $SiO_2$  и не превышает по длине 0,1 нм; в коллойдосодержащем растворе анионные поликомплексы насчитывают от 5 до 50 групп  $SiO_2$  и достигают 0,2 нм по размеру [275].

Раствор силиката натрия является щелочью, поэтому кремнезем будет осаждаться как гель при его нейтрализации кислотами или кислыми солями [6, 136, 408]. В настоящее время известно достаточно технологических рецептов, разработанных на основе жидкого стекла, поэтому их обобщение безусловно требует некоторой схематизации. В этой связи представляет интерес классификация модифицирующих добавок для силикатных клеев,

предложенная Даниловым М.Н., Корнеевым В.И. и Морозовой Е.В. на основе протекающих физико-химических явлений. По указанной классификации выделяют [цит. по 275]:

- кислые добавки – понижающие щелочность и способствующие формированию полисиликатных ионов (вещества, рН растворов которых меньше 11 – неорганические и органические кислоты, кислые соли, пиросоли, соли слабых оснований);

- осаждающие добавки – оксиды, гидроксиды, соли, органические соединения поливалентных металлов, образующие силикаты с меньшей растворимостью, чем щелочные металлы;

- высаливающие добавки – вызывающие перераспределение сольватной воды, что способствует полимеризации силикат-ионов (нормальные соли щелочных металлов);

- гидрофильные добавки – связывающие физически или химически воду (образующие кристаллогидраты, тонкодисперсные наполнители, цеолиты), что, повышая концентрацию раствора, также способствует формированию полисиликатных ионов;

- сшивающие добавки – органические соединения, способствующие за счет электронно-донорных групп сшиванию кремнекислородных олигомеров (спирты, простые эфиры, кетоны, амины, амиды – неионные водорастворимые соединения). Своими функциональными группами указанные соединения связываются с гидроксильными поверхностными группами кремнекислородных олигомеров посредством водородной связи, выполняя функции мостиков, сшивающих отдельные молекулы поликремниевой кислоты;

- кремнийсодержащие вещества – активный кремнезем, силикатные стекла, галогениды кремния, фторсиликаты, силициды, которые, взаимодействуя с жидким стеклом, повышают концентрацию силикат-ионов в растворе, способствуя полимеризации.

Таким образом, все многообразие реакций гелеобразования по физико-химическим параметрам можно свести к нескольким группам, что и было осуществлено в практике инъекционного модифицирования грунтов силикатными растворами.

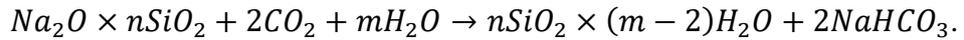
**Последовательное нагнетание вяжущего и отвердителя.** К этой схеме относятся двухрастворная и газовая силикатизация. Реакция между реагентами происходит практически мгновенно, чему, в частности, способствуют относительно высокие концентрации вяжущего: плотность растворов жидкого стекла составляет 1,35-1,44 и 1,19-1,35 г/см<sup>3</sup> соответственно [214, 281]. Качество получаемого геля зависит от количества отвердителя и от распределения реагентов по поровому объему.

*Двухрастворная силикатизация.* Отверждение силиката натрия происходит при нейтрализации щелочи хлористым кальцием ( $\rho = 1,26-1,28$  г/см<sup>3</sup>) по схеме [214, 293, 408]:

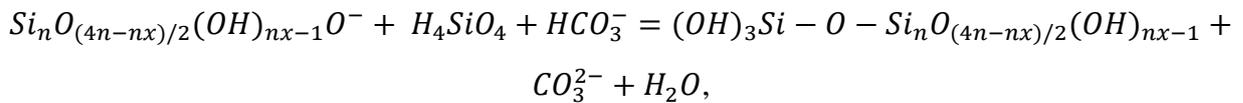


При соприкосновении раствора силиката натрия с раствором хлорида кальция на границе их раздела, образуется пленка геля кремневой кислоты. Через эту пленку из жидкого стекла в раствор  $CaCl_2$  диффундирует щелочь, образующая гидрат окиси кальция. Силикат натрия вследствие обеднения щелочью постепенно желатинизируется и, в конечном счете, целиком переходит в гидрогель кремневой кислоты [214]. Со временем гидроксид кальция вступает во взаимодействие с кремневой кислотой, образуя силикат кальция. Эта реакция протекает медленно, в течение многих месяцев [214, 281].

*Газовая силикатизация.* Отверждение силиката натрия происходит при карбонатизации щелочи силикатного раствора углекислым газом по схеме [64, 284]:



С.Д.Воронкевич и Л.А.Евдокимова полагали [70], что при нейтрализации раствора силиката натрия до pH 10,7 полисиликатные ионы разлагаются до мономеров кремневой кислоты, которая затем поликонденсируется с образованием объемного геля. Однако, Р.Айлер указывал [6], что при уменьшении концентрации гидроксил-ионов, равновесие в силикатных системах сдвигается в сторону высших полимерных разновидностей, которые и становятся частицами-зародышами при формировании объемного геля. В этой связи, результирующую реакцию можно записать следующим образом:

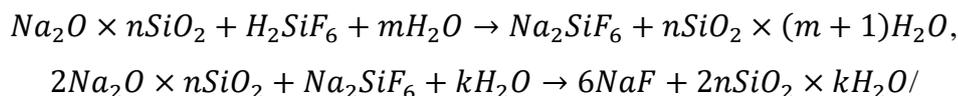


и так далее, до полной поликонденсации кремнезема в силикатном растворе.

*Смешение разбавленных растворов жидкого стекла с кислотами и кислыми солями (однорастворная силикатизация).* В этом случае формируются щелочные силикозоли (pH выше 10), а реакция, которая в концентрированных растворах происходит мгновенно, замедляется при разбавлении силикатного раствора водой и лимитируется количеством реагента, добавленного в систему, и/или скоростью его гидролиза в щелочных условиях. Поскольку прочность геля пропорциональна начальной концентрации силиката натрия, повышение эффективности силикатизации достигается путем добавления к рабочему раствору различных солей, либо повышающих силикатный модуль стекла, например,  $(NH_4)_2SiF_6$  [214], либо оказывающих высаливающий эффект, например,  $NaCl$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $NH_4OH$  и др. [264].

*Кремнефтористоводородная рецептура* (плотность жидкого стекла 1,3 г/см<sup>3</sup>) основана на специфических свойствах кремнефтористоводородной кислоты  $H_2SiF_6$ , комплексное строение молекулы которой и высокая потенциальная кислотность, проявляющаяся при

замедленном гидролизе в щелочной среде, определили ее применение в качестве коагулирующего реагента. Взаимодействие с силикатом натрия протекает в две стадии [214]:

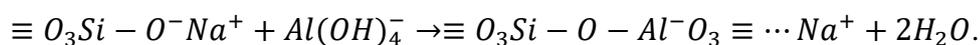


Первая фаза соответствует нейтрализации кислоты, которая сопровождается увеличением силикатного модуля силиказоля. Вторая стадия - более замедленная - обусловлена разложением аниона  $SiF_6^{2-}$  по схеме:  $SiF_6^{2-} \rightarrow SiF_4^0 + 2F^-$ . Скорость реакции разложения щелочью аниона  $SiF_6^{2-}$ , по И.Рысу [222], не зависит от концентрации щелочи, а прямо пропорциональна первой степени концентрации  $SiF_6^{2-}$ . Причем, взаимодействие продуктов гидролиза со щелочью протекает быстрее, чем расщепление  $SiF_6^{2-}$  [64].

*Алюминатная рецептура* (плотность жидкого стекла 1,15 г/см<sup>3</sup>) основана на коагуляции раствора силиката натрия раствором алюмината натрия. В соответствии с представлениями В.Е.Соколовича [262], разложение алюмината натрия в силикатном растворе обуславливает адсорбцию полианионов кремневой кислоты на поверхности гидроокиси алюминия, что приводит к образованию трехмерной сетки поликонденсата с захватом жидкой фазы.

Согласно более поздним представлениям [160, 275, 283], при добавлении щелочного раствора алюмината натрия к жидкому стеклу происходит резкое снижение вязкости последнего, поскольку увеличение содержания щелочей, с одной стороны, приводит к разрушению некоторой части полисиликатных анионов, а, с другой стороны, к увеличению содержания полимерных комплексов алюминия [275], основную часть которых при pH < 13 составляет димер  $[Al_2(OH)_2(H_2O)_8]^{4+}$ . В смешанном растворе сначала образуются ассоциаты типа  $[(OH)_3Al(OH)]^- \cdots ((H_2O)_x \cdots [OSi(OH)_3]^-$ , взаимодействие в которых алюминат- и силикат-ионов происходит по дефект-протон-дисперсионному механизму [275], а затем алюмосиликатные комплексы с оксомостиками  $Al - O - Si$ , за счет замещения кремния на алюминий.

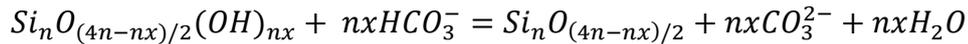
Это способствует связыванию полианионов кремневой кислоты поперечными связями, что приводит к росту степени полимеризации вплоть до перехода золя в пространственный гель по механизму аддитивной поликонденсации. При этом на поверхности алюмосиликатных полианионов образуются кислотные центры с присоединенным катионом натрия по механизму [160]:



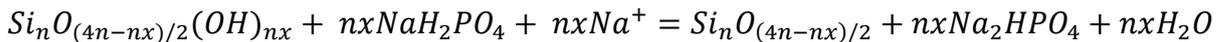
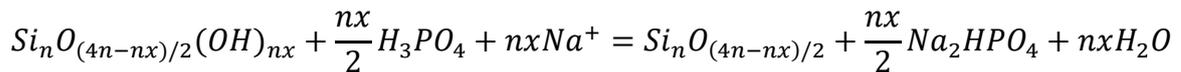
Комплексы «кислотный центр – катион натрия» ведут себя подобно нерастворимой в воде натриевой соли сильной кислоты: в отличие от силикатного, такой натрий не способен к гидролитическому выщелачиванию водой. Другими словами, первоначально происходит

образование алюмосиликатных полианионов, а дальнейшая поликонденсация золя протекает по аддитивному механизму.

*Бикарбонатная рецептура* основана на введении в жидкое стекло насыщенного раствора бикарбоната натрия. Очевидно, что в этом случае уменьшение общей щелочности системы в результате карбонатизации гидроксил-ионов приводит к резкому сдвигу равновесия в сторону формирования полианионов кремневой кислоты и, в конечном счете, к поликонденсации объемного геля согласно [493]:

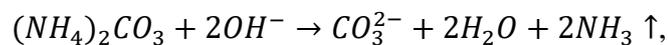
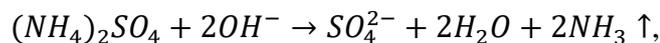


*Силикатно-фосфорнокислая рецептура* предполагает использование в качестве отвердителя фосфорной кислоты, забуференной раствором однозамещенного фосфорнокислого натрия ( $NaH_2PO_4$ ) или раствора одной соли без кислоты, поскольку она обладает собственным буферным эффектом при гидролизе. Основная реакция имеет аналогичный вид:



Для приготовления щелочного силикозоля раствор отвердителя подливается в разбавленный раствор силиката натрия. Переход из золя в гель происходит при нейтрализации 25-45 % щелочи при значении рН выше 10,5 [214].

В *аммонийно-силикатной рецептуре* в качестве отвердителя применяют сернокислый  $(NH_4)_2SO_4$  или углекислый  $(NH_4)_2CO_3$  аммоний. Свободный гидроксид натрия, присутствующий в жидком стекле, как более сильное основание, энергично вытесняет аммиак [264]:



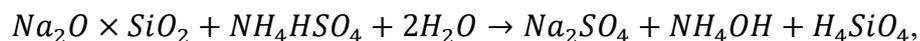
что приводит к нейтрализации раствора силиката натрия и поликонденсации кремнегеля. Оптимальная рецептура имеет следующий состав: силикат натрия с плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup> смешивается с раствором  $(NH_4)_2SO_4$  плотностью 1,35 г/см<sup>3</sup> в соотношении 1:0,75-0,85 или с раствором  $(NH_4)_2CO_3$  плотностью 1,35 г/см<sup>3</sup> в соотношении 1:0,75-0,8 [214].

*Щавелево-алюмосиликатная рецептура*, как указывалось в разделе 6.3, основана на использовании комплексного отвердителя  $C_2H_2O_4 + Al_2(SO_4)_3 \times 18H_2O$ , который получается растворением сернокислого алюминия в растворе щавелевой кислоты [281]. Собственно рецептура выглядит следующим образом: жидкое стекло с плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup> смешивается в соотношении 1:1 с отверждающим раствором – 5 г щавелевой кислоты +5 г сернокислого 18-

водного сульфата алюминия на 100 мл воды. Щавелево-алюмосиликатные растворы характеризуются вязкостью в интервале температур +16 - +20<sup>0</sup>С не выше 1,2-1,6 сП, которая не изменяется в течение времени 80-90% от индукционного периода. При снижении температуры с +30 до +10<sup>0</sup> С время гелеобразования не возрастает как у многих рецептов, а уменьшается с 1,5 часа до 0,5 часа [64, 281]. Прочность гелей на сжатие в односуточном возрасте (табл.47) колеблется от 4 до 14,5 кПа. Чем продолжительнее время гелеобразования, тем ниже прочность на одноосное сжатие. Минимальной прочностью 4,0-7,0 кПа характеризуются гели со временем гелеобразования 2-5 часов [64, 281].

Именно щавелево-алюмосиликатная рецептура была с успехом опробована для создания грунтового массива с высокой поглотительной способностью В.И.Сергеевым с соавторами [144, 239, 245, 246]

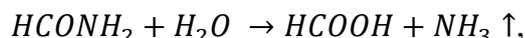
*Персульфатная рецептура.* Отверждение раствора силиката натрия осуществляется добавлением раствора персульфата аммония  $NH_4HSO_4$ . Рабочий раствор характеризуется вязкостью порядка 1-3 сП и плотностью 1,13-1,14 г/см<sup>3</sup>. При введении раствора соли в водный раствор силиката натрия происходит нейтрализация свободной щелочности последнего, сопровождающееся выделением аммиака по схеме:



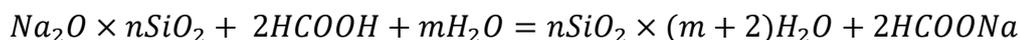
что приводит к формированию объемного геля кремнекислоты [68, 77].

***Смешение разбавленных растворов жидкого стекла с веществами, формирующими кислоты при щелочном гидролизе (однорастворная силикатизация).***

*Рецептура на основе формамида.* Формамид (амид муравьиной кислоты)  $HCONH_2$  в присутствии гидроксида натрия гидролизует с выделением аммиака до муравьиной кислоты [269]:



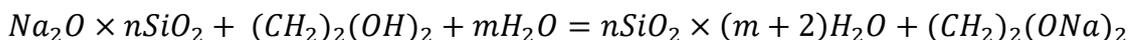
Выделившаяся щавелевая кислота нейтрализует щелочность силиказоля, образуя формиат натрия, что вызывает формирование объемного геля.



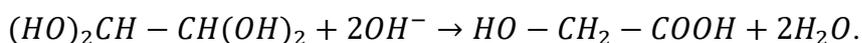
Обычно используется с добавкой ускорителя, в качестве которого применяют: хлорид, алюминат или бикарбонат натрия, цемент тонкого помола [408], молочную кислоту [1].

*Рецептура на основе этиленгликоля.* Этиленгликоль  $HO - CH_2 - CH_2 - OH$  ( $C_2H_6O_2$ ) является простейшим представителем многоатомных спиртов. Двухатомные спирты (гликоли) содержат в молекуле две гидроксильные группы при разных атомах углерода. Со щелочными металлами и щелочами гликоли образуют гликоляты, причем в реакции могут участвовать обе гидроксильные группы, так что последовательно можно получить одно- и двузамещенный

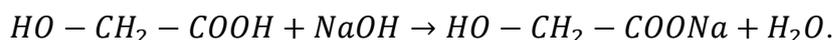
гликолят натрия [110]:  $NaO - CH_2 - CH_2 - OH$  и  $NaO - CH_2 - CH_2 - ONa$ . Ионы гидроксония, отщепляющиеся от молекулы этиленгликоля, нейтрализуют избыточную щелочность раствора, что приводит к увеличению силикатного модуля раствора жидкого стекла и резкому сдвигу равновесия в сторону образования полиионов:



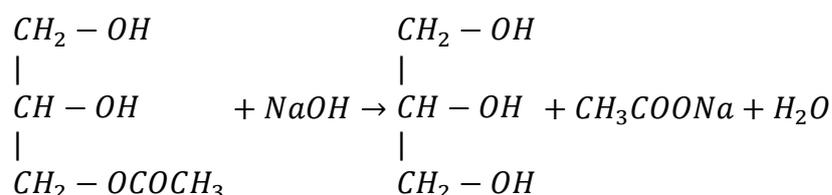
*Рецептура на основе глиоксаля.* Глиоксаль  $C_2H_2O_2$ , или щавелевый альдегид ( $O = CH - CH = O$ ), растворяется в воде с образованием дигидрата  $(HO)_2CHCH(OH)_2$ . В щелочной среде под действием ионов гидроксила претерпевает внутримолекулярную перестройку (реакция Канниццаро - деспропорционирование альдегидов, не содержащих водорода в  $\alpha$ -позиции по отношению к карбонильной группе), в результате чего окисляется до гликолевой кислоты  $HO - CH_2 - COOH$  [46]:



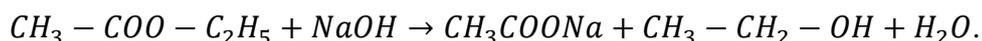
Последняя нейтрализует раствор жидкого стекла, образуя гликолят натрия:



*Рецептура на основе сложных эфиров карбоновых кислот.* В качестве отвердителей жидкого стекла в данной рецептуре используются глицериновые эфиры уксусной кислоты: моноацетин  $C_3H_5(OH)_2 - OCOCH_3$ , диацетин  $C_3H_5(OH) - (OCOCH_3)_2$  и триацетин  $C_3H_5O - (OCOCH_3)_3$ . Гидролиз всех производных карбоновых кислот приводит в щелочной среде к солям исходных кислот [88]. Например, для моноацетина щелочной гидролиз сопровождается образованием глицерина и ацетата натрия:



Силикатные растворы фирмы Солетанж (Франция) приготовлены на основе использования этилацетата – этилового эфира уксусной кислоты:  $CH_3 - COO - C_2H_5$ . Гидролиз этого соединения в щелочной среде идет с образованием ацетата натрия и этилового спирта:



Комплексный анализ этилацетатной рецептуры, проведенный ВНИИ оснований, показал [214], что качество получаемого геля очень сильно зависит от модуля жидкого стекла и, в том случае, когда его значение ниже 3,3, необходимо его повышение при помощи кремнефтористоводородной кислоты. Оптимальный состав рабочего раствора – 60 частей силиката натрия, 40 частей воды, 2-4 % этилацетата.

**Рецептуры на основе кислых силиказолей (однорастворная силикатизация) с рН в диапазоне 3,5-6,0.** Наибольшее распространение в практике получили силиказоли следующего состава [214, 281]:

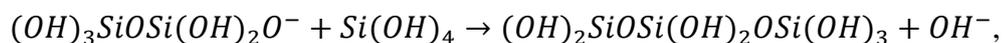
- силикатно-фосфорнокислый – силикат натрия с плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup> смешивается с ортофосфорной кислотой с плотностью 1,025 в соотношении 1:3,4-6,0;

- силикатно-алюмосернокислый - силикат натрия с плотностью 1,19-1,20 г/см<sup>3</sup> смешивается с комплексным отвердителем в соотношении 1,3:1,4. Комплексный отвердитель представляет собой 1,32-1,40 н раствор серной кислоты с добавлением сернокислого алюминия (концентрация в отвердителе – 0,36-0,38 н), который обеспечивает системе необходимый буферный эффект за счет образования ациди-сульфатных комплексов;

- силикатно-фтористосернокислый - силикат натрия с плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup> смешивается с раствором 5 %-ой серной кислоты, содержащей 0,5 % фтористого натрия, в объемном соотношении 1:1;

- акрил-силикатный - силикат натрия с плотностью 1,135 г/см<sup>3</sup> смешивается с раствором акриловой кислоты с концентрацией 10 % в соотношении 10:8 или с раствором акриловой кислоты с концентрацией 20 % в соотношении 10:14-14,5 [71, 72].

Основные теоретические положения процесса гелеобразования в кислых растворах, которая протекает по механизму агрегации, обобщены в монографии Р.Айлера [6, 7] и сводятся к следующему. Дискретные мономеры и олигомеры поликремневой кислоты с низкой молекулярной массой, формирующиеся при добавлении жидкого стекла в кислоту, практически не несут поверхностного заряда. Тем не менее, небольшая часть поверхностных силанольных групп ионизирована, причем, чем меньшее число поверхностных групп *ОН* приходится на один атом кремния олигомера, тем выше потенциальная кислотность частицы. При сближении двух частиц, одна из которых имеет ионизированную силанольную группу, между ними происходит образование силоксановой связи по механизму (на примере взаимодействия димер-мономер):



причем мономер и димер могут взаимодействовать между собой, однако, предпочтительнее присоединяются к более крупной частице, конденсируясь на ее поверхности. Более того, согласно модели Ф.Одвеля [448], мономер  $Si(OH)_4$  будет конденсироваться на поверхности растущей сферы предпочтительно на тех местах, где атом кремния несет лишь одну гидроксильную группу, т.е. на наиболее кислых и легко ионизируемых участках. Одновременно может происходить самоконденсация олигомера за счет ионизации близко расположенных гидроксильных групп, что приводит к формированию более компактных

трехмерных его разновидностей. Процесс продолжается вплоть до момента, когда образуется олигомер с ядром из безводного  $SiO_2$ , окруженного атомами кремния, которые образуют наружную гидроксильную поверхность частицы. В последующем, отдельные частицы кремнезема за счет агрегации связываются вместе в разветвленные цепочки с образованием в золе областей трехмерных полимерных сеток. Такие области продолжают увеличиваться, пока вся система не переходит в гелеобразное состояние.

### **Коллоидный кремнезем.**

Термин «коллоидный кремнезем» относится к стабильным дисперсиям или золям, состоящим из дискретных частиц аморфного кремнезема [7]. Стабильные концентрированные золи кремнезема, не выпадающие в осадок в течение нескольких лет, стали доступными с 1940 г., после того, как был найден способ приготовления однородных коллоидных частиц, больших по размеру, чем  $\sim 5$  нм, и стабилизированных при оптимальном количестве основания. В последующие 50 лет коллоидный кремнезем получил широкое распространение во многих областях промышленности, от фотографии до литейного производства. Наиболее традиционное его использование – в качестве регуляторов вязкости и поверхностно-активных свойств коллоидных систем, для изменения свойств различных поверхностей, как сшивающий агент, загуститель и наполнитель в органических полимерах [7]. Только в последние 10-15 лет коллоидный кремнезем начал использоваться в качестве инъекционного материала.

В традиционно выпускаемых химическими компаниями коммерческих продуктах размер частиц кремнезема не превышает 40 нм, преимущественно составляя 10-20 нм [7], а валовое содержание  $SiO_2$  составляет 15-57 %.

Концентрированные кремнеземистые золи стабилизируют с целью предупреждения образования силоксановых связей между частицами. Это достигается, во-первых, за счет образования ионных зарядов на частицах в присутствии щелочи, что обеспечивает удерживание их порознь из-за молекулярного отталкивания (основной механизм стабилизации коммерческих зелей), и, во-вторых, путем адсорбции, в общем случае мономолекулярного слоя инертного вещества, что предупреждает возможность прямого контакта силанольных групп  $Si-OH$  между собой. Последний случай называется стерической стабилизацией [7]. Стабилизация посредством возникающего вокруг частиц двойного ионного слоя проводится посредством добавления небольшого количества щелочи:  $NaOH$  - в количестве 0,3-0,6 %;  $NH_4OH$  - не более 0,2 % или алюмината натрия – не более 1,8-2 %, так что pH золя составляет 8-10.

Основная стадия в процессе образования геля – столкновение двух частиц кремнезема, обладающих достаточно низким зарядом на поверхности, после чего между ними образуется

силоксановые связи, необратимо удерживающие частицы вместе. Для формирования подобной связи необходимо каталитическое действие гидроксил-ионов, которые обеспечивают частичную ионизацию силанольных поверхностных групп [7]. Для начала гелеобразования необходимо понизить pH, увеличить ионную силу раствора или ввести многовалентные катионы. Время гелеобразования при этом может варьировать от нескольких минут до нескольких часов [437, 438].

В последнее время стали доступны модифицированные коллоидные кремнеземы, на поверхности частиц которых часть атомов кремния (приблизительно 30 %) изоморфно замещена на атомы алюминия. Такая модификация позволяет стабилизировать поверхностный заряд, величина которого уже не зависит от pH.

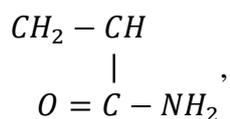
G.Moridis с соавторами провел лабораторные и полевые исследования по закреплению мелкозернистого песка (начальный  $K_{\phi} \sim 10^{-2}$  см/сек) растворами коллоидного кремнезема марок Nyacol 1440 и Nyacol DP5110 (модифицированный кремнезем) [437, 438]. Оба продукта выпущены PQ Corporation (USA). Рабочий раствор готовился путем смешивания коллоидного раствора с раствором хлорида натрия с концентрацией 4-7 % в соотношении 5:1, так что вязкость полученной смеси соответствовала приблизительно 5 сп. Время схватывания зависело от концентрации электролита, изменяясь от 30 мин (7 % раствор NaCl) до 7-10 часов (4 % раствор NaCl). При полевых исследованиях в качестве коагулянта использовался 35 % раствор хлорида кальция. Авторами показано, что в лабораторных условиях проницаемость опытных образцов резко уменьшается до значений  $K_{\phi} \sim 10^{-8}$  см/сек. Тем не менее, в натуральных условиях качество тампонирувания существенно хуже из-за неоднородного строения песчаного массива, содержавшего прослой крупных и гравелистых песков [521].

M.R.Noll с коллегами показал, что мелкозернистый песок, затампонированный 5 %-ной суспензией коллоидного кремнезема марки Ludox SM (DuPont's), уменьшает проницаемость в образцах до значений  $K_{\phi} \sim 10^{-8-7}$  см/сек, а опытного массива песков – до значений  $K_{\phi} \sim 10^{-6}$  см/сек. Радиус инъекции составляет 2-3 м [445].

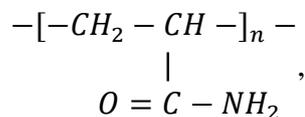
### **8.3.5. Тип III. Подгруппа б-1. Органические полимеризационные водорастворимые вяжущие**

#### **Акриламиды и акрилаты.**

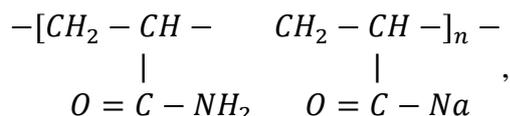
Все водорастворимые полимеры, получаемые на основе акриламида:



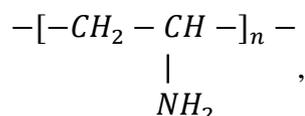
объединены общим названием «полиакриламиды» [143]. В эту группу входят полиакриламид (ПАА) – неионногенный полимер:



а также его анионные производные, например, частично гидролизированный ПАА:



и катионные производные, например, поливиниламин:

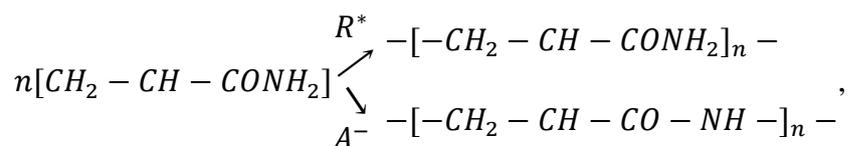


а также сополимеры акриламида с различными ионогенными и неионогенными мономерами.

Акриламид представляет собой белое кристаллическое вещество без запаха, плотностью 1,127 г/см<sup>3</sup> при 25<sup>0</sup>С, хорошо растворимое в воде. Впервые получен в 1893 г., однако промышленное производство началось только в начале 1950-х годов. Акриламид нашел широкое применение в нефтедобывающей промышленности [223]. Продукт неполного омыления полиакрилонитрила едким натром в мягких условиях, известный в стране под названием препарат К-4, успешно применяется как эффективный структурообразователь почв [18]. Акриламид сильноотоксичен, поскольку в живом организме полимеризуется с последующим отложением в мозговых тканях и печени [178].

Химические свойства акриламида определяются наличием амидной группы и двойной связи, сопряженной с карбонилем [308, с.30].

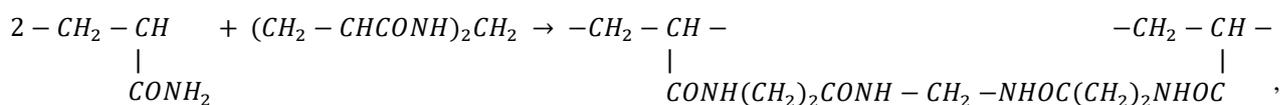
Акриламид легко полимеризуется в водных растворах с образованием линейного высокомолекулярного полимера под действием радикальных или ионных инициаторов, ультрафиолетового и радиационного излучения, ультразвука и электрического тока. Упрощенно радикальная и ионная полимеризация могут быть представлены схемой:



где знаками R\* и A<sup>-</sup> обозначены соответственно радикал и анион [143, 178]. При радикальной полимеризации рост полимерной цепи происходит из-за разрыва виниловой связи. При

анионной полимеризации амидный радикал взаимодействует с альдегидами, например, формальдегидом или глиоксалем. Именно продукты анионной полимеризации получили широкое применение в качестве стабилизатор почв [490].

Наиболее широкое распространение получила окислительно-восстановительная полимеризация акриламида в водном и водно-спиртовом растворе. При такой полимеризации можно получить высокую конверсию (до 99,6 %) и регулировать молекулярную массу конечного полимера введением в реакционную смесь так называемых активаторов: изопропилового спирта, тиосоединений [177], триэтанолamina (TEA), нитрилотриспропионамида (NTP), диметиламинопропионнитрила (DMANP) [408]. В практике наиболее известна реакция сшивки N,N'-метилден-бис-акриламидом [143]:



в результате которой отдельные полимерные цепочки превращаются в объемный гель.

Наиболее типичными окислительно-восстановительными системами при полимеризации акриламида в водных системах являются: персульфат аммония или калия - сульфит или гидросульфит натрия, перекись водорода, соли двухвалентного железа. При действии на акриламид сильных оснований в присутствии ингибиторов радикальной полимеризации, процесс протекает по ионному механизму [178].

Инъекционные растворы на основе акриламида выпускаются в виде коммерческих продуктов. Наиболее широкое распространение получили торговые марки: AM-9 (American Cyanamid Co), Sumisoil (Sumitomo Chemical Co), Rocagil (Rhone Progil). Первые два выпускаются в форме порошков, последний – в виде жидкости [490]. Все коммерческие инъекционные растворы имеют похожие характеристики и свойства. Они состоят из смеси двух органических компонентов: акриламида (или метанол акриламида, метакриламида и т.д.), количество которого, по существу, достигает 95 % смеси, и 5 %-ой добавки метилден-бис-акриламида. Прочность геля контролируется указанным соотношением. Если оно равно 97:3, то получается мягкий эластичный гель с низкой прочностью, если составляет 90:10, то гель получается более твердым и жестким. Чем меньше количество сшивающих агентов, тем выше способность геля к адсорбции молекул воды из водных систем, что приводит к его ослаблению. Так как коммерческие составы представляют собой твердые порошки, при использовании их надо отдельно разводить водой [408].

Начальная вязкость раствора увеличивается от 1 до 44 сП при изменении концентрации вяжущего от 5 % до 44 %.

Инъекционный раствор с концентрацией приблизительно 20 % имеет вязкость порядка 2 сП, хотя большинство полевых работ было сделано с использованием 10 %-го геля (начальная вязкость 1,2 сП). Когда необходимо закачать большое количество раствора за короткое время, используют 7-8 %-ные суспензии и, в особых случаях, 5 %-ные. Гель, обеспечивающий нормальное закрепление, имеет концентрацию 8-12 % [408].

Время гелеобразования, по существу, не зависит от концентрации акриламида, однако напрямую зависит от температуры, а также от сочетания концентраций отвердителя, ускорителя и ингибитора. И хотя время гелеобразования зависит от концентрации каждого из них, все же существует оптимальное соотношение, использование которого дает наибольший эффект. Солнечный свет может вызвать коагуляцию раствора акриламида при добавлении активатора.

Как уже отмечалось, акриламидные гели при умеренных температурах отверждаются двухкомпонентными редокс-отвердителями: перекисью водорода (жидкость) или персульфатом аммония в виде порошка. Активатором процесса выступает ряд органических соединений, таких как: триэтаноламин (TEA), нитрилотриспропионамид (NTP), диметиламинопропионнитрил (DMANP). Все три имеют определенные недостатки. DMANP – жидкость, наиболее эффективен для контроля времени гелеобразования, опасен для здоровья. NTP – порошок с ограниченной растворимостью, особенно при низких температурах. TEA – жидкость, коррозионно активная по отношению к металлам. Обычно перекись водорода и DMANP используют вместе: первый – в количестве 0,25-3 %, второй – 0,1-3 % [408, 490].

Время гелеобразования 10 %-го раствора акриламида при 20<sup>0</sup>C может изменяться от 1 до 25 минут. Для увеличения времени гелеобразования используют ряд веществ, действующих как ингибиторы, например, ферроцианид калия или феррат калия, в количестве 0,002-0,35 % (KFe). [408, 490]. Теоретически, время гелеобразования можно увеличить до нескольких часов, однако это сильно сказывается на качестве получаемого геля.

После добавления катализатора, рабочие растворы сохраняют постоянную вязкость вплоть до момента гелеобразования (рис.120). Реакция поликонденсации акриламида имеет экзотермический характер, причем температурный рост 20 %-го раствора при комнатной температуре может составить 30-40<sup>0</sup>F за 100 сек; при полимеризации 30-40 % раствора температура даже может превысить точку кипения воды. Рост температуры является важным

условием полного отверждения, поэтому в грунтах реакция идет более медленно, чем в лаборатории в экспериментах с чистыми гелями [408].

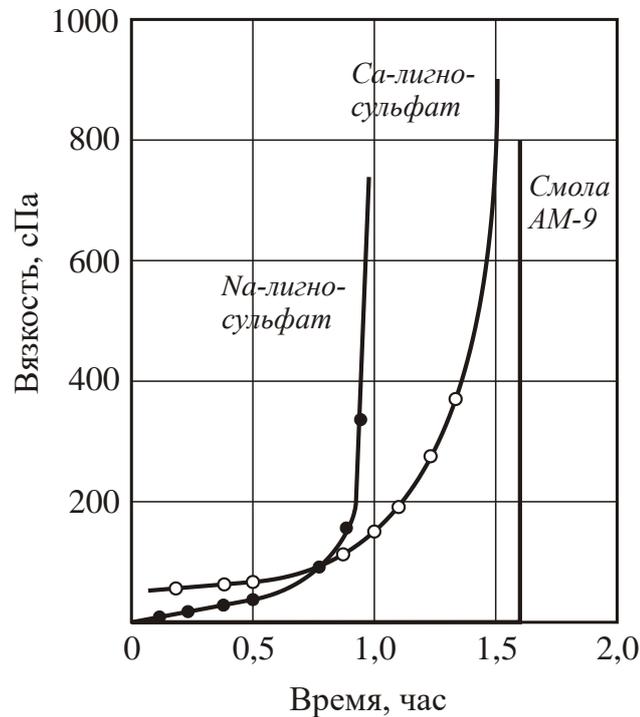


Рис.120. Изменение вязкости инъекционных растворов (по [490])

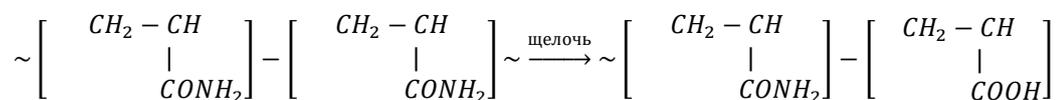
Некатализованные растворы характеризуются рН от 4,5 до 5, катализованные – около 8. Время гелеобразования хорошо регулируется при рН 8-11. При более высоких рН время гелеобразования уменьшается, при более низких – увеличивается вплоть до полного прекращения реакции в кислой области. В общем случае, подземные воды и грунтовые формации не вызывают существенного изменения рН, однако, кислотнo-основные условия необходимо жестко контролировать при работах вблизи химических предприятий или в массивах, предварительно подвергнутых цементации [408].

Акриламидные инъекционные растворы можно комбинировать с жидким стеклом, коллоидными суспензиями, битумными эмульсиями и другими инъекционными веществами [490].

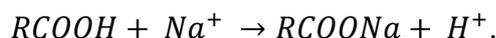
Акрилатные инъекционные растворы разработаны в начале 1980-х годов как замена токсичным акриламидам. Для целей инъекционного закрепления полиакрилаты хуже акриламидов по всем параметрам, однако, они существенно менее токсичны. Акрилаты не являются новшеством в прямом смысле. Еще в середине 50-х акрилат кальция был исследован Корпусом инженеров армии США [369], а детальные данные по акрилатам были параллельно опубликованы в ряде работ [394].

Водорастворимые полимеры и сополимеры акриловой и метакриловой кислот включают обширный класс разнообразных высокомолекулярных соединений. Представляют собой бесцветные жидкости с резким запахом. В промышленности в качестве сырья употребляют не только индивидуальные мономеры (акриловую  $CH_2 = CH - COOH$  и

метакриловую  $CH_2 = \overset{CH_3}{\underset{|}{CH}} - COOH$  кислоты), но также полиакриламид и полиакрилонитрил, гидролиз которых приводит к сополимерам акриловой кислоты [178]. Полиакриламид легко гидрализуется в присутствии щелочей, в результате чего амидные группы частично превращаются в карбоксилатные. Это приводит к увеличению размеров олигомеров и вязкости раствора [143]:

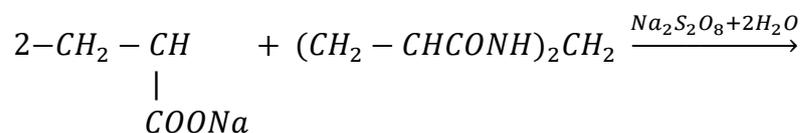


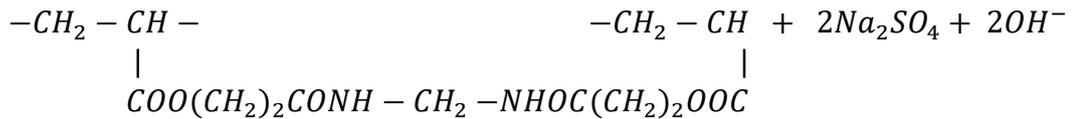
В инъекционном химическом закреплении в качестве мономеров применяются соли акриловой и метакриловой кислот – аммония, натрия, калия, кальция, бария, стронция и др. Эти мономеры получают реакцией обмена с хлоридами [178], например:



Все инъекционные составы акрилатной группы представляют собой смеси акриловых солей, подобранных из соображений оптимального сочетания низкой цены, малой растворимости и водноадсорбционных характеристик. Для всех требуются сшивающие агенты. Для АС-400 - это метилен-бис-акриламид. Все акрилатные составы требуют похожих редокс-отвердителей (триэтанолламин и персульфат аммония или натрия) и похожих ингибиторов (ферроцианид калия) [408]. В качестве активаторов, так же как и в случае акриламидных смол, используют триэтанолламин (ТЕА), нитрилотриспропионамид (NTP), диметиламинопропионнитрил (DMANP) и другие. Активаторы добавляют в количестве 0,1-5,0 %.

Наиболее распространенные коммерческие продукты АС-400 и Terragel 55-31 описаны производителем как смесь жидких акрилатных мономеров. Инъекционные материалы AV-110, Flexigel, AV-120 и Durigel представляют собой водные растворы акриловых смол и твердеют при добавлении персульфата натрия. Реакция полимеризации имеет вид, аналогичный акридамиду, и осуществляется по радикальному механизму:





Используются акрилатные смолы для закрепления песков или тонко трещиноватых пород. Для инъекции акриловые растворы смешиваются с водой в соотношении 1:3 и имеют вязкость порядка 1,2-2 сП. Время гелеобразования в зависимости от количества отвердителя изменяется от нескольких минут до 1-2 часов, в среднем составляя 20-30 минут. Добавление ингибитора в количестве до 0,04 % увеличивает время гелеобразования в 5-50 раз.

Получаемый гель в зависимости от степени полимеризации может быть пластичным или упругим, некоторые гели способны набухать (до 200 %), но давления набухания низкие. Акрилатные гели не токсичны и характеризуются очень низкой проницаемостью – приблизительно  $5 \times 10^{-11}$  м/сек. Прочность гелей невысока, однако прочность образцов закрепленного мелкозернистого песка может достигать приблизительно 100 psi (приблизительно 15 кг/см<sup>2</sup>) и выше уже через 48 часов после инъекции. [345, 408, 520]. Прочные, устойчивые гели получают при инъекции в водонасыщенные грунты. При работе в зоне аэрации гели дегидратируются и существенно увеличивают проницаемость [521].

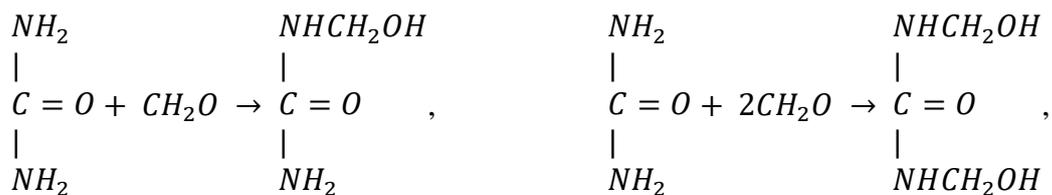
Модифицированные акрилатные смолы получают смешиванием с жидким стеклом – получаемые растворы имеют вязкость порядка 2 сП – или латексными полимерами – вязкость рабочего раствора в этом случае может достигать 15 сП.

#### **Карбамидная смола (аминопласты).**

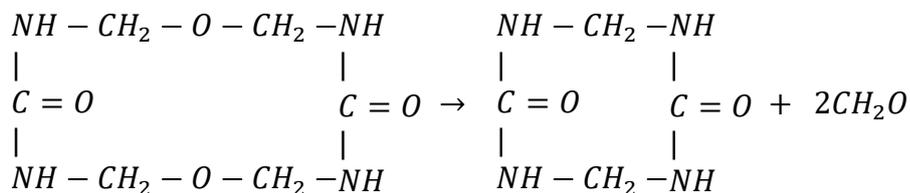
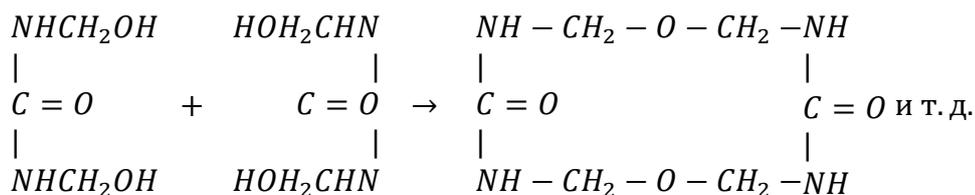
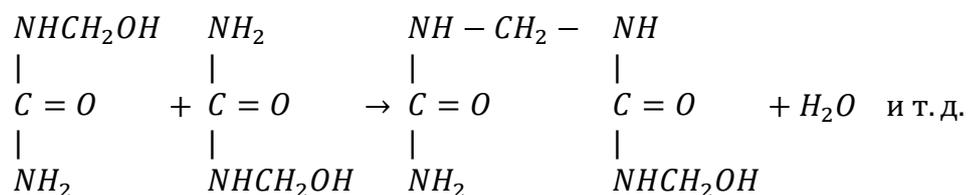
Карбамидные – мочевино(меламино)формальдегидные смолы различных модификаций представляют собой продукты совместной поликонденсации мочевины и ее производных (тиомочевины, меламина и др.) с формальдегидом. Другие полимеры, такие как параформальдегид, глиоксаль (дикарбонильное соединение общей формулы  $X_2CO$  или  $XYCO$ , где  $X=Y=H, Cl, F$  и т.д.), фурфурол могут замещать формальдегид для образования аминопластовой смолы. Однако такие комбинации для закрепления грунтов не используют. Так как образование смолы из двух компонентов требует нагрева, то первоначально аминопласты были использованы в нефтяной геологии [408, 490].

В зависимости от условий конденсации (температуры, pH среды) получают либо нерастворимые неплавкие вещества (метиленмочевины), либо растворимые плавкие продукты, называемые олигомерами или смолами [178].

Первичными продуктами взаимодействия мочевины и формальдегида в щелочной среде являются моно- и диметилмочевина, а общую схему взаимодействия можно выразить следующим образом [279]:

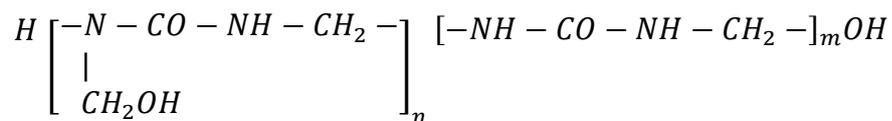


Согласно наиболее признанной на практике теории, механизм смолообразования рассматривается как процесс, в основе которого лежит реакция поликонденсации первичных продуктов. Эта реакция может протекать в нескольких направлениях. Одним из них является образование линейных полимеров при взаимодействии метилольных групп метилолмочевины с водородом амидных групп, другим – образование замкнутых цепей или колец, образуемых при взаимодействии метилольных групп друг с другом. Одни из вышеупомянутых реакций сопровождаются выделением воды и формальдегида с образованием смолообразных соединений, молекулы которых содержат эфирные ( $-\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 -$ ) и метиленовые ( $-\text{CH}_2 -$ ) связи. Другие реакции протекают только с выделением воды с образованием метилолметиленовых соединений различного строения. Отмеченные процессы в общем виде могут быть выражены [279]:



Водные растворы метилольных производных мочевины переводят в смолы по специальной технологии [177], которая предполагает прерывание процесса конденсации на промежуточной стадии либо ингибитором, либо регулятором pH, либо обоими реагентами вместе (например, нейтрализация муравьиной кислоты, содержащейся в формалине,

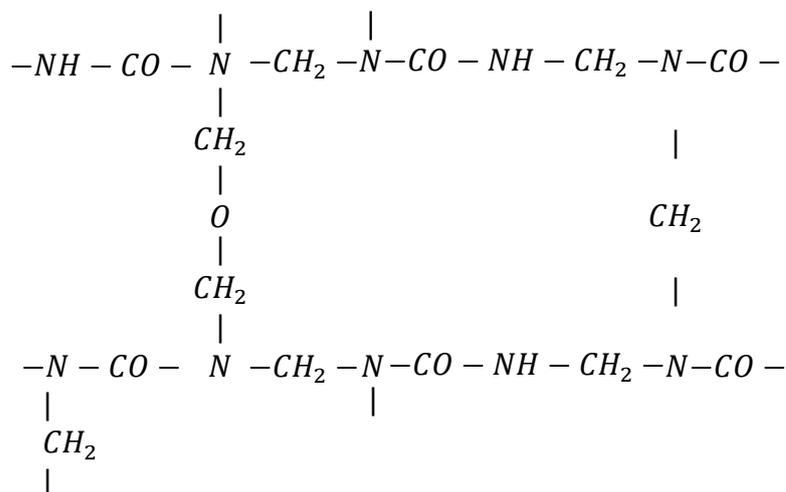
уротропином). В результате образуется так называемый олигомер или предполимер. Его строение выражается общей формулой:



где  $n = 1-6$ ,  $m = 0-4$  [178]. Характерной особенностью мочевиноформальдегидных смол является наличие на концах цепей и в основных цепях метилольных групп  $-CH_2OH$ , обеспечивающих растворение смол в воде.

Карбамидные смолы выпускают либо в виде 30-75 % водных растворов, содержащих также примеси формальдегида и метилового спирта, с вязкостью 20-1000 мПа×с, либо в виде порошков с размерами частиц 20-30 мкм и насыпной плотностью 400-600 кг/м<sup>3</sup> [178]. Отверждение смол происходит под действием кислотных катализаторов. При химическом закреплении грунтов наибольшее применение в качестве отвердителей получили соляная и щавелевая кислоты [214, 281], а также хлористый аммоний [264].

Переход мочевиновых смол из начального в отвержденное состояние является результатом протекания между цепями молекул химических реакций, сопровождающихся образованием поперечных связей, возникновение которых происходит как при взаимодействии только одних метилольных групп, так и при взаимодействии метилольных и амидных групп. Трехмерную пространственную структуру мочевино-формальдегидных смол схематически изображают следующим образом [178, 279]:



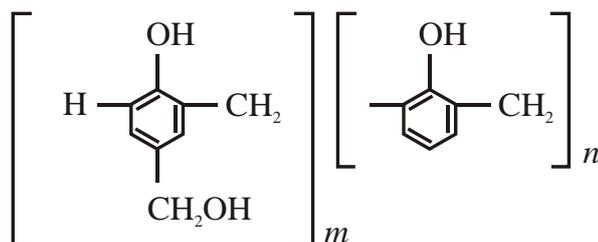
Отечественная практика создания тампонажных растворов целиком базируется на использовании карбамидных смол марки «крепитель М», «КМ-2», «КМ-3», «МФ-17» [69, 214]. За рубежом наиболее известны инъекционные растворы Rocagil (производство Rhone Poulenc, Франция), Herculox (Halliburton Company, США), Diarock (Nitro Chemical Ind., Япония), Суаналок 62 (American Cyanamid Company, США), которые выпускаются как

концентрированные жидкости, обычно разбавляемые грунтовыми водами непосредственно перед использованием [408]. Для разбавления смолы рекомендовано также использовать насыщенный раствор хлористого натрия (для закрепления некарбонатных песков) и 20 % раствор кремнефторида магния [214]. Время гелеобразования зависит от количества отвердителя и обычно не превышает 60 мин [214].

Так как в грунтах отверждение смолы происходит при температуре не выше 10-15 °С, то для повышения качества закрепления грунта используют модифицирование исходной карбамидной смолы меламином, фурфуролом, ацетоном и фуриловым спиртом, [64, 69] или совмещение карбамидной смолы с битумной эмульсией при массовом соотношении 50:50 [69, 152, 178].

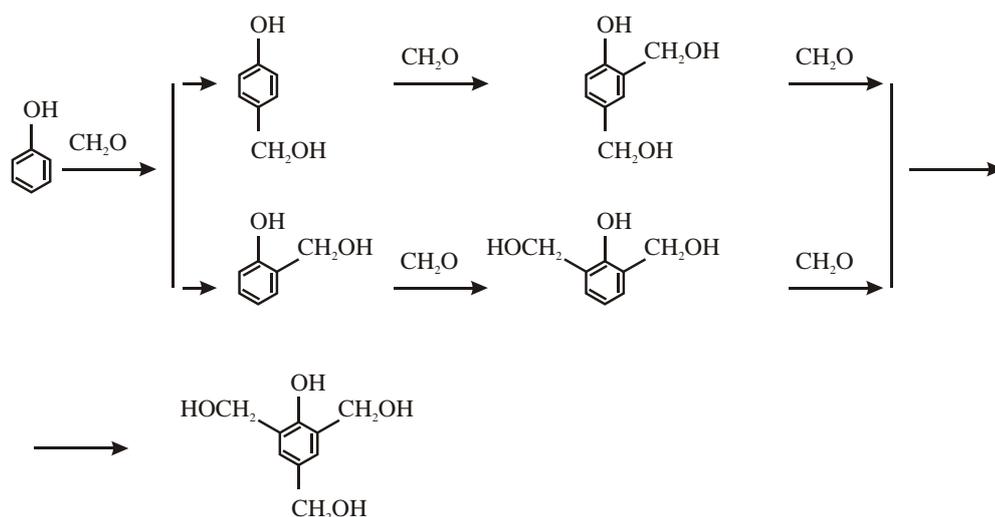
### Фенол-формальдегидная смола (фенопласты).

К водорастворимым фенолформальдегидным олигомерам относятся фенолспирты, низкомолекулярные фенолформальдегидные и резорцинформальдегидные смолы – продукты начальной и неглубокой поликонденсации фенолов с формальдегидом. Их строение выражается формулой [105, 178]:



У водорастворимых резольных фенолформальдегидных смол (ФФС), получаемых при низкой температуре (до 60-70 °С) в щелочной среде при избытке формальдегида, степень поликонденсации:  $m = 1-3$ , а  $n = 0-1$ . Их выпускают в виде 40-70 %-ных водно-щелочных растворов. В зависимости от способа получения, растворы содержат непрореагировавший фенол в количестве 2-4 % и метиловый спирт в количестве 2-5 %. Водорастворимые смолы, полученные в присутствии едкого натра, содержат небольшое количество диметиленэфирных связей  $-\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 -$ , из которых при нагреве выделяется формальдегид. Теория образования и строения ФФС базируется на работах А.А.Ваншейдта (1946) и Г.С.Петрова (1959) с соавторами [196].

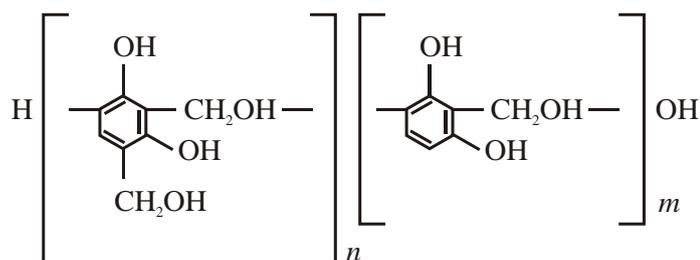
Начальным продуктом взаимодействия фенола  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  и формальдегида  $\text{CH}_2\text{O}$ , в щелочной среде при избытке последнего являются фенолспирты, которые представляют собой водно-щелочной раствор моно-, ди- и триметилфенолов и непрореагировавшего формальдегида [105, 178]:



Фенолспирты (ФС) хорошо растворяются в воде. Раствор имеет цвет от красного до темно-бурого, его вязкость составляет 20-150 мПа·с. Перед употреблением ФС нейтрализуют до pH 7,3-7,8 добавлением кислот или кислых солей, наилучшими из которых являются борная кислота и хлорид алюминия.

Более высокомолекулярные водорастворимые фенолформальдегидные смолы с молекулярной массой 300-800 представляют собой продукт более глубокой поликонденсации исходных продуктов. Резольные смолы, образующиеся в результате ступенчатой конденсации фенолспиртов, имеют линейное строение молекул, однако в ряде случаев, например, при использовании в качестве начального продукта трикрезола или ксиленола (три- и диметильные гомологи фенола), могут иметь и разветвленную структуру. ФФС содержат небольшое количество непрореагировавших фенола (до 2 %) и формальдегида (до 1 %), способны разбавляться водой в 400-500 раз, имеют начальную вязкость 120-300 мПа·с. Содержание сухого вещества составляет 50-65 %, значение pH 8,3-8,4. Стабильность смол при хранении повышают за счет увеличения содержания свободного фенола, при добавлении спиртов, ацетона, диэтиленгликоля.

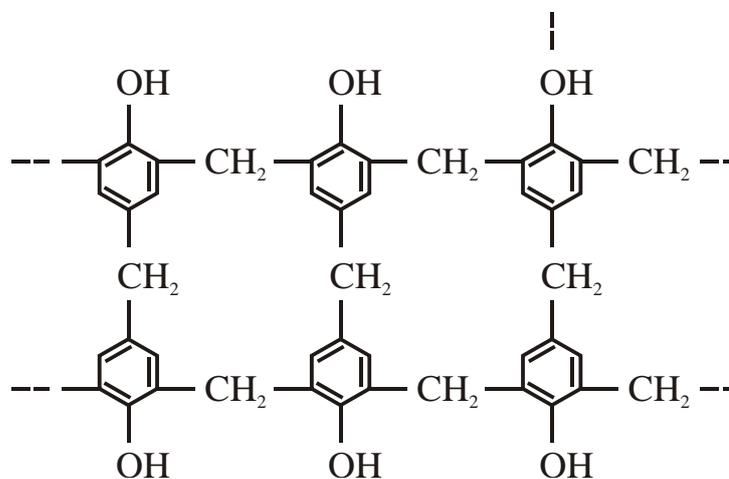
Водорастворимые резорциноформальдегидные смолы (РФС) готовят из резорцина (двухатомный фенол  $C_6H_4(OH)_2$ ) и формальдегида в виде 50-75 %-ого водного раствора. Строение РФС можно выразить формулой [178]:



где  $n = 0-2$ ,  $m = 1-3$ .

Фенолформальдегидные смолы холодного отверждения твердеют под действием кислых катализаторов при снижении pH ниже 2, в качестве которых чаще всего употребляют сульфонафтеновые кислоты (контакт Петрова), *n*-толуолсульфо кислоту, *n*-толуолсульфохлорид, соляную кислоту, раствор фосфорной кислоты в этиленгликоле и др. Их берут в количестве 1-5 частей на 100 частей смолы. Разбавителями служат вода, спирт и ацетон. Улучшение отверждения достигается введением в композицию резорцина [178, 279]. Жизнеспособность катализированной резольной смолы при 20 °С составляет 2-6 часов.

Отверждение резольных ФФС начинается с взаимодействия метилольных групп и превращения их в диметиленэфирные группы, а также появления метиленовых групп между ароматическими циклами. В процессе выделяются молекулы воды. Строение отвержденной резольной смолы схематически изображают следующим образом [105, 279]:



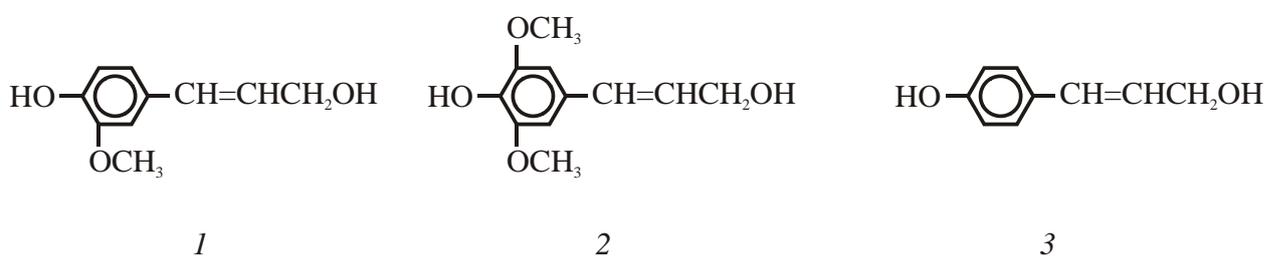
В лаборатории цементации оснований гидросооружений ВНИИГа был предложен раствор, состоящий из 1 части ФРЭС (70 %-ный водный раствор, т.е. суммарный сланцевый фенол, разбавленный этиловым спиртом), 0,7 частей формалина и 0,3 части едкого натра. Время гелеобразования раствора изменяется от 40 мин. до 3 часов в зависимости от концентрации исходной смолы и количества отвердителя, начальная вязкость составляет 5 сП [281].

#### **Лигносульфонаты (лигносульфиты).**

В состав рабочих растворов этой группы традиционно входят лигносульфонаты (или лигносульфиты) одно- и двухвалентных катионов, являющиеся основой для объемных гелей, и соль шестивалентного хрома, используемая в качестве отвердителя [281, 408, 490]. Они могут использоваться в жидком виде или как предварительно высушенные и катализированные порошки с добавками, обеспечивающими управление качеством геля и временем гелеобразования [281, 408].

Лигносульфонаты представляют собой преимущественно отходы деревообрабатывающей промышленности: производства бумаги и других синтетических продуктов, получаемых при гидролизе древесины. Они не являются продуктом с постоянным составом, поэтому при использовании их в качестве инъекционных растворов чрезвычайно важно знать физико-химические особенности конкретного продукта. В связи с этим необходимо уточнить природу лигносульфонатов.

Под лигнинами в настоящее время понимают нерегулярно построенные природные полимерные продукты, образующиеся путем ферментативной дегидрогенизационной полимеризации трех основных предшественников – *n*-гидроксикоричных спиртов: кониферилового (1), синапового (2) и *n*-кумарового (3) [33, 151, 310, с.710-718]:



Лигнин не является индивидуальным химическим соединением, представляя собой сложно построенную смесь ароматических полимеров родственного строения. Макромолекулы лигнина построены из фенилпропановых структурных единиц С<sub>6</sub>-С<sub>3</sub> [40, 175, 181], главным образом, гваяцилпропановых (4) (производные пирокатехина), синригилпропановых (5) (производные пирогаллола) и *n*-оксифенилпропановых (6):

Гетерогенность и хаос на различных уровнях организации лигнина предопределяются структурой мономерного феноксильного радикала, способного существовать в различных мезомерных формах. Из существующих схем, наиболее полно отражающих современные сведения о структуре лигнина, следует указать на схему строения фрагментов макромолекулы лигнина, предложенную К.Френдейбергом (1965) с модификациями Дж.Харкина (1967) [цит. по 151] (рис.121).

Лигнин содержит разнообразные функциональные группы. Метоксильные группы – OCH<sub>3</sub> – одни из наиболее характерных, причем они могут быть как алифатическими, так и циклическими. Их содержание колеблется от 15-17 до 20-22 % в зависимости от вида древесины. Гидроксильные группы – OH – в лигнине подразделяются на фенольные, содержащиеся в ароматическом кольце (до 0,2-0,3 моля на одну фенилпропановую единицу С<sub>9</sub>), и спиртовые – алифатические – (около 0,9 моля на одну фенилпропановую единицу С<sub>9</sub>).

Для сравнения: лигнин Бьеркмана содержит на одну  $\text{OCH}_3$ -группу около 1,15  $\text{OH}$ -групп, из них примерно 0,3 – фенольные.

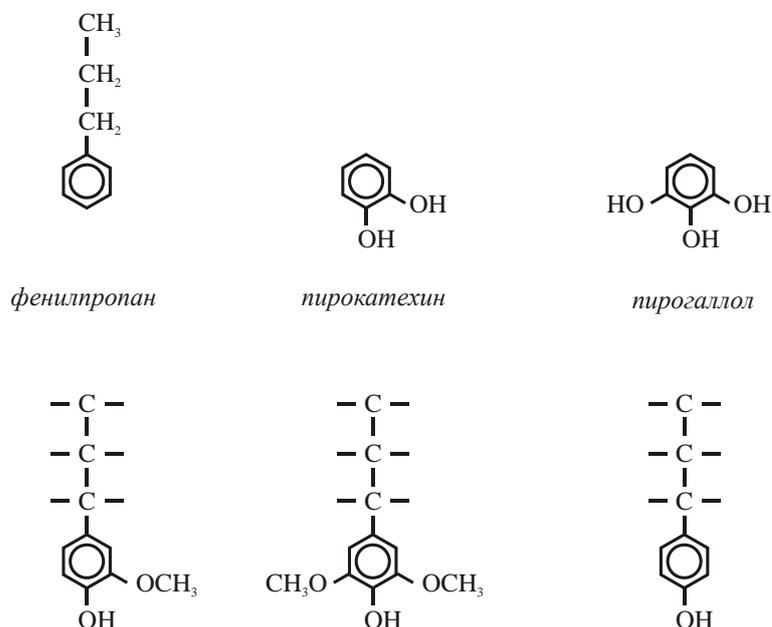


Рис.121. Схема строения фрагментов макромолекулы лигнина [по 151].

В лигнине присутствуют первичные спиртовые группы –  $\text{CH}_2\text{OH}$ , находящиеся в  $\gamma$ -положении и вторичные спиртовые группы –  $\text{CHOH}$  - в  $\alpha$ -положении. Содержание вторичных спиртовых групп в  $\beta$ -положении невелико. Спиртовые группы в  $\gamma$ -положении в кислой и щелочной среде способны отщепляться в виде формальдегида. Очень важное значение имеют вторичные спиртовые группы в  $\alpha$ -положении, так называемые группы бензилового спирта. Они очень реакционно способны и играют важную роль в реакциях лигнина при варке целлюлозы.

Кабронильные группы, в небольшом количестве присутствующие в лигнине, могут быть кетонные  $>\text{C}=\text{O}$  и альдегидные  $-\text{C}\begin{matrix} \text{H} \\ \text{O} \end{matrix}$ . Соответственно, первые присутствуют в  $\gamma$ -положении в пропановой цепочке, а вторые – в  $\alpha$ - и  $\beta$ -положениях. Все эти группировки могут быть фенольными (со свободным фенольным гидроксильным в  $p$ -положении) и нефенольными (со связанным гидроксильным).

В лигнине установлено небольшое количество этиленовых ( $-\text{CH}=\text{CH}-$ ) связей в  $\alpha$ - $\beta$ -положениях пропановой цепочки и карбоксильных групп ( $-\text{COOH}$ ) в  $\gamma$ -положении (и те и другие - не более 0,1 связи на структурную единицу  $\text{C}_9$ ).

Для лигнина характерно многообразие типов связей, возникающих между арильными и алкильными радикалами, их можно разделить на два основных типа: простые эфирные  $\text{C}-\text{O}-$

C, проявляющие склонность к реакциям деструкции, и углерод-углеродные C-C, препятствующие полному распаду структуры.

При делигнификации древесины сульфитным способом, с лигнином одновременно протекают три основных реакции: сульфирование, гидролитическая деструкция и конденсация. Под действием на лигнин сульфитных варочных растворов происходит реакция сульфирования, то есть введение в лигнин сульфогрупп  $-SO_3H$ . Сульфирующим агентом при этом служит ион бисульфита, образующийся при диссоциации сернистой кислоты и солей бисульфитов [175, 251];



Сульфирование лигнина начинается в твердой фазе и приводит к образованию твердой лигносульфоновой кислоты. В этой реакции задействованы, главным образом, группировки бензилового спирта или его эфира [175, 181, 251], которые существенно различаются по реакционной способности и, следовательно, по кинетике и условиям сульфирования. В общем случае сульфирование идет через промежуточный ион карбония или через хинонметид (рис.122):

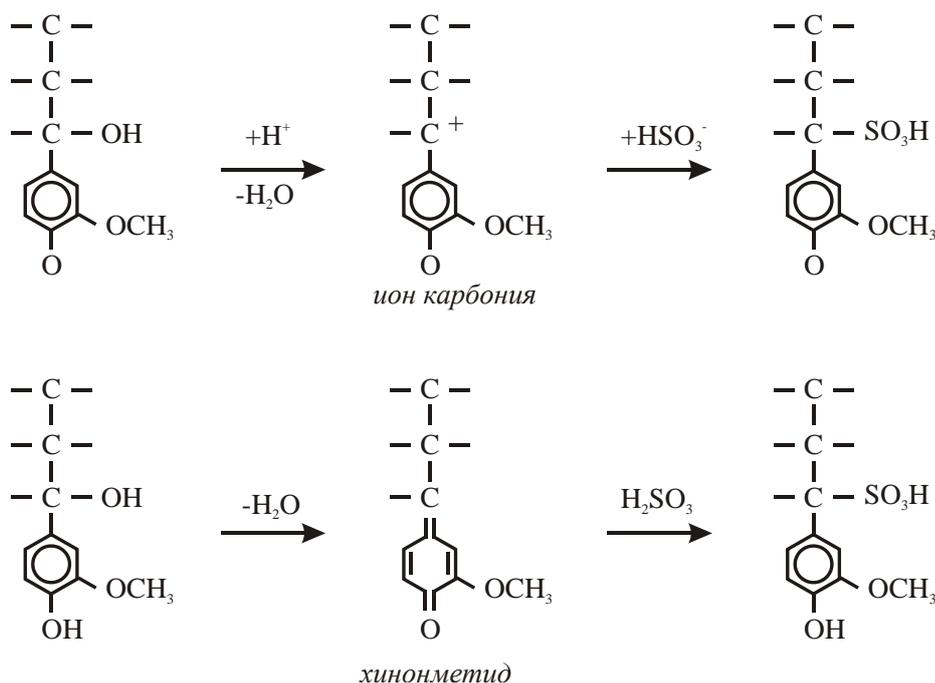


Рис.122. Схема сульфирования лигнина [по 175]

Во второй стадии варки, в результате реакций гидролитической деструкции эфирных связей, лигносульфоновая кислота превращается в растворимую форму и переходит в раствор в присутствии основания в виде лигносульфонатов. Фрагменты лигнина, перешедшие в раствор, претерпевают дальнейшую деструкцию и конденсацию. По мере протекания

делигнификации, в раствор переходят фрагменты со все большей молекулярной массой, и, при удалении из древесины примерно 90 % лигнина, средняя молекулярная масса растворенных лигносульфонатов достигает максимума. В отработанном сульфитном щелоке содержатся лигносульфонаты с очень высокой степенью полидисперсности: присутствуют фракции с молекулярной массой от 500 до 1000000. Сульфогруппы и свободные основания защищают лигнин от конденсации, которая проходит через промежуточные ионы карбония и хинонметиды с образованием новых углерод-углеродных связей [175] (рис.123):

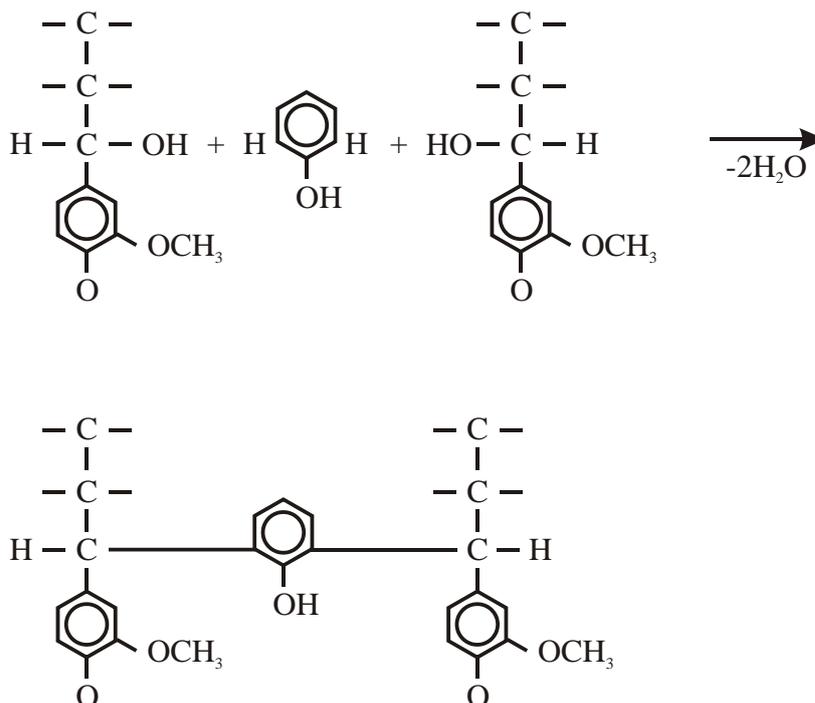


Рис.123. Схема поликонденсации лигносульфонатов [по 175]

Осаждение лигносульфонатов осуществляют преимущественно известью, что приводит к образованию кальциевых солей лигносульфоновых кислот. Замещение в лигносульфонате катиона кальция на одновалентные катионы (*Na*, *NH<sub>4</sub>*, *K*) позволяет получить растворы, обладающие большей текучестью за счет образования преимущественно линейных полимерных цепочек [251]. Конечный продукт является жидким лигносульфонатом, обычно кальция, который представляет собой жидкость от коричневого до почти черного цвета, которая используется далее при концентрации 40-60 %.

Отверждение (желатинирование) лигносульфонатов осуществляют при помощи бихроматов. Реакция желатинирования представляет собой межмолекулярное связывание лигносульфонатов с образованием гелеподобной сетки, которая, благодаря присутствующим сульфогруппам, весьма гидрофильна. В реакции участвуют примерно 1/3 фенольных

гидроксильных групп. Предполагают, что в процессе сульфирования лигнина за счет демитилирования боковых гваяцильных остатков образуются группировки пирокатехина, которые, образуя комплекс с ионом бихромата, дают циклические структуры за счет возникновения поперечных связей. Возможно также, что группировки пирокатехина образуются не при сульфировании, а за счет демитилирования гваяцильных единиц во время реакции с бихроматом. Образующиеся группы пирокатехина могут давать циклические сложные эфиры хромовой кислоты и участвовать в желатинировании благодаря образованию межмолекулярных связей [151] (рис.124):

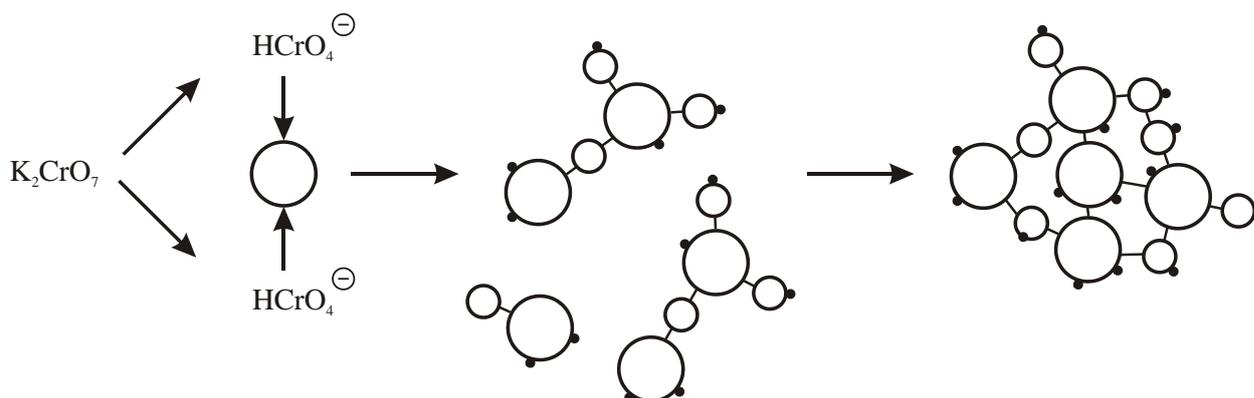


Рис.124. Схема желатинизации лигносульфоната [по 151]

Активные группы находятся примерно в одной десятой части общего числа  $C_6-C_3$ -единиц лигнина. Это соответствует эквивалентной массе группировки пирокатехина около 2500. В случае малых компактных молекул, какими являются лигносульфонаты, для желатинирования необходимо образование более двух поперечных связей на одну молекулу, поэтому существует предельная молекулярная масса, ниже которой гелеобразование невозможно. Экспериментально установлено, что это значение соответствует 2900 [151]. После затвердевания гель очень трудно диспергировать снова и даже продолжительным диализом или электродиализом из него невозможно удалить хром.

J.C.Smith полагал [475], что шестивалентный хром в кислой среде окисляет лигносульфонат таким образом, что формируется карбоновая кислота. При этом атомы кислорода фиксируются на поверхности полимерных частиц в форме оксисоли хрома. Это приводит к объемному гелеобразованию лигносульфоната [490].

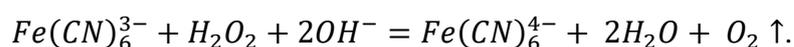
Лигносульфонатные инъекционные растворы всегда содержат лигносульфонат и соль шестивалентного хрома – отсюда название «хром-лигнины». В большинстве случаев используется лигносульфонат кальция и бихромат натрия. Также коммерчески доступны лигносульфонаты натрия, магния и аммония. Из них лигносульфонат натрия считается

нестабильным. Если лигносульфонат сам по себе имеет кислую реакцию (рН 6 и ниже), то никаких добавок не требуется. Если рН раствора лигносульфоната более 6, то добавляют кислоту или кислые соли [408].

Значение рН существенно влияет на время гелеобразования, увеличиваясь по экспоненте при увеличении рН [490]. Состав раствора может существенно варьировать, но приблизительно три четверти приходится на лигносульфонаты, одна пятая – остаточный сахар и инертные пеплы. В качестве добавок могут использоваться серная кислота, сульфат алюминия, хлориды железа и алюминия. Концентрация сухого вещества в рабочем растворе составляет 200-600 г/л, начальная вязкость – от 2-3 до 12-16 сП, в зависимости от концентрации и температуры раствора. Время гелеобразования обратно пропорционально концентрации сухого вещества в растворе и концентрации бихромата натрия [490].

Прочность лигносульфоновых гелей увеличивается втрое или даже в четверо при увеличении концентрации сухого вещества с 300 до 500 г/л, а также при увеличении концентрации бихромата. Очень существенно на прочность геля влияет значение рН – при уменьшении рН с 5,5 до 4,5 прочность возрастает в пять и более раз [408].

В проблемной лаборатории геологического факультета МГУ было предложено отверждать лигносульфонаты (сульфитно-спиртовую барду) комплексным составом на основе перекиси водорода ( $H_2O_2$ ) – катализатор, и феррицианида калия ( $K_3[Fe(CN)_6]$ ) – ингибитор [281]. Последний под действием перекиси водорода восстанавливается до ферроцианида согласно:



В результате окисления лигносульфонового комплекса и восстановления железа образуется органо-минеральное соединение сложного состава, в котором железо является связующим звеном между сложными органическими молекулами, что приводит к формированию пространственного геля. Наиболее эффективна следующая рецептура: на 100 мл КБЖ плотностью 1,10-1,13 г/см<sup>3</sup> берется 2 г феррицианида калия и 3,75-5,00 мл концентрированной перекиси водорода. Начальная вязкость рабочего раствора составляет 6-8 сП.

### **Полисилоксаны**

Полисилоксан в литературе описывается как инертный цепочечный полимер на основе кремнезема (процесс производства вулканизированных силиконовых полимеров был запатентован в 1958 г.). Гелеобразование протекает путем сшивания линейных полимеров в трехмерную матрицу (перекрестное соединение катализируется при добавлении платины) и

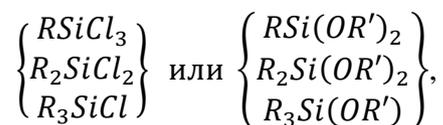
контролируется системой катализатор-ингибитор. Цена закрепленного кубометра в 4 раза выше, чем при использовании силиката натрия.

Наиболее значимое преимущество этих инъекционных материалов – невысокая вязкость. Это позволяет таким растворам хорошо распространяться в массиве, поскольку фронт смачивания не зависит от давления инъекции. Контакт между раствором и грунтовой водой нестабилен и не имеет выраженной границы. Раствор стремится по струйкам проникнуть в обводненную область подобно силикатному, как в процессе Иостена [408].

По своей химической природе полиорганосилоксановые смолы характеризуются цепочечным строением молекул, состоящих из чередующихся атомов кремния и кислорода. За счет остальных валентностей кремний может быть связан с различными арильными и алкильными радикалами. Группировки атомов кремния и кислорода обуславливают твердость и жесткость полимера, а органические радикалы – его эластичность [59, 165].

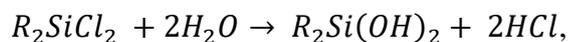
Физико-химические свойства полиорганосилоксановых смол могут изменяться в очень широких пределах в зависимости от: соотношения между органическими радикалами и кремнием, природы и величины органических радикалов, степени полимеризации конечного продукта и других факторов [59, 165].

Кремнийорганические смолы получают в результате гидролиза и последующей поликонденсации мономерных соединений: алкил- или арилхлорсиланы, алкил- или арилалкоксиланы:



где  $R$  – органический радикал, который может иметь различный вид:  $R = CH_3$  (метил),  $R = C_2H_5$  (этил),  $R = CH_2 = CH$  (винил),  $R = C_6H_5$  (фенил).

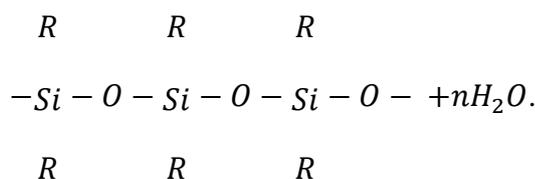
В результате гидролиза от мономера отщепляется хлор и образуются гидроксилпроизводные продукты – силанолы:



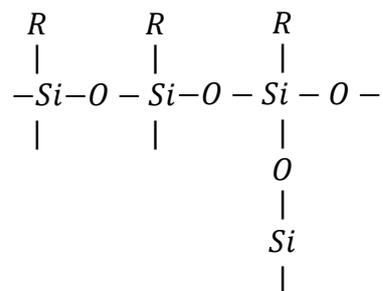
которые являются нестойкими и конденсируются при нагревании в более сложные соединения – силоксаны, состоящие из силоксанов и их звеньев, растворимых в смеси органических растворителей. Избыток воды обеспечивает слабокислую среду, что в свою очередь уменьшает возможность получения циклических соединений [10, 11].

При гидролизе образуется смесь силанолов, представляющих собой функциональные мономеры, содержащие две или три реакционноспособные гидроксильные группы –

силандиолы  $R_2Si(OH)_2$  и силантриолы  $RSi(OH)_3$ . Если в реакцию вступают бифункциональные мономеры, то получаемый полимер имеет линейное строение:



Если мономеры имеют более двух реакционноспособных групп, то образуется полимер пространственного строения:



Moridis G. С соавторами (1996) проводил лабораторные и натурные эксперименты по возможности использования полисилоксановой смолы для закрепления песчаных грунтов. В опытах был использован полисилоксан PSX-10, разработанный компанией Dow Corning специально для инъекционного закрепления. Цифра «10» в названии соответствует вязкости раствора в сантипуазах. Указанный продукт имеет пятикомпонентный состав [437]:

- дивинилполидиметилсилоксановый полимер:



- дигидриполидиметилсилоксановый полимер:



Длина полимерной цепочки обуславливает вязкость олигомера, первый и второй атомы углерода находятся в  $\alpha$ - и  $\beta$ -положении соответственно:

- циклический поливинилметилсилсан, который предназначен для сшивки линейных полимолекул:  $[-Si(CH_3)(CH = CH_2) - O -]_m$ , в котором  $m = 4-6$ ;

- катализатор в количестве 1,62-1,66 % от массы смолы. В качестве катализатора при каталитическом гидросилилировании метил- и винил- циклосилоксанов наиболее часто используют платинахлористоводородную кислоту  $H_2PtCl_6 \times 6H_2O$ , в виде 0,01 нормального раствора в тетрагидрофуране  $C_4H_8O$  - так называемый катализатор Спайера [480]. Несколько позже, однако, были разработаны и другие эффективные катализаторы, например, катализатор Карстеда [410, 411] – винилсилоксановые комплексы  $Pt(O)$ , или катализатор Уилкинсона – хлоротри(трифенилфосфин)родий(I) [154];

-ингибитор в количестве 0,25-1,0 %, который добавляется после катализатора для предотвращения преждевременного схватывания: для увеличения времени гелеобразования количество ингибитора может быть увеличено [437].

Пространственное сшивание полимера происходит за счет гидроксирования дивинилполидиметилсилоксана при взаимодействии краевого водорода с винильным радикалом в линейном или циклическом олигомере: двойная связь разрушается, и атом водорода переходит от углерода в  $\alpha$ -положении к атому углерода в  $\beta$ -положении (по правилу Марковникова), или наоборот – согласно правилу Фармера [44] (рис.125):

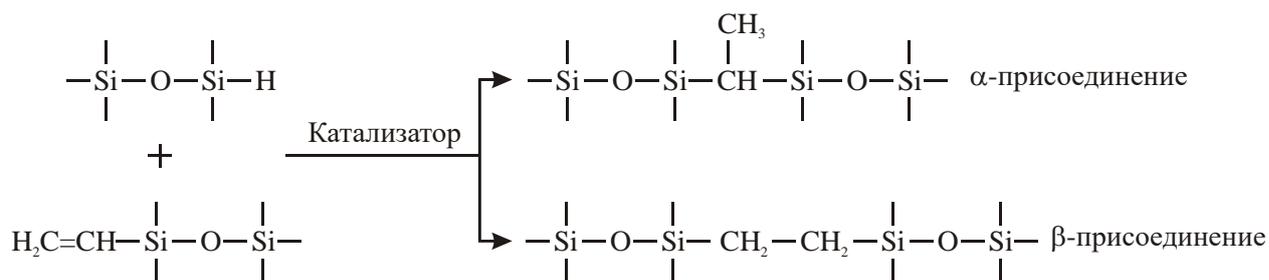


Рис.125. Схема формирования пространственного полисилоксанового полимера (по [44]).

При сшивании смола переходит из Ньютоновской жидкости в вязкоэластичный флюид и затем в эластичный гель. Время гелеобразования составляет 6-70 часов при увеличении содержания ингибитора от 0 до 1,0 %. Добавление воды сокращает индукционный период на 40-60 % при температуре 43 и 20<sup>0</sup>С соответственно, что авторы объяснили замедлением работы катализатора.

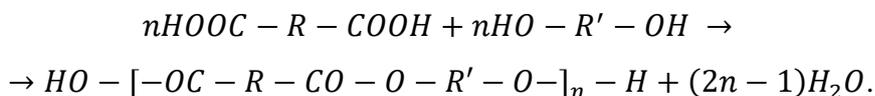
Полномасштабные натурные эксперименты на гравийных грунтах, гравелистых песках и песках средней крупности показали, что остаточная проницаемость заинъекцированного массива не превышала 10<sup>-8</sup> см/сек<sup>2</sup> [437], а при лабораторных экспериментах - 10<sup>-10</sup> см/сек<sup>2</sup> [520]. При этом совмещение песка с вяжущим возможно как путем инъекции, так и смешением.

### 8.3.6. Тип III. Подгруппа б-2. Органические полимеризационные вяжущие на неводных растворителях

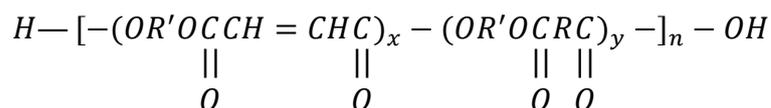
#### Полиэфирные смолы.

Как следует из названия, полиэфирные смолы в большинстве случаев получают сополиконденсацией непредельных дикарбоновых кислот (малеиновой - C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(COOH)<sub>2</sub>,

фумаровой  $-HO_2CCH=CHCO_2H$ ) или их ангидридов с многоатомными спиртами (этиленгликолем и глицерином). Каждый элементарный акт поликонденсации в процессе образования этих смол вызывается реакцией этерификации; в общем виде реакцию можно записать [105]:



Общая формула полималеинатов и полифумаратов имеет следующий вид [309]:



где R и R' – радикалы, входящие в состав молекул модифицирующих двухосновных кислот и гликолей соответственно;  $x = 1-5$ ,  $y = 0-5$ ,  $n = 1-20$ .

Непредельные кислоты сообщают полимеру особое свойство – способность в результате реакции полимеризации за счет двойных связей переходить в твердые вещества без выделения побочных продуктов [105].

Полималеинаты и полифумараты отверждают, сополимеризуя их с различными мономерами, например, стиролом, метилметакрилатом, диметакрилатами гликолей, винилтолуолом, диаллилфталатом, триаллилциануратом, или со способными к сополимеризации олигомерами, например, с олигоэфиракрилатами. Мономеры и олигомеры служат, как правило, растворителями полиэфиров и, кроме того, «сшивающими агентами», так как они сополимеризуются с полималеинатами и полифумаратами с образованием трехмерных сополимеров. В случае использования в качестве растворителя стирола (винилбензола -  $C_8H_8$ ), схему отверждения можно представить в следующем виде:

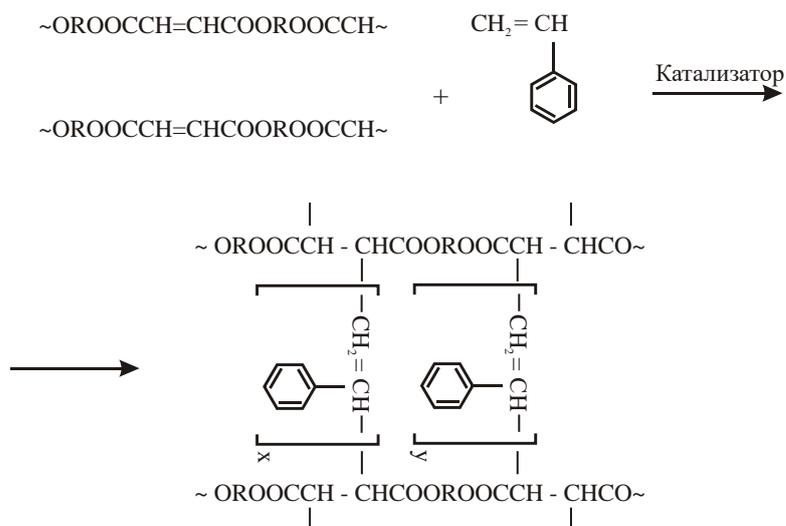
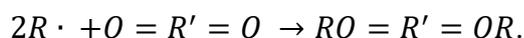


Рис.126. Схема отверждения полиэфирной смолы

где R- остаток гликоля, x и y – число звеньев стирола в сшивающих мостиках.

Отверждение полиэфирных смол протекает по радикальному механизму, обычно в присутствии перекисных и гидроперекисных инициаторов при 80-150<sup>0</sup>С; в случае использования ускорителей (акселераторов) – при 20-30<sup>0</sup>С и даже более низких температурах (рис.126). Выбор ускорителя зависит от инициатора, поскольку они работают только в определенных комбинациях. Каждая конкретная пара определяет температуру отверждения. Так, при работе при низких температурах стандартным акселератором является нафтенат кобальта (10 % стирольный раствор кобальтовых солей 2-этилгексановой кислоты или жирных кислот C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>), а в качестве катализатора выступает пероксид метил-этил-кетона – ПМЭК – (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> или C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)C(OH)OOH). Тепло, производимое этими веществами при смешении, является результатом быстрого окисления, скорость которого зависит от количества и пропорций компонентов [249, 278, 309, 389].

Для предотвращения преждевременной желатинизации полиэфирных смол применяют хинон (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>) в качестве ингибитора, который добавляют в начале процесса этерификации или же в готовую смолу. Ингибирование заключается во взаимодействии ингибирующих добавок со свободными радикалами с образованием мало реакционно-способных радикалов или соединений нерадикальной природы [249, 278]:



Коммерческий продукт обычно представляет собой раствор основного ненасыщенного олигомера (олигоэфира) в ретикулянте: например, этиловый, акриловый или виниловый мономер. Наиболее широко употребим в этом качестве стирол (винилбензол - C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>), содержание которого достигает 30-40 %, что позволяет использовать смолы с вязкостью в пределах от нескольких сотен до нескольких тысяч сантипуаз [490]. Катализатор вызывает полимеризацию смолы и сополимеризацию ее с растворителем, что сопровождается выделением большого количества тепла. За счет изменения количеств катализатора и акселератора время гелеобразования можно варьировать от нескольких минут до нескольких дней, однако полиэфирные смолы могут содержать летучие компоненты, что существенно сокращает время их жизнестойкости. Вязкость коммерческих смол изменяется от 200 до 250 сП, поэтому при использовании смол в качестве инъекционных растворов вязкость понижают до 10-50 сП путем разбавления растворителем [339].

Впервые полиэфирную смолу для тампонирувания трещин в нектислых породах, таких как доломиты, предложил С.Н.Mathis (1941), применительно к проблемам нефтяной геологии. Он использовал смолу на основе малеиновой кислоты и этиленгликоля с/без добавления винил ацетата и с пероксидом бензоила (C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>) в качестве катализатора [432].

Дальнейшие лабораторные исследования показали [474], что тонкозернистые пески, закрепленные полиэфирной смолой, имели модуль упругости порядка 30-40 МПа. Детальная методика инъекционных работ была в последующем разработана С.Кароном [339].

Благодаря высокой стоимости и технологическим трудностям применения, полиэфирные смолы использовались достаточно редко и преимущественно для уникальных объектов:

- при залечивании трещин в теле плотин, мостов и других уникальных сооружений [338];
- при уплотнении сводов выработок в шахтном строительстве (особенно в соленых шахтах); при доуплотнении трещиноватых и кавернозных скальных грунтов [400];
- при усилении песков в основании существующих зданий [363].

Neiser J. и Milian L. (1994) исследовали возможность использования модифицированной смолы на основе фумарата бисфенола (катализатор - 6 % раствор нафтената кобальта, акселератор – ПМЭК) для создания искусственных барьеров на пути распространения радиоактивных отходов. Образцы песков, закрепленные указанной смолой, имели остаточную проницаемость на уровне  $1 \times 10^{-10}$  см/сек [392].

#### **Поливиниловые смолы.**

Эти смолы по механизму твердения отчасти похожи на полиэфирные, что обусловлено их строением. Многие виниловые компоненты формируют полимеры, в связи с чем нашли широкое применение в промышленности. Однако для использования в качестве инъекционного материала, в основном для нефтедобывающей промышленности, были предложены и частично испытаны только винилиденхлорид ( $-[-CH_2 - CCl_2 -]_n -$ ) и стирол ( $C_6H_5 - CH_2 = CH$ ). Реакционный состав представляет собой собственно олигомер, пластификатор (наиболее часто используются эфиры фталевой кислоты), который составляет приблизительно 40-70 % от количества смолы, и стабилизатор (наиболее часто применяют стеараты свинца  $(CH_3(CH_2)_{16}COO)_2Pb$  и калия, содержащие свободные эпоксидные группы) в количестве 1-2 %, препятствующий дегидрохлорированию. Полимеризация инициируется перекисью бензоила –  $(C_6H_5COO)_2$  [105].

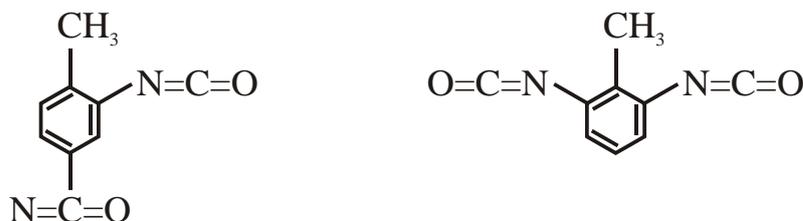
Вместо винилиденхлорида широко используются и его сополимеры с другими мономерами (винилхлоридом, винилацетатом, акрилонитрилом). Первый, называемый сараном ( $-[-CH_2 = CHCl -]_n - [-CH_2 - CCl_2 -]_m -$ ), применяется наиболее часто [105].

Поведение поливиниловых смол при инъекции в грунт было исследовано F.Schutz [467]. Полимеризация винилового мономера требует более высоких затрат энергии, чем полиэфирной смолы, поэтому начинается только при повышенных температурах. Это предопределило тот факт, что поливиниловые смолы используются почти исключительно при

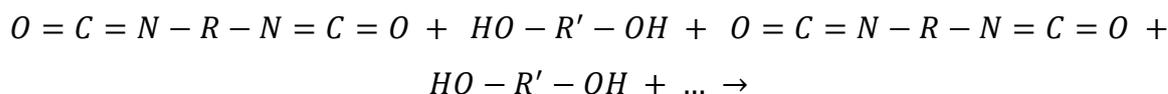
нефтедобыче, в породах с повышенной температурой [383, 397, 429, 475]. Тем не менее, в последнее время интерес к поливиниловым смолам появился вновь, что обусловлено проблемами подземного захоронения отходов. В Brookhaven National Laboratory [392] тестировали Derakane 470-45 (Dow Chemicals Company), который представляет собой эпоксидный новолак - винилэфирный олигомер на основе бисфенола А ( $C_{14}H_{16}O_2$ ), растворенный в стироле. Исследования проводились на: искусственной песчаной смеси, той же смеси с добавлением гравия, песчано-супесчаном грунте из окрестностей Хэнфорда. Для отверждения использовались: перекись бензоила в качестве катализатора и диметиланилин – в качестве акселератора, соотношение которых обеспечивало время схватывания 1-2 часа. Начальная вязкость смолы 100 сП, вязкость рабочего раствора регулировалась количеством стирола. Грунт совмещался с вяжущим смешением с последующим формованием и инъекцией. Остаточная проницаемость обработанных образцов грунта составила  $1 \times 10^{-7}$  -  $1 \times 10^{-10}$  см/сек.

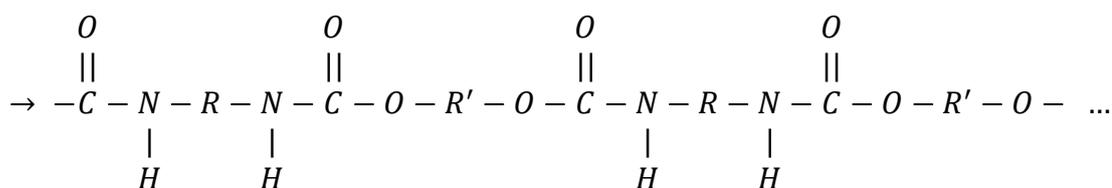
### Полиуретаны.

Полиуретановые смолы представляют собой продукт взаимодействия веществ, содержащих гидроксильные и изоцианатные ( $-N = C = O$ ) группы. Реакционная способность последних зависит от органического радикала, с которым они связаны. Обычно используют изоцианаты алифатического ряда, например, 1,6-гексаметилендиизоцианат ( $O = C = N - (CH_2)_6 - N = C = O$ ) или ароматического ряда, например толуиленидиизоцианат (2,4- и 2,6-изомеры):

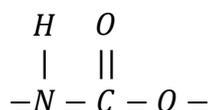


Изоцианаты активно вступают в реакцию с полиэфирами, содержащими свободные гидроксильные радикалы. Такие эфиры получают поликонденсацией глицерина, диэтиленгликоля, адипиновой кислоты и фталевой кислоты. Реакция получения полиуретановых смол схематически может быть представлена следующим уравнением [60, 105, 509]:

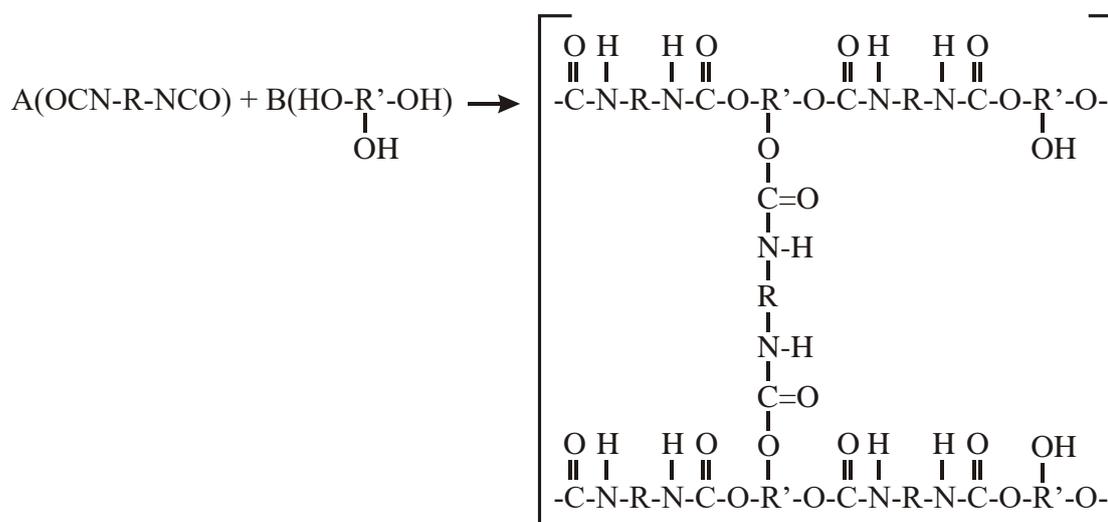




где  $\text{OCN-R-NCO}$  – диизоцианат,  $\text{R}$  – радикал,  $\text{HO-R}'\text{-OH}$  – полифункциональный полиэфир,  $\text{R}''$  – нереакционный радикал. Уретановая группа имеет характерное строение:



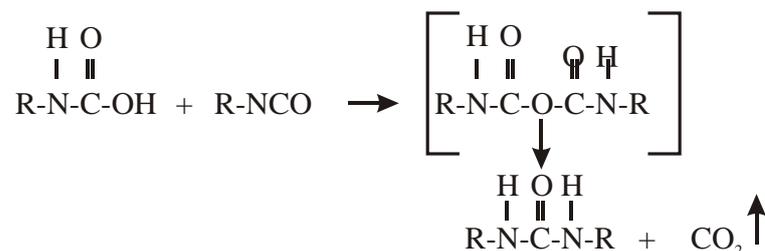
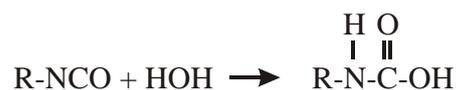
При увеличении количества реакционно-способных групп у полиэфира или у изоцианата образуются пространственные сшитые полимеры, например по следующему механизму [509]:



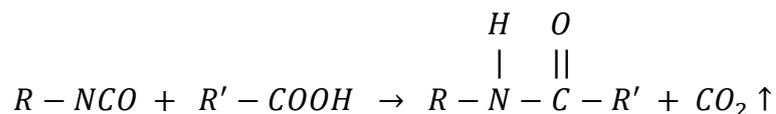
Свойства получаемого полимера тесно связаны с жесткостью сшивания отдельных линейных молекул, а также от природы радикалов диизоцианата и полиэфира.

В качестве катализатора процесса уретанообразования используют третичные амины, хелатные соединения железа, меди, бериллия, ванадия, нафтенаты свинца и олова, октаноат и лауринат олова [105], главным образом для контроля за скоростью реакции.

Контроль за поверхностным натяжением раствора осуществляется путем добавления поверхностно-активных веществ, в качестве которых используют главным образом полигликоль-силиконовые полимеры. Во время реакции образуется газ, преимущественно  $\text{CO}_2$ , который способствует вспениванию структуры полимера. Основными газогенерирующими компонентами реакционных смесей являются карбоксильные кислоты и вода. Наиболее общий случай - взаимодействие полиуретановой смолы с водой [441, 509]:



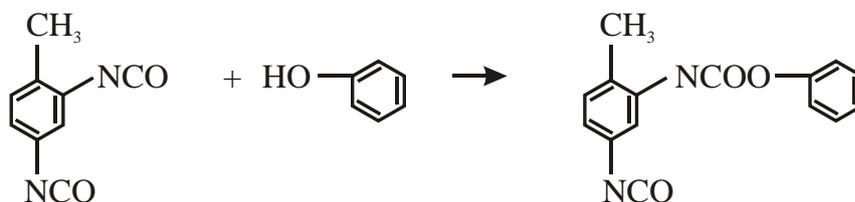
Реакция с карбоксильной кислотой имеет вид [509]:



Этот тип реакций может проявиться когда в реакционную систему добавляют полигидроксильные компоненты.

Изготовление рабочих растворов сводится к смешению непосредственно перед инъекцией гидроксилсодержащих полиэфиров с изоцианатами при нормальной температуре. Vinson T.S. и J.K.Mitchell подробно исследовали возможность использования полиуретановых смол для закрепления песков [509]. Было опробовано 6 инъекционных растворов на основе толуилеандиизоцианата (TDI). В качестве полиэфиров использованы триэтиленгликоль, полиэтиленгликоль и пентандиол; в качестве вспенивающей добавки – диацетоновый спирт и адипиновая кислота. Время смешивания рабочего раствора не превышало 54 сек, время схватывания изменялось от 33 до 70 сек. Исследование проводилось на образцах песка средней крупности ( $e=0,64$ ;  $K_{\phi}=1,95 \times 10^{-1}$  см/сек). Прочность на одноосное сжатие закрепленных образцов песка достигала 43 МПа, а проницаемость –  $2-7,6 \times 10^{-6}$  см/сек.

Ввиду токсичности диизоцианатов, а также более длительной стабильности композиции (диизоцианат+полиэфир) при хранении, их переводят в скрытые (блокированные) или замаскированные диизоцианаты путем обработки фенолом, крезолами и т.д. согласно:



В этом случае активная группа  $N=C=O$  блокируется фенолом, и диизоцианат теряет свою реакционную способность при нормальной температуре, переходя в монофенилуретан. Вторая группа  $N=C=O$  (при последующем смешивании с полиэфирами) реагирует со свободными группами  $OH$ , и монофенилуретан становится полностью блокированным нетоксичным

продуктом, сохраняя свою стабильность. Если подвергнуть полученную композицию нагреву, то при 140-180<sup>0</sup>С монофенилуретан разлагается с выделением фенола и изоцианата, который, в свою очередь, реагируя с полиэфиром, образует полимер [60].

Водно-реакционные полиуретановые инъекционные растворы были широко введены в практику в конце 60-ых годов прошлого столетия японской компанией Takenaka под торговой маркой TACCS. Первая серия инъекционных материалов по экологическим соображениям была изготовлена на основе метилдиизоцианата (MDI) и не содержала растворителей: так называемые гидрофобные растворы. Чуть позднее также в Японии были предложены гидрофильные полиуретаны на основе толуилендиизоцианата (TDI), содержащие растворитель [441].

В настоящее время несколько десятков производителей выпускает инъекционные материалы на основе полиуретановых предполимеров. Все их многообразие можно условно разделить на следующие категории [441]:

- водно-реакционные полиуретаны;
- двухкомпонентные вспенивающиеся инъекционные растворы (комбинация на основе полиоль-изоцианат);
- двухкомпонентные полиуретановые эластомеры.

Водно-реакционные полиуретаны в свою очередь делятся на две подгруппы:

- инъекционные материалы на основе гидрофобных полиуретановых эластомеров;
- инъекционные материалы на основе гидрофильных полиуретановых предполимеров.

*Водно-реакционные полиуретаны* реагируют с водой, в результате чего образуется объемный гель или пена, которые являются либо гидрофобными, либо гидрофильными. Эти материалы используют природную воду как реагент для создания конечного продукта. Катализатор (третичные амины) в этом случае используется только для контроля за временем гелеобразования или направлением реакции: образование пены или геля [393]. ПАВ добавляется для увеличения жизнестойкости смолы и создания мелкопористого геля. Как уже отмечалось водно-реакционные полиуретаны подразделяются на две подгруппы:

- гидрофобные полиуретановые смолы, которые реагируют с водой, но отталкивают ее после образования финального продукта;
- гидрофильные полиуретановые смолы, которые реагируют с водой, но продолжают физически ее адсорбировать после завершения химической реакции.

В течение экзотермической реакции гидрофобные полиуретаны расширяются и проникают в проницаемые породы: тонкие трещины (ширина раскрытия до 8 мкм) и

дисперсные грунты с  $K_f$  до  $10^{-4}$  см/сек. Увеличению проницаемости способствует также образование  $CO_2$ . В течение индукционного периода вязкость раствора смолы быстро возрастает, препятствуя дальнейшему внедрению раствора, однако непосредственно перед гелеобразованием несколько уменьшается, чему способствует образование углекислого газа [314]. Гидрофильные полиуретаны образуют гели или пены, причем в зависимости от состава и количества воды во время реакции, смешиваются с ней.

Водно-реакционные полиуретаны представляют собой высокомолекулярные соединения, которые производятся смешиванием полиэфиров с избытком поли-изоцианатов для получения низкополимеризованных предполимеров, содержащих свободные группы  $NCO$ . Перед инъекцией полиуретановые смолы смешиваются с пластификатором, растворителем, ПАВ и катализатором - третичными аминами [441].

В настоящее время несколько десятков химических корпораций выпускает широкий ассортимент инъекционных материалов на основе полиуретановых предполимеров, которые различаются по вязкости, гидрофильности, токсичности, реакционной способности при нормальном давлении, структуре конечного полимера и т.д.

Например, гидрофобные полиуретановые смолы могут твердеть с образованием жесткого геля, и такие смолы используются для закрепления грунтов в условиях движущегося потока подземных вод или при необходимости обеспечить высокую прочность закрепленного массива и его химическую устойчивость. Именно к этой группе материалов относится TACSS. Жесткие водно-реакционные гидрофобные полимеры твердеют при взаимодействии смолы с водой, время гелеобразования может изменяться от 45 сек до 1 часа. На продолжительность индукционного периода влияет количество катализатора, а также давление. Если требуется жесткий контроль за временем гелеобразования, то можно переходить к двухкомпонентной инъекции, когда полиуретановая смола и водная суспензия (в том числе и цементно-глинистая) закачиваются раздельно [441].

Гидрофобные полиуретановые смолы, твердеющие с образованием пластичных гелей, используются только для заполнения трещин в скальных грунтах и бетонных конструкциях, поскольку являются очень вязкими. При этом высокая вязкость увеличивает продолжительность индукционного периода, поэтому эта группа смол является наименее реакционной.

*Гидрофильные водно-реакционные полиуретановые инъекционные материалы.* Эти растворы инъецируются вместе с водой и формируют гидрофильный гель или пену (в зависимости от типа основного полимера или процентного состава смеси). Они зачастую более эффективны при гидроизоляции вследствие большей реакционной способности.

Гидрофильные гели со временем теряют свои механические характеристики вследствие адсорбции воды, а также способны развивать давление набухания. Кроме того, увеличивается их пористость и ухудшается водоудерживающая способность.

*Двухкомпонентные полиуретановые эластомеры.* В состав этих материалов входят как основные компоненты: полиоль (обычно полиэфир-полиоль), к которому добавляется катализатор для регулирования времени гелеобразования, и изоцианат – преимущественно диметилметан диизоцианат (MDI), поскольку толуендиизоцианат (TDI) обладает повышенной токсичностью при нормальной температуре.

Впервые двухкомпонентный полиуретановый эластомер, приготовленный на основе TDI, был выпущены в Германии в начале 60-х годов прошлого века под названием «polytixon». Начиная с 1984 г. новое поколение подобных материалов, но улучшенного качества (в смысле уменьшения токсичности и расширения возможностей контроля за водопритоком), было выпущено на рынок. Двухкомпонентные полиуретановые растворы используются, главным образом, для инъекции в обводненные массивы грунтов, трещины, или соединения в бетонных конструкциях, для крепления нагельных и анкерных конструкций [128, 129, 204, 441].

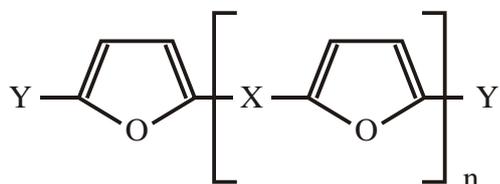
### **Фурановые смолы**

Обычно фурановые смолы готовят без добавления воды и этом смысле они подобны другим синтетическим олигомерам; то есть имеют аналогичные физические свойства и, следовательно, их использование для инъекционного закрепления требует серьезной адаптации. Однако некоторые виды смол фурановой группы достаточно хорошо совместимы с водой, и эти разбавленные растворы как раз и представляют наибольший интерес в качестве вяжущих [490].

Одним из основных компонентов при производстве фурановых смол является фурфурол, который получают при кислотной экстракции из растительных остатков (преимущественно, кукурузы). Фурфурол ( $C_5H_4O_2$ ) часто используют как альдегид при замещении формальдегида в фенольных или мочевиновых смолах (в комбинации с фенолом, мочевиной, анилином или даже тиомочевинной). Такие комбинации уже сами по себе можно с успехом использовать при инъекционном закреплении [490]. Однако, гораздо больший интерес представляют смолы, в которых основной структурной единицей является фурфурол, что позволяет получить инъекционный раствор не содержащий нефтепродуктов.

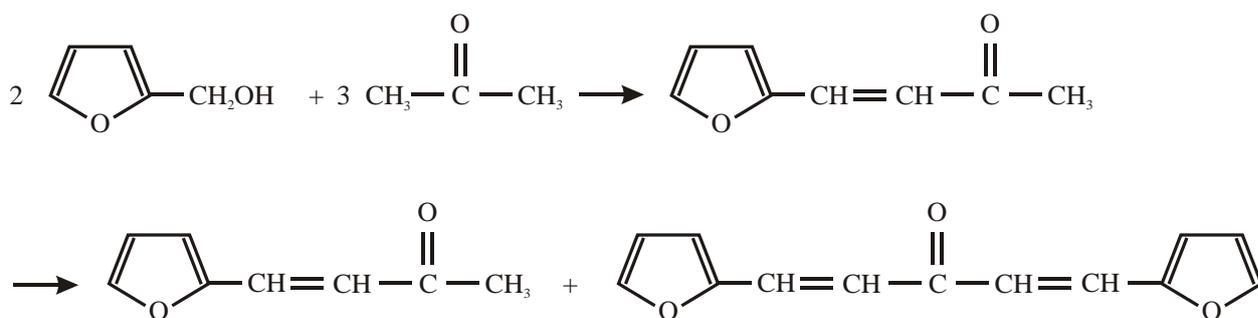
Фурановые смолы – это термореактивные олигомерные или полимерные продукты конденсации и ионной полимеризации фурфурола, фурфурилового спирта и их смесей друг с другом или с различными соединениями. Механизм и глубина протекания реакций,

приводящих к образованию смол зависят не только от типа и соотношения исходных компонентов, но и от условий проведения реакций. Фурановые смолы в исходном состоянии представляют собой сложные смеси линейных и разветвленных олигомеров, фурановые циклы которых соединены в  $\alpha$ -положениях различными мостиковыми группами и содержат свободные функциональные группы в концевых звеньях [161, 162]:



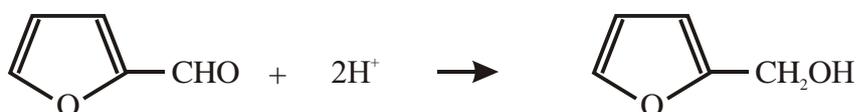
Первоначально возможность использования инъекционных растворов на основе фурфурола была экспериментально продемонстрирована в Советском Союзе [3, 4, 24]: авторы использовали фурфуроланилиновую смолу, а также смолу на основе фурфурола и фурилового спирта, отверждение которых достигалось добавлением бензолсульфокислоты в качестве инициатора. Несколько позже в США В.М. Young (1965) получил патент на закрепление песков смолой на основе фурфуролового спирта, растворенного в мономере, которая также отверждалась бензолсульфокислотой [523].

При взаимодействии фурфурола с ацетоном образуется смесь молекул монофурфуролиденацетона и дифурфуролиденацетона [490]:

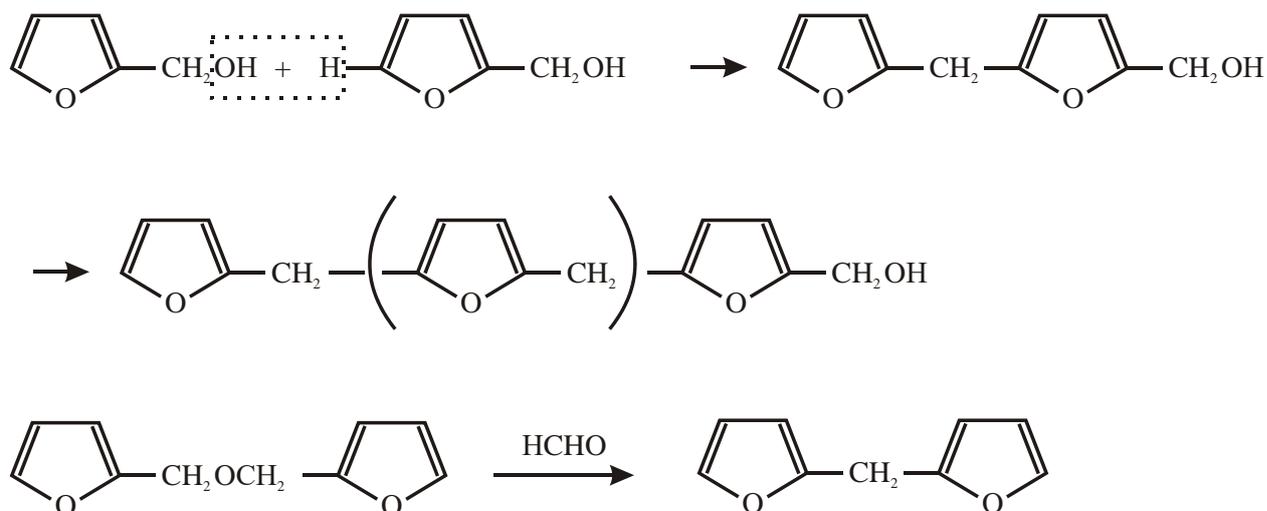


которые затем полимеризуются в кислых условиях при повышенной температуре. Первоначально предполимер такого строения использовался в качестве пластификатора при производстве полимербетонов. Твердение происходит после добавления бензолсульфокислоты ( $\text{C}_6\text{H}_6-n(\text{SO}_3\text{H})_n$ ).

Гидрирование фурфурола приводит к образованию фурилового спирта:



который обладает способностью к полимеризации в кислой среде и при нагревании до образования линейных полимолекул по механизму:



При широком изменении условий полимеризации образуются конденсированные предполимеры разного состава, вязкость которых может изменяться от 1 сП или менее до нескольких сотен сантипуаз. Для инъекционного закрепления следует выбирать смолы с наименьшей вязкостью; также возможно понизить вязкость рабочего раствора путем растворения олигомера в растворе мономера (вязкость мономера фурфуролового спирта 4,62 сП при 25<sup>0</sup> С) или в воде [490].

Кроме того, гомополимеризация фурфуролового спирта может протекать путем взаимодействия гидроксильной группы одной молекулы с ионом водородом в  $\alpha$ -положении другой молекулы. Фурфуроловый спирт может комбинироваться с фурфурилом, формальдегидом или алифатическими спиртами, а также с фенол-формальдегидными, мочевино-формальдегидными и другими смолами [490].

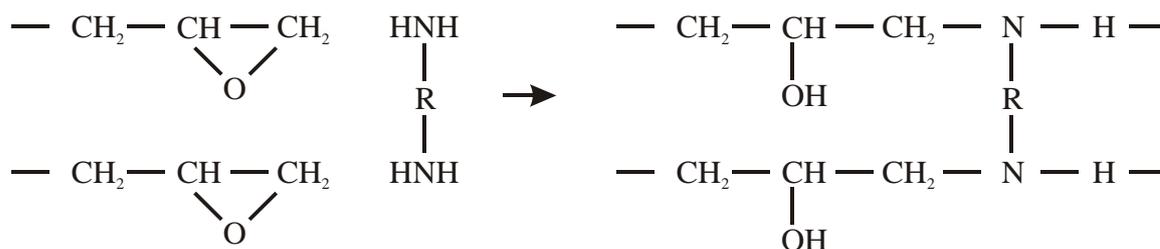
В Brookhaven National Laboratory тестировали фурановый полимер FA-Rok 913 («QO Chemicals»), приготовленный на основе фурфуролового спирта [392]. Эта смола со временем разлагается биологически, не огнеопасна и растворима в воде, что обеспечивает ее перспективы в качестве инъекционного материала для различных целей. Исследования проводились на: искусственной песчаной смеси, той же смеси с добавлением гравия. Для отверждения использовалась сильная органическая кислота, количество которой обеспечивало время схватывания 1-2 часа. Начальная вязкость раствора 3-8 сП, вязкость рабочего раствора регулировалась количеством стирола. Грунт либо совмещался с вяжущим смешением с последующим формованием, либо раствор инъецировали через образец. Остаточная проницаемость песка с бетонной крошкой составила  $5 \times 10^{-11}$  см/сек, образцов песка -  $3 \times 10^{-8}$  см/сек.



Концевые группы называются эпоксигруппами, что дало название и смолам. Молекулярный вес зависит от соотношения исходных компонентов: чем выше мольное отношение эпихлоргидрина к дифенилолпропану, тем меньше молекулярный вес смолы. Жидкие низкомолекулярные смолы получают при значении указанного соотношения 2,0-2,6.

Вещества, добавляемые для превращения жидких смол в твердые полимерные соединения, называются отвердителями. Отвердители реагируют с эпоксидными смолами без выделения низкомолекулярных соединений или выделяя их незначительно. Отвердители подразделяются на два класса: отверждающие на холоде и отверждающие при нагревании. К первым относятся в основном амины (продукты замещения атомов водорода в молекуле аммиака на органические радикалы), ко вторым - кислоты и ангидриды кислот. Эпоксидные смолы совмещаются и вступают во взаимодействие с реакционными группами новолачных, резольных, мочевиноформальдегидных, полиэфирных и полиамидных смол.

Диамины присоединяются к молекулам эпоксидной смолы при обычной температуре по схеме [105]:



В результате образуются сшитые полимеры без выделения побочных продуктов.

Большинство промышленно выпускаемых эпоксидных смол имеет вязкость около 400 сП. При грамотном выборе жидкого отвердителя, можно снизить вязкость рабочего раствора до 100 сП [321, 330, 339]. Для получения смол пониженной вязкости в рабочий раствор также могут быть добавлены жидкие модификаторы (аминоэфиры, жидкий изомер метилтетрагидрофталевого ангидрида) в сочетании с химическими разбавителями (например, глицидиловые эфиры гликолей, эпоксидированные масла и терпены). В практике инъекционного закрепления использовали бутил-глицидиловый эфир, бутан-диолю-диглицидиловый эфир, крезол-глицидиловый эфир. С этими продуктами вязкость рабочих растворов может быть понижена до 20 сП.

Эпоксидные смолы первоначально использовались для залечивания трещин в горных породах и бетоне [375, 514], а также для регенерации скальных грунтов после разрушения [363]. В дальнейшем эпоксидные смолы использовались для закрепления грунтов в открытых котлованах [406, 457] и немного – для закрепления дисперсных грунтов [338, 406].

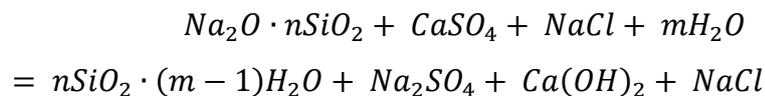
При строительстве Рогунской ГЭС для инъекционного укрепления полускальных грунтов был использован раствор на основе водорастворимой эпоксидной смолы ТЭГ-1 [73, 74]. Эпоксидная смола ТЭГ-1 является продуктом сополиконденсации эпихлоргидрина и диэтиленгликоля ( $HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$ ).

### 8.3.7. Тип IV. Реагенты, продуцирующие вяжущие вещества или твердеющие при взаимодействии с грунтом

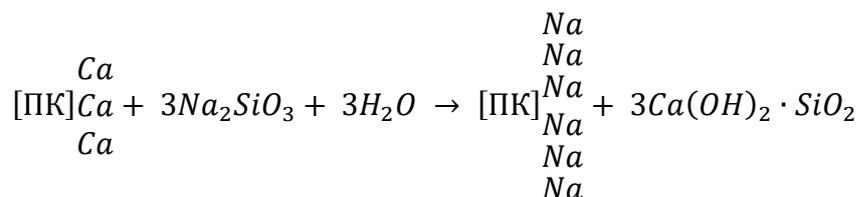
G.Tallard and C.Caron, впервые выделившие этот вид инъекционных материалов, предлагали разделить его на две группы: реагенты, которые твердеют при взаимодействии с минеральной компонентой грунтов (легко- и труднорастворимые соли, катионы обменного комплекса и т.д.) или продуцируют вяжущее при таком взаимодействии, и реагенты, непосредственно взаимодействующие с подземными водами [490].

#### Инъекционные растворы, реагирующие с минеральной компонентой грунтов.

*Одноразтворная силикатизация лессов.* Способ предложен В.В.Аскалоновым в 1946 г. для борьбы с просадками лессовых грунтов [15]. Способ основан на применении силикатных растворов низкой вязкости 1,5-2 сП с добавкой к нему 2,5 %  $NaCl$ , что обуславливает их высокую проницаемость. При этом концентрация раствора жидкого стекла не превышает 10-20 %, а плотность колеблется от 1,09 до 1,18 г/см<sup>3</sup>. Автор полагал, что гелеобразование кремневой кислоты, главным образом, обусловлено взаимодействием жидкого стекла с сернокислыми солями кальция [15], а добавки солей щелочных металлов способствуют этому процессу, повышая растворимость гипса:



Позднее В.Е.Соколович (1975) установил, что поглощение лессовых грунтов в сильнощелочной среде возрастает в 2-3 раза, поэтому в формировании цементирующих образований решающее значение имеют обменные реакции между катионами кальция обменного комплекса лессов и натрием силикатного раствора [263, 264]:



В результате этой реакции образуется микрослой цементирующих известково-кремнистых новообразований (гидросиликатов кальция), обеспечивающих мгновенное и прочное закрепление грунта. При наличии в поглощенном комплексе катиона магния в аналогичных условиях будет образовываться твердая фаза гидрата окиси магния. Таким образом, выделившийся в результате обменной реакции  $Ca(OH)_2$  образует нерастворимую твердую фазу с сильно развитой поверхностью, на которой адсорбируются полианионы кремневой кислоты из силикатного раствора. При силикатизации лессов твердая фаза гидрата окиси кальция образуется также и в результате разложения гипса в сильно щелочном растворе жидкого стекла. В процессе твердения силикатизированного лесса на прочном слое новообразований путем поликонденсации из непрореагировавшего раствора силиката натрия образуется слабый гель кремневой кислоты, который не влияет на повышение прочности грунта, однако надежно защищает собой цементирующий слой новообразований от действия воды.

В.Е.Соколович считал [264], что некоторое количество гидрата окиси кальция образуется в результате взаимодействия силикатного раствора с карбонатами кальция и магния. Однако в последующем С.Д.Воронкевич с соавторами экспериментально доказал [67], что, в отличие от магнезита и сидерита, кальцит практически не взаимодействует со щелочью. В системе кальцит – гидроокись натрия состав контактирующего раствора практически не меняется во времени. Вместе с тем, наблюдается значительная цементация дисперсного кальцита, что свидетельствует о эпитаксиальном взаимодействии кальцита со щелочью с образованием ничтожных следов соды и гидроокиси кальция, с последующим незамедлительным переходом последней в карбонат кальция. Все карбонатные минералы авторы расположили в ряд по их активности в щелочной среде: сидерит > магнезит ≥ кальцит.

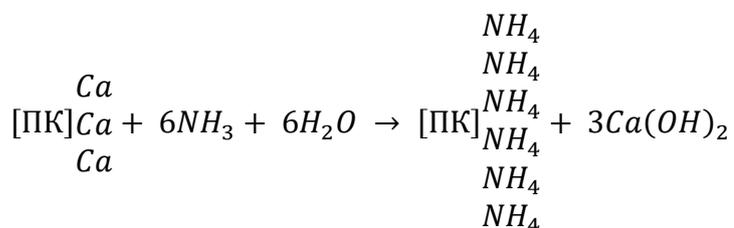
При высоком содержании солей (0,2-0,25 % водорастворимого кальций-иона) в лессовых грунтах гелеобразование может наступить весьма быстро в результате замещения ином кальция всего лишь 10-12 % щелочи силикатного раствора [64, 281].

С.Д.Воронкевич высказывал также вполне справедливые сомнения в возможности образования гидросиликатов кальция на ранних сроках взаимодействия лессов с жидким стеклом [64, 281].

Таким образом, одним из наиболее существенных физико-химических признаков, который позволяет оценить эффективность однорастворной силикатизации лессов, является емкость поглощения в щелочной среде [264]. Методика определения этого показателя изложена в [206].

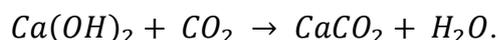
В настоящее время общепризнано подразделение лессовых грунтов на две группы: 1) физико-химически активные и 2) физико-химически малоактивные. К первой группе относятся грунты с емкостью поглощения в щелочной среде не менее 10 мг · экв/100 г грунта и сульфатно-хлоридно-натриево-кальциевым типом засоления, показателем рН не более 7,2, каолинит-гидрослюдистым составом глинистой фракции. Однако в практике отмечаются случаи нарушения прямой корреляции между величиной емкости поглощения и прочностью закрепления лессов. На основании этого, при разделении лессов на группы, было предложено учитывать всю совокупность геохимических факторов, влияющих на эффективность силикатизации лессов, а именно: емкость поглощения в щелочной среде, содержание гипса, карбонатов и водорастворимых солей, величина рН. Такой подход позволяет разделить лессы на три группы: активные, неактивные и переходные [67, 76].

*Аммонизация лессов.* Метод аммонизации, разработанный В.Е.Соколовичем (А.С. № 1453004, 1966г.), основан на нагнетании газообразного аммиака при небольшом давлении (0,2-0,3 атм) в грунт через инъекторы или пробуренные скважины [261, 263]. При этом влажность лессовых грунтов не должна превышать 16-18 %. Аммиак поглощается водными пленками лессового грунта и вступает в реакцию обмена с обменным комплексом грунта. Насыщенность обменного комплекса лессовых грунтов преимущественно кальций-ионом определяет выделение высокодисперсного гидрата окиси кальция:



Реакция протекает в водных пленках, обволакивающих частицы и агрегаты, и завершается быстро. Выделение  $Ca(OH)_2$  происходит на поверхности частиц и в местах их контактов в соответствии с правилом Кельвина-Томпсона, а его количество зависит от величины емкости обмена. Наблюдается как бы карбасное известкование. Кроме этого, из-за повышения щелочности в грунте, увеличивается подвижность коллоидного кремнезема. В результате взаимодействия гидроокиси кальция и кремневой кислоты образуется известково-кремнеземистое вяжущее [64, 263, 264]. В дальнейшем были разработаны модификации, основанные на последовательном нагнетании в породу аммиака и диоксида углерода [101, 183] или на закачивании 25-10% раствора аммиака с последующим нагнетанием диоксида углерода [298, 299], приводящие к дополнительной карбонатизации обрабатываемых пород.

*Карбонатизация лессов.* Метод предложен Г.И.Чохонелидзе и Мельниковой Л.Г. в развитие аммонизации [298]. Сущность состоит в следующем. Через систему скважин грунт пропитывается 10-процентным раствором аммиака, и, после его полного впитывания, подается углекислый газ под давлением 0,5 атм. приблизительно в течение часа. Таким образом, дисперсный гидроксид кальция, образовавшийся после вытеснения обменного кальция в высоко щелочной среде, карбонатируется, образуя карбонат кальция:



Реакция протекает необратимо. Карбонат кальция цементирует и стабилизирует грунт.

Метод карбонатизации разработан в Ростовском инженерно-строительном институте. Совместно с Ростовским ПромстройНИИпроектом дополнительно предложен метод, основанный на карбонатизации лессового грунта (А.С. № 1122786, 1984г.). Метод заключается в нагнетании в лессовые породы смеси аммиака и хлористого кальция до полного их водонасыщения, после чего в породу подается диоксид углерода [100]. Основным продуктом взаимодействия реагентов является кальцит, помимо которого в незначительных количествах образуются гидроокислы железа и алюминия, а также происходит коагуляция глинистых минералов. В результате породы приобретают прочность и водоустойчивость, уменьшается их сжимаемость и ликвидируется просадочность.

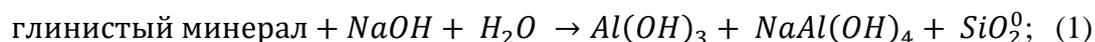
*Защелачивание глинистых грунтов.* Инъекция химических растворов в водонасыщенные лессовидные суглинки и глины с содержанием физической глины 50-70% и  $K_f = 0,01-0,005$  м/сут чаще всего затруднительна [64]. В связи с этим, лабораторией геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, совместно с институтом НИИПромстрой (г. Уфа), был разработан и опробован в промышленных условиях способ закрепления пылевато-глинистых грунтов с использованием растворов гидроксида натрия высокой концентрации [52, 54, 56, 57]. Способ применим для грунтов с числом пластичности не менее 0,03; пористостью не ниже 35%; содержанием гипса не более 6% [54].

Способ существует в нескольких модификациях: (а) в грунт вводят водный раствор NaOH 5-10 нормальной концентрации [54]; (б) вначале грунт обрабатывают насыщенным раствором гидроксида кальция или 0,05-0,1 н раствором  $CaCl_2$ , а затем вводят 2,5-4 нормальный раствор NaOH [53, 55]. Нагнетание растворов производится под давлением не более 0,5 МПа и расходе 2-3 л/мин.

Результаты многочисленных исследований геологов и геохимиков свидетельствуют о том, что в щелочных обстановках зоны гипергенеза, помимо осаждения кремнезема, возможны благоприятные условия для переработки алюмосиликатного субстрата с последующим переосаждением растворенного материала и образованием цеолитов. Именно

таким образом протекает цеолитообразование в щелочных засоленных почвах и открытых гидрологических системах в аридных и полуаридных климатических зонах. В этих обстановках, по мере взаимодействия фильтрующихся вод с породами или почвами, повышается значение pH, и поровой флюид приобретает повышенную способность к растворению алюмосиликатов. При достижении пересыщения по минералообразующим элементам, начинается выпадение из раствора цеолитов [322, 350].

Минеральное преобразование грунтовых толщ при попадании в них щелочных растворов зависит от интенсивности и направления трансформации преимущественно глинистых минералов под влиянием процесса щелочного гидролиза, физико-химическая модель которого в схематизированном виде представляется следующим образом [64, 67, 226, 512]:



Результаты многочисленных экспериментальных исследований свидетельствуют о том, что взаимодействие дисперсных грунтов с растворами гидроксида натрия протекает в две стадии. Процесс начинается со щелочного гидролиза прежде всего глинистых минералов, окислов и гидроокислов кремния и алюминия, который на первой стадии сводится к их инконгруэнтному растворению (уравнения 1-3) с выносом в поровый раствор  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и образованием остаточного гиббситового слоя на поверхности частиц, содержание которого обычно не превышает 5-10 %. После установления в поровом растворе постоянного пересыщения по  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , скорость щелочного гидролиза лимитируется скоростью кристаллизации новообразующихся минеральных фаз. Кристаллизация цеолитовой фазы начинается с конденсации аморфного алюмосиликатного геля с соотношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , близким к 2, количество которого не превышает 3-5 % от общей массы грунта. В дальнейшем наблюдается перекристаллизация аморфного геля с образованием низкокремнеземистых цеолитов (уравнение 4). При 1,6-2,0 н концентрации  $\text{NaOH}$  - это преимущественно цеолит X (синтетический фожазит) и лосод, а при более высоких концентрациях – преимущественно гидросодалит [226, 463]. Реакционная способность глинистых минералов уменьшается по ряду каолинит > монтмориллонит > смешанно-слоистые > гидрослюда > хлорит, а в пределах одного минерального вида существенно зависит от степени совершенства кристаллической решетки [51, 301-303, 463].

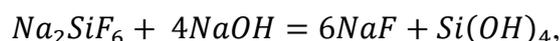
Результатом такого преобразования является улучшение прочностных и деформационных свойств грунтов: удельное сцепление увеличивается в 1,5-4,5 раза, угол внутреннего трения – в 1,8-5 раз, модуль деформации – в 6-19 раз, прочность на одноосное сжатие составляет 0,5-1,0 МПа [64, 226].

*Обработка глинистых грунтов кремнефтористоводородной кислотой.* Впервые на возможность уменьшения проницаемости грунтов путем обработки растворами  $H_2SiF_6$  указал Ф.А.Вент с соавторами [326, 327]. Принципиальная схема процессов, протекающих при введении в грунты, содержащие подземные воды щелочного состава, растворов кремнефтористоводородной кислоты или ее водорастворимых солей органических и неорганических ионов, выглядит следующим образом:

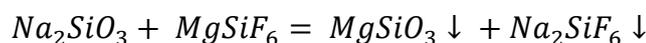


Образующийся осадок надежно тампонирует грунт.

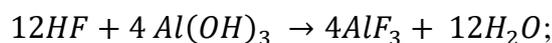
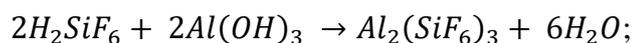
Процесс тампонирования грунтов можно интенсифицировать путем последующей инъекции растворов гидроксидов натрия и калия или растворов водных силикатов натрия или калия. В первом случае дополнительно протекает образование геля кремнекислоты:



а во втором – гидросиликатов щелочно-земельных элементов [326, 327]:



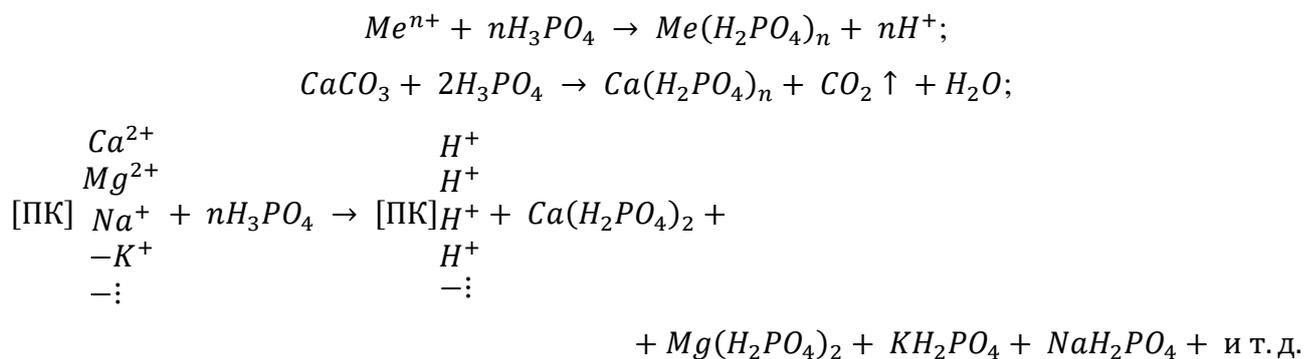
При взаимодействии кремнефтористоводородной кислоты с глинистыми грунтами образуется минеральное вяжущее, обеспечивающее водоустойчивость и прочность обработанных грунтов [131, 132]. В результате такой обработки происходит растворение алюмосиликатной матрицы глинистых минералов, сопровождающееся интенсивным выносом в поровое пространство обменных и октаэдрических катионов. После пересыщения раствора по основным компонентам, происходит образование различных по химическому составу мономерных соединений типа фторсиликатов, фторидов, алюминатов и силикатов, способных вступать в реакции полимеризации и поликонденсации, осуществление которых приводит к образованию фторсодержащих новообразований, обладающих вяжущими свойствами [131, 132]. Схематически процесс можно представить следующим образом:



Реакция поликонденсации с образованием рольстонита носит несколько гипотетический характер, поскольку точный состав образующегося вяжущего вряд ли поддается точной диагностике.

На эффективность обработки глинистых грунтов кремнефтористоводородной кислотой существенное влияние оказывают карбонаты и органическое вещество. В карбонатных грунтах основными продуктами реакции являются фтористые и фторсиликатные соединения кальция и магния, а присутствие гумуса защищает минеральную часть грунта вследствие нейтрализации значительной части кислоты после обменных реакций типа  $F^- \rightarrow OH^-$  [111].

*Обработка глинистых грунтов фосфорной кислотой и ее производными.* Теоретические аспекты взаимодействия фосфорной кислоты с глинистыми грунтами подробно рассмотрены В.М.Кнатько. Автор представил процесс в виде последовательности элементарных актов, совокупность которых определяют кинетику взаимодействия и конечный эффект преобразования грунта. Первые порции кислоты расходуются на преодоление кислотной буферности грунта, величина которой обусловлена его химико-минеральным составом. Основная роль при этом принадлежит водорастворимым солям основного характера, карбонатам и обменному комплексу грунта [132]:

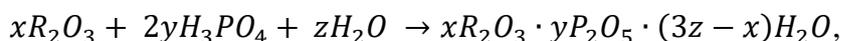


Необходимо отметить, что В.М.Кнатько (1989) выделял обменные реакции в отдельную стадию, что противоречит общепринятой концепции кислотной буферности [470, 498, 499].

В результате происходит образование легкорастворимых кислых фосфатов щелочных и щелочно-земельных элементов. Эти соединения весьма нежелательны, поскольку первые водорастворимы, а вторые, хоть и обладают вяжущими свойствами, полимеризуются настолько быстро, что практически не участвуют в формировании пространственной структуры.

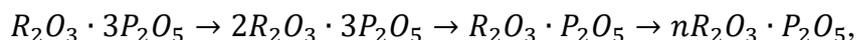
После преодоления «быстрой» кислотной буферности грунтов начинается инконгруэнтное растворение глинистых минералов: сначала трехслойные алюмосиликаты группы хлоритов, гидрослюд и монтмориллонитов, а затем – двухслойные из группы

каолинита. В результате образуются одно- и двухзамещенные кислые фосфаты катионов, входящих в состав глинистых минералов. Поскольку преобладающая роль в последующем формировании вяжущего принадлежит полуторным элементам, то соответствующие реакции можно схематически выразить в общем виде:



где  $x < y$ , а  $z \gg 1$  [132].

Вслед за снижением концентрации фосфорной кислоты в поровом растворе начинаются последовательные фазовые превращения первичных кислых фосфатов: однозамещенные – двухзамещенные – трехзамещенные – основные, по схеме:



где  $n > 1$ , а  $C_{H_3PO_4} \rightarrow 0$ .

Процессы фазовых превращений кислых фосфатов начинаются, прежде всего, с фосфорнокислых соединений железа, и только затем соответствующие превращения затрагивают фосфаты алюминия и других металлов. Накопление во взаимодействующей системе «фосфорная кислота – грунт» основных фосфатов, на фоне снижения концентрации фосфорной кислоты, способствует формированию фосфатного вяжущего, полимеризация которого и вызывает необратимое прогрессивное преобразование глинистого грунта [130].

Кроме фосфорной кислоты, в качестве реагентов для укрепления глинистых грунтов могут применяться также: орторомбический или полимерный фосфорный ангидрид; пятиокись фосфора (или обычный неполимерный фосфорный ангидрид); тройной, двойной или простой суперфосфаты; преципитат ( $CaHPO_4$ ); фосфорнокислый натрий; фосфоритная мука; фторапатит  $Ca_5(PO_4)F$ ; фосфогипс; томасшлаки; термические фосфаты и т.д. [130]. Г.В.Богданов (1964) экспериментально доказал возможность использования для укрепления глинистых грунтов совместное введение хлорного железа и фосфорной кислоты или ее солей -  $Ca_3(PO_4)_2$ ,  $Ca(H_2PO_4)_2$ ,  $NaH_2PO_4$  [31].

*Обработка лессов растворами серной кислоты.* Для борьбы с просадочностью лессовых грунтов, Ю.М.Абелев предложил пропитку их 20 %-ной серной кислотой. Такая обработка лессов в одомере под нагрузкой 0,2 МПа приводит к исчезновению макропористости и уплотнению грунтов, в результате чего лессы теряют просадочные свойства и становятся неразмочаемыми [281]. Воздействие сильных кислот на лессы выражается, в первую очередь, в растворении типоморфных минералов (карбонаты, гипс), обменных реакциях (образование водородных форм глинистых минералов с последующей заменой водорода на ионы полуторных элементов), растворении окислов и гидроокислов железа и алюминия и, наконец, разрушении кристаллической решетки глинистых минералов,

выражающемся в выносе октаэдрических катионов и накоплении аморфного кремнезема [157].

*Обработка карбонатных и гипсодержащих грунтов растворами солей полуторных элементов.* Указанные опыты проводились в СССР в связи со строительством Камской ГЭС [27]. Для предотвращения растворения гипса в основании плотины, испытывались 0,1-0,5 н растворы двухлорного железа в чистом виде и забуференные ацетатным буфером. Был получен существенный кольматирующий эффект, который, однако, распространялся на глубину не более 17 см (для мелкозернистого песка) и 80 см (для крупного песка).

Положительный эффект был получен В.В.Аскалоновым с соавторами (1964) при инъецировании карбонатных песков 1,5 нормальными растворами железосодержащих солей [17]:  $Fe(NH_4) \cdot (SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ,  $Fe(NH_4)_2 \cdot (SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ , а С.Д.Воронкевичем и Л.А.Евдокимовой [71, 72] - при обработке карбонатных песков и щебенки мергеля 10-20 % растворами серноокислых солей железа и алюминия с последующим пропусканием газообразного аммиака или смесью аммиака и воздуха.

*Комплексный раствор на основе хлорида железа.* Этот состав был предложен фирмой Du Pont [521] и по формальным признакам не соответствует описываемой группе. Однако, разработка упомянутого состава продолжает более ранние попытки использовать растворы солей полуторных элементов для тампонирувания карбонатных и песчаных грунтов.

Инъекционный раствор, предложенный Du Pont, содержит растворенное железо – с весовой концентрацией железа 6 %, лимонную кислоту - как хелатообразующий агент, при помощи которой одновременно поддерживается рН = 3, мочевины и уреазу. При разложении мочевины уреазой генерируется аммиак, в результате чего рН раствора резко повышается, и начинается осаждение гидроксида железа. Время начала образования осадка регулируется начальным рН и количеством уреазы и может изменяться от 5 минут до 5 часов, так, чтобы осаждение гидроксокомплексов железа происходило по всему объему породы. Начальная вязкость составляет 1 сП. Гидравлическая проницаемость образцов мелкозернистого песка (с проницаемостью  $10^{-2}$  см/с), заинъецированных описываемым раствором, составила  $10^{-7}$  см/с [521]. Чрезвычайно важным обстоятельством является то, что все компоненты рабочего раствора нетоксичны, если только для его приготовления не использовать вторичные продукты промышленной переработки.

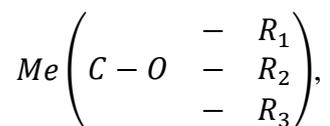
### **Инъекционные растворы, реагирующие с поровыми растворами.**

Существует достаточно большая группа инъекционных растворов, которые могут реагировать непосредственно с грунтовыми водами, причем в некоторых случаях независимо

от минерализации и кислотности последних. Реакции могут быть прямыми, как, например, в случае хлорида кремния (осаждение коллоидного кремнезема) или изоцианатов (образование полиуретана), или же малорастворимые соединения выпадают в результате гидролиза неводных растворителей, как в случае модифицированных суспензий и эмульсий [490].

*Растворы или суспензии солей в ацетоне или спиртах.* Н.Т.Кеннеди предложил для уменьшения проницаемости пород использовать: раствор трихлорида сурьмы, из которого при изменении pH осаждается оксихлорид сурьмы; растворы хлоридов или сульфатов As, Sn, Fe или Bi, способные при подщелачивании выделять гидроокислы соответствующих металлов; суспензию цемента в органическом спирте [414, 415], отличающую замедленным гидролизом клинкерных минералов. L.G.Chamberlain запатентовал способ уменьшения проводимости пород инъекцией растворов хлоридов кремния или титана, из которых при гидролизе выделяются аморфные окислы кремния или титана [344].

*Растворы алкоксидов металлов.* F.A.Bent, A.G.Loomis и H.C.Lawton предложили тампонажные рецептуры на основе неводных растворов алкоголятов металлов [326]. Алкоголяты представляют собой достаточно стабильные неполярные, нелетучие соединения с общей формулой:



где – *Me* – металл, который способен формировать малорастворимый гидрооксид – алюминий, медь, железо, олово, магний, цинк, свинец, хром, марганец, никель, кобальт; *C – O* – органический спирт; *R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>* – водород или алкильные и арильные радикалы.

При обычной температуре алкоголяты являются твердыми веществам. Растворы или суспензии алкоголятов готовятся на основе неводных растворителей, таких как минеральные масла, бензин, спирты, эфиры, кетоны, 4-х хлористый углерод, бисульфат углерода. Предпочтительная концентрация алкоголята – 10-50 %, в зависимости от проницаемости инъктируемого массива.

При взаимодействии с водой, алкогольаты подвергаются гидролизу с образованием гидроксида и спирта. Скорость гидролиза достаточно хорошо регулируется либо варьированием концентрации суспензии, либо добавками алкоголятов более высокоатомных спиртов. Например, скорость гидролиза алкогольата алюминия на основе этаноламина можно существенно уменьшить добавлением разных количеств алкогольата алюминия на основе этиленгликоля. Кроме того, присутствие алкогольатов металлов существенно замедляет скорость гидролиза тетрахлоридов кремния и титана [415].

#### 8.4. Токсичность вяжущих и компонентов инъекционных растворов на их основе

Поскольку инъекционные материалы в подавляющем большинстве представляют собой сложные химические соединения, дополнительно следует провести анализ их токсичности. Необходимо отметить при этом, что практически все случаи отравлений инъекционными материалами относятся к нарушению правил обращения в процессе производства работ [408].

Токсичность химических реагентов проверяется производителями в соответствии со стандартизированными (гостированным) методиками и наиболее часто выражается в единицах LD<sub>50</sub>. LD<sub>50</sub> – средняя смертельная доза вещества, вызывающая гибель 50 % всех взятых в опыт лабораторных животных при однократном пероральном введении в унифицированных условиях [408, 208]. Тем не менее, существуют некоторые разночтения в вопросе определения степени токсичности.

R.Karol (2003) также как и G.R.Tallard & C.Caron (1977) использовал федеральный стандарт США для продуктов химического производства, согласно которому [408, 490]:

- очень токсичные вещества, LD<sub>50</sub> = от 5 до 50 мг/кг;
- вещества средней токсичности, LD<sub>50</sub> = от 50 до 500 мг/кг;
- слабо токсичные вещества, LD<sub>50</sub> = от 500 до 5000 мг/кг;
- нетоксичные вещества, LD<sub>50</sub> > 15000 мг/кг.

Согласно СП 2.1.7.1386-03 «Определение класса опасности токсичных отходов производства и потребления», все отходы по степени воздействия на среду обитания и здоровье человека распределяются на четыре класса [268]. По значению LD<sub>50</sub> (приложение 2) указанные классы соответствуют: < 15 мг/кг – 1 уровень – чрезвычайно опасные; 15-150 мг/кг – 2 уровень – высоко опасные; 151-5000 мг/кг – 3 уровень – умеренно опасные; > 5000 мг/кг – 4 уровень – малоопасные. Основываясь на государственных нормативных документах, остановимся на последней классификации.

Токсичность компонентов инъекционных растворов и продуктов их твердения представлена в таблице 55.

Как следует из данных, приведенных в таблице, гидравлические вяжущие преимущественно представляют опасность как аэрозоли, известь же по величине LD<sub>50</sub> относится к умеренно опасным токсикантам. Продукты твердения известь-содержащих вяжущих следует отнести к малоопасным веществам (РД 51-1-96). В постинъекционных растворах наибольшую опасность представляет Са(ОН)<sub>2</sub>, поскольку относится к умеренно опасным.

Сравнительная характеристика токсичности компонентов инъекционных растворов

Инъекционный раствор		Состояние после твердения. Среда (рН)	Компоненты постинъекционных растворов	К-нт фильтрации, см/сек	Сорбционная способность конечного продукта	Тип барьера	Оральный LD <sub>50</sub> , к. – крысы; б.м. – белые мыши	
Тип	Компоненты						компонентов	полимера
1	2	3	4	5	6	7	8	9
цементный	клинкер* <sup>25)</sup>	цементный камень 11,5-12,5	Ca(OH) <sub>2</sub> , H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	10 <sup>-7</sup> -10 <sup>-8</sup>	низкая	щелочной, гидравлический	4-10/0,5 мг/м <sup>3</sup>	нетоксичны
	шлаки						Зависит от химического состава <sup>26)</sup>	
	золы-уноса							
известковый	Ca(OH) <sub>2</sub> или CaO дисперсный	агрегаты 11,5-12,5	Ca(OH) <sub>2</sub>	10 <sup>-5</sup> -10 <sup>-7</sup>	средняя	щелочной, сорбционный	к. 3059 <sup>10)</sup>	
глинистый	бентонит, суглинки, глины	агрегаты ~ 7	Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	10 <sup>-5</sup> -10 <sup>-6</sup>	высокая	сорбционный, гидравлический	нетоксичны	нетоксичны
	Пирофосфат натрия						к. 4000?	
Битумная эмульсия	битум	полимер ~ 7	ПАВ, CaCl <sub>2</sub>	10 <sup>-4</sup> -10 <sup>-7</sup>	низкая	гидравлический	нетоксичны	нетоксичны
	CaCl <sub>2</sub>						к. 1384 <sup>13)</sup>	
	В.м.амины						к.1080-4340 <sup>16)</sup>	
	Катионный ПАВ						9136 <sup>15)</sup>	

Продолжение таблицы 55

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Жидкое стекло**	Силикат натрия	олигомер, полимер 11,0-11,4	H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> , NaOH, Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , гликолят натрия, NaAl(OH) <sub>4</sub>	10 <sup>-5</sup> -10 <sup>-6</sup>	высокая	щелочной, сорбционный	к.1152-5700 <sup>1)</sup>	>15000 <sup>2)</sup>
	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ×2H <sub>2</sub> O***						5 г <sup>11)</sup>	
	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ×18H <sub>2</sub> O						б.м. >5000 <sup>5)</sup>	
	глиоксаль						к. 200-400 <sup>19)</sup>	

\* - в числителе - содержание пыли в рабочей зоне производственных помещений, в знаменателе – в населенных пунктах вблизи цементных заводов. \*\* - варианты рецептуры, использовавшиеся в лабораторных или натуральных экспериментах по созданию искусственных барьеров: LD<sub>50</sub> зависит от концентрации раствора силиката натрия; \*\*\* - смертельная доза для человека при приеме внутрь (мл - для концентрированных растворов);

Продолжение таблицы 55

1	2	3	4	5	6	7	8	9
коллоидный кремнезем	SiO <sub>2</sub> дисперсный	олигомер, полимер ~ 7	CaCl <sub>2</sub> , NaCl	10 <sup>-7</sup> -10 <sup>-8</sup>	высокая	сорбционный, гидравлический	к.1152-5700 <sup>1)</sup>	>15000
	NaOH						150 <sup>13)</sup>	
	CaCl <sub>2</sub>						к. 1384 <sup>13)</sup>	
акрилами-ды и акрилаты	акриламид	полимер некатализ. растворы – 4,5-5; катализ. растворы – 8-11	Акриламид, акрилат	10 <sup>-7</sup> -10 <sup>-9</sup>	низкая	гидравлический	200 <sup>2)</sup>	5000 <sup>2)</sup>
	акрилат Na, Ca						к. 1800 <sup>31)</sup>	
	метиленбисакр-мид						390 <sup>2)</sup>	
	перекись водорода						к. 2000 <sup>10)</sup>	
	триэтаноламин (ТЕА)						к. 5200 <sup>19)</sup>	
	феррат калия						нетоксичен	
аминопласты	мочевина	полимер < 2	формальдегид, амино-олигомер	10 <sup>-7</sup>	низкая	гидравлический, сорбционный	б.м. >8471 <sup>5)</sup>	>15000 <sup>2)</sup>
	формальдегид						б.м. 800 <sup>2)</sup>	
	HCl***						15 мл <sup>11)</sup>	
	NH <sub>4</sub> Cl						к. 1650 <sup>12)</sup>	
фенопласты	фенол	полимер < 2	фенол, формальдегид, муравьиный спирт	10 <sup>-7</sup>	низкая	гидравлический, сорбционный?	б.м. 414 <sup>2)</sup>	>15000 <sup>2)</sup>
	формальдегид						б.м. 800 <sup>2)</sup>	
	резорцин						б.м. 301 <sup>2)</sup>	
	тол-лсульфоукислота						к. 2480 <sup>18)</sup>	
	ацетон						чел-ек1159 <sup>3)</sup>	

Продолжение таблицы 55

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Лигносульфонаты	Лигносульфонат Na	полимер 3-6	бихромат натрия, лигносульфонат Ca	$10^{-6}-10^{-8}$	низкая (?)	гидравлический, сорбционный?	б.м. >6030 <sup>5)</sup>	Малотоксична <sup>13)</sup>
	Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>						к. 50-60?	
	K <sub>3</sub> Fe(SN) <sub>6</sub>						к. 1600-3000?	
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>						к. 2000 <sup>10)</sup>	
Эпоксиды в/р-римые	смолы ТЭГ-1, ТЭГ-2	полимер < 7	эпоксидный олигомер	<10 <sup>-10</sup>	низкая (?)	гидравлический	к.>2000 <sup>9)</sup>	к. 11730-14790 <sup>30)</sup>
	полиэтиленполиамин						к.1080-4340 <sup>16)</sup>	
эпоксиды	эпоксидная смола	полимер < 7	эпоксидный олигомер, глицидиловый эфир	<10 <sup>-10</sup>	низкая (?)	гидравлический	>2000 <sup>9)</sup>	>16000 <sup>7)</sup>
	глицидиловый эфир							
	диамины						к. 792-1127 <sup>28)</sup>	
полиэфиры	полиэфирная смола	полимер < 7	стирол, полималеинаты полифталаты	10 <sup>-10</sup>	низкая (?)	гидравлический		(?)
	стирол						к. 2650 <sup>8)</sup>	
	полиметил-этил-кетон						к. 6,86 <sup>3)</sup>	
	ускоритель кобальта						к. 10 <sup>4)</sup>	
	хинон						175-200 <sup>14)</sup>	
поливинилы	поливинил	полимер < 7	стирол, виниловый олигомер	$10^{-9}-10^{-10}$	низкая (?)	гидравлический	>5000 <sup>13)</sup>	(?)
	стирол						к. 2650 <sup>8)</sup>	
	перекись бензоила						к. 6400 <sup>17)</sup>	
	диметиланилин						к. 1470 <sup>20)</sup>	
	стеарат Pb, K							

Продолжение таблицы 55

1	2	3	4	5	6	7	8	9
полисилоксан	полидиметилсилоксан	полимер < 7	Полидиметил- силоксан	<10 <sup>-10</sup>	низкая (?)	гидравлический	к. >2009 <sup>29)</sup>	>5000 <sup>6)</sup>
	катализатор Спайера						-	
полиуретаны	толуолдиизоцианат	полимер	ацетон, фенол, толуолдиизо- цианат	10 <sup>-6</sup>	низкая (?)	гидравлический	5800 <sup>2)</sup>	>5000 <sup>2)</sup>
	ацетон						1159 <sup>3)</sup>	
	третичные амины						к.500 <sup>27)</sup>	
	дибутилфталат						к.10100- 17900 <sup>24)</sup>	
	фенол						б.м. 414 <sup>2)</sup>	
фураны	Фурановая смола	полимер < 2	фурановый олигомер	10 <sup>-8</sup> -10 <sup>-11</sup>	низкая (?)	гидравлический	к.1300-2800 <sup>23)</sup>	(?)
	Фуриловый спирт						к. 3000 <sup>22)</sup>	
	бензосульфокислота						к. 890 <sup>21)</sup>	

1) – Soluble Silicates, 2004 [478]; 2) – Spooner P.A. ea. (1984); 3) – Википедия: [сайт]. URL: <http://www.ru.wikipedia.org/wiki/>; 4) – паспорт безопасности: [сайт]. URL: <http://knk-company.com/wp-content/uploads/2017/04/3400A-MSDS.pdf>; 5) – URL: <http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9925005>; 6) – карточка безопасности Dow Chemical Company; 7) – на примере смолы ЭП-6; 8) Паспорт безопасности полиэфирной смолы В353-ВКУ-05, производство Corporate Regulatory Affairs, USA; 9) Карточка безопасности эпоксидной смолы 85 Epoxy Curing Agent, производство The Dow Chemical Company; 10) Филов В.А. и др., 1988 [81]; 11) Маркова И.М., Абергауз А.М., 1977 [189]; 12) Википедия: [сайт]. URL: [http://wikipedia.org/wiki/Ammonium\\_chloride](http://wikipedia.org/wiki/Ammonium_chloride); 13) - РД 51-1-96 [124]; 14) – Медицинский справочник: [сайт]. URL: <http://www.medical-enc.ru/fenol/toxichnost.shtml>; 15) – Руководство по применению поверхностно-активных веществ при устройстве асфальто-бетонных покрытий. М., Росавтодор, 2003 г.; 16) – Химик: [сайт]. URL: <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3612.html>. База данных различных понятий: [сайт]. URL: <http://chemister.ru/database/properties.php?dbid=1&id=...> 17) – ...980; 18) – ...3750; 19) - ...1821; 19) - ...3750; 21) - ...2125; 22) - ...920. 20) – Химик: [сайт]. URL: [www.xumuk.ru/vvp/2/...](http://www.xumuk.ru/vvp/2/...): 20) - ...482.html; 23) - ...823.html; 24) - ...302.html; 25) Лазарев Н.В., Левина Э.Н. (1976); 26) – Сапронова, 2005 [238]; 27) на примере триметиламина – Википедия: [сайт]. URL: <http://www.ru.wikipedia.org/wiki/триметиламин>; 28) - на примере гексаметилдиамина - Википедия: [сайт]. URL: <http://www.ru.wikipedia.org/wiki/гексаметилдиамин> 29) – на примере дигидрированного полидиметилсилоксана ООО ТПК «ЭИ-Ресурс»: [сайт]. URL: <http://www.glycol.ru/9.html>; 30) – Wang Z. ea., 2013 [515]; 31) – Karol R.H., 2003 [408].

Токсичность коагуляционных вяжущих, в первую очередь, определяют вещества, используемые для стабилизации коллоидных растворов, как то: пирофосфат натрия (3 уровень опасности) – для глинистых суспензий, ПАВ (4 уровень опасности) – для битумных эмульсий, а, во вторую, - вещества, применяющиеся для коагуляции. Для обоих типов коллоидных растворов преимущественно используется  $\text{CaCl}_2$  (3 уровень опасности). Исключение составляют только растворы на основе целлюлозы и ее производных. Несмотря на то, что основные вяжущие в этой группе растворов не представляют опасности (так, например, гидроксиэтилцеллюлоза, значение  $\text{LD}_{50}$  которой составляет 8700 мг/кг (белая крыса), для некоторых из них (целлюлоза и ее производные) в качестве растворителей используют гидроксид натрия, уксусная кислота, этиловый спирт или этилацетат, которые обладают существенной токсикологической опасностью (табл.55). Все остальные основные компоненты органических суспензий токсичностью не обладают.

Неорганические полимеризационные вяжущие – жидкое стекло и коллоидный кремнезем, - по существу, практически не токсичны. Использование растворов силиката натрия не вызывает нежелательных экологических последствий, однако при взаимодействии с подземными водами возможно выщелачивание кремневой кислоты, щелочи, а также солей натрия, прежде всего содового ряда, которые относятся к 3 классу токсичности и могут проявлять токсичность в специфических условиях [408]. Тем не менее, некоторые органические отвердители жидкого стекла могут проявлять токсичность, например,  $\text{LD}_{50}$  глиоксаля находится на уровне 200-400 мг/кг (белая крыса). Коллоидный кремнезем в экологическом плане является еще более безопасным. Несмотря на то, что для стабилизации промышленно выпускаемых суспензий используют  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или  $\text{NH}_4\text{OH}$ , величина pH растворов не превышает 9-9,5 [6, 7]. Некоторую опасность представляют только солевые растворы  $\text{CaCl}_2$  (4-8 % концентрации) и  $\text{NaCl}$  (10-20 % концентрации), использующиеся в качестве коагулянтов, которые относятся к 3 классу опасности.

Органические полимеризационные водорастворимые вяжущие включают достаточно большую группу смол, резко отличающихся по токсичности.

Наиболее токсичными считаются акриламидные смолы. Несмотря на то, что значение  $\text{LD}_{50}$  акриламида высоко лишь относительно - 200 мг/кг для крыс, что соответствует 3 классу опасности – он обладает кумулятивным эффектом, в конечном счете влияя на деятельность центральной нервной системы. При однократных отравлениях умеренными дозами акриламида отрицательные эффекты обычно минимальны. Многочисленные лабораторные и натурные эксперименты показали, что после введения катализатора в 10 % рабочий раствор, остаточная концентрация акриламида в поровом растворе грунта не превышает 0,02 %. Кроме этого, растворенный акриламид быстро подвергается биodeградации почвенными микроорганизмами,

поэтому представляет относительную опасность в течение довольно короткого времени. Тем не менее, инъекционное использование акриламидных растворов вблизи источников питьевых или рекреационных вод требует особого внимания [408]. Также существенной токсичностью характеризуется и метиленбисакриламид, использующийся как сшивающий сополимер [490]. Родственные акрилатные смолы гораздо менее токсичны ( $LD_{50} = 1800$  мг/кг), не обладают нейровоздействием и неконцергенны [408].

Растворы лигносульфонатов, с одной стороны, содержат соль чрезвычайно токсичного шестивалентного хрома (ПДК = 0,05 мг/л для питьевой воды – по ГН 1.1.725-98), причем в процессе желанизации хром целиком не окисляется, особенно при повышенных рН раствора, а с другой стороны, - ароматические молекулы бензольного типа, входящие в состав лигносульфоновой кислоты. В контексте экологической безопасности переход на комплексный отвердитель (красная кровяная соль + перекись водорода) существенно снижает токсичность растворов, поскольку оба вещества относятся к 4 классу опасности.

При использовании аминопластов главную опасность представляет свободный формальдегид, содержание которого в современных смолах колеблется на уровне 0,15-0,9 %. Однако формальдегид хорошо реагирует с аммонийными солями с образованием уротропина, в связи с чем использование аминопластовых смол представляется относительно безопасным, тем более что конечный полимер является нетоксичным веществом -  $LD_{50} > 15000$  мг/кг. Несколько сложнее обстоит дело с фенопластами, поскольку наряду с формальдегидом они содержат свободный фенол и метиловый спирт, связывание которых представляет сложную задачу, хотя конечный полимер также является нетоксичным -  $LD_{50} > 15000$  мг/кг.

Перспективным с точки зрения безопасности представляется использование силиконовых смол на основе полидиметилсилоксана [408], значение  $LD_{50}$  которого превышает 2000 мг/кг (3-й класс опасности), а количество сшивающего агента (дивинилполидиметилсилоксана), катализатора и ингибитора в сумме не более 5 %. Конечный полимер и вовсе характеризуется значением -  $LD_{50} > 5000$  мг/кг.

Синтетические смолы на неводной основе, твердеющие по механизму ионной или радикальной полимеризации, представляют собой достаточно вязкие системы. Для инъекционного применения, как правило, необходимы большие разбавления рабочих растворов органическими растворителями, такими как стирол (полиэфиры, поливинилы), глицидиловые эфиры (эпоксиды), (фуриловый спирт), дибутилфталат (полиуретаны), которые являются умеренно токсичными веществами ( $LD_{50} > 1500$  мг/кг), однако представляют существенную опасность при непосредственном обращении, поскольку являются летучими соединениями. Так, значение ПДК стирола в воздухе рабочей зоны составляет 5 мг/м<sup>3</sup>, что, безусловно, создает дополнительные проблемы.

### 8.5. Эффективность использования вяжущих при реализации природоохранных мероприятий (методические рекомендации по выбору вяжущих)

Тип I - гидравлические вяжущие, отличающиеся тем, что при гидратации и гидролизе создают щелочную среду, которая сохраняется на протяжении всего индукционного периода. В процесс твердения могут вовлекаться как неорганические вещества в ионной форме, так и органические – как комплексообразователи. Для цементов, чем выше степень поликонденсации продуктов гидратации, тем труднее использовать весь их щелочной потенциал, прежде всего из-за существенного уменьшения удельной поверхности. Кислотная буферность свежих продуктов гидролиза или непрореагировавшего клинкера пропорциональна содержанию  $CaO+MgO+Al_2O_3$  и может быть рассчитана исходя из количества эквивалентов указанных компонентов, приходящегося на объем или массу грунтового композита. Для извести кислотная буферность во времени изменяется незначительно, поскольку со временем происходит частичная карбонатизация портландита, а кислотная буферность и портландита и кальцита эквивалентна содержанию окиси кальция.

Нераскристаллизованные продукты твердения клинкерных минералов обладают сравнительно высокой удельной поверхностью, а образующиеся грунтовые композиты характеризуются малой проницаемостью [521]. Однако, при старении цементный камень теряет способность к сорбции и как щелочной компонент может быть использован только после помола [388]. Существенным недостатком грунтово-цементных композитов является невысокая устойчивость к воздействию большинства агрессивных сред, за исключением неорганических оснований и алифатических и ароматических углеводородов [481]. В свою очередь, грунтовые композиты на основе гидравлической извести отличаются более высокой удельной поверхностью и сорбционной емкостью [169]. Эксперименты по сорбции свинца, показали, что при  $pH=5$  карбонатная пленка характеризуется сорбционной емкостью 68,4 мг/г, хотя и быстро падает с увеличением кислотности контактирующих растворов, в первую очередь, вследствие растворения самой карбонатной пленки. Тем не менее, устойчивость в агрессивных средах грунтово-известковых композитов крайне мала [481]. Таким образом, гидравлические вяжущие наиболее предпочтительно использовать для создания щелочных (осадительных) барьеров. Кроме того, после твердения грунтово-цементные композиты весьма эффективны при иммобилизации как жидких, так и твердых токсикантов в местах их складирования [412].

Очевидно, что из всех видов цементов наибольшей кислотной буферностью характеризуется именно портландцемент (тип I по ГОСТ 31108-2003), содержание  $CaO$  в котором превышает 60 %, а также портландцемент с добавкой (6-20 %)  $CaCO_3$  (тип П/А-И). Для всех остальных видов цементов – с добавками, шлакопортландцемент, пуццолановый – кислотная буферность уменьшается пропорционально величине силикатной добавки, а сульфат-

содержащие цементы – расширяющийся и сульфатостойкий- за счет добавления гипса будут отличаться еще и высокой щелочной буферностью.

Гидравлические вяжущие могут использоваться как для приготовления инъекционных растворов, так и вводиться в грунт смешением, причем в последнем случае могут создаваться горизонтальные экраны.

Тип II - коагуляционные вяжущие, которые представляют собой типичные коллоидные системы, твердеющие за счет коагуляционного структурообразования. К неорганическим коагуляционным вяжущим следует отнести глины, к органическим – битумы (эмульсии асфальтенов в мальтенах), битумные эмульсии, Montan Wax, суспензии альгинатов, целлюлозы, крахмала, желатина, казеина, PVP. По агрегатному состоянию их можно разделить на суспензии и эмульсии. Между первыми и вторыми существует принципиальная разница, поскольку первые способны значительно увеличивать сорбционную емкость искусственного барьера, а вторые, будучи инертными веществами, способны существенно уменьшать проницаемость грунтовых композитов. Эти различия и определяют основные направления использования указанных вяжущих.

Глины весьма эффективны для создания долговременных гидравлических или сорбционных экранов [43, 168, 169, 401]. Причем, если для глинизации использовать «местные» глинистые грунты полиминерального состава, то возможен также осадительный эффект вследствие кислотной буферности у исходной глины, взятой для приготовления рабочей суспензии.

Суспензии органических веществ возможно использовать для создания сорбционных и биотических восстановительных барьеров. В частности, возможность использования целлюлозы как эффективного сорбента подтверждена Н.Н.Данченко с соавторами [103]. Спепанова Е.А. наглядно показала [271], что биологически активные добавки (БАД), основу которых составляют полисахариды растительного происхождения, проявляют сорбционную емкость на уровне 3-8 мг/г по отношению к кадмию и 3-18 мг/г – по отношению к свинцу. Исследования А.Н.Сионихиной и Т.Е.Никифоровой показали [250], что сорбционная емкость хлопковой целлюлозы изменяется от 0,51 моль/кг по отношению к меди до 0,17 моль/кг – по отношению к кадмию при концентрации металлов в растворе до 0,4 моль/л. Обработка целлюлозы раствором пиливинилпирролидона с концентрацией 40 и 100 г/л приводит к повышению ее сорбционной емкости по отношению к меди до 1,3 и 1,45 моль/кг соответственно. Н.Г.Гарбук с соавторами (2015) указывали на эффективность использования бурых водорослей, содержащих большое количество альгиновой кислоты, при экстракции меди из растворов при низких значениях pH [82].

В последнее время также экспериментально доказана высокая сорбционная эффективность к тяжелым металлам пектина и казеина [291], альгинатов [290], целлюлозосодержащих сорбентов [176]. Княжев В.Н с соавторами (2010), обобщая многочисленные направления использования модифицированных крахмалов, отметил, что сополимеры крахмала с акрилом или акриламидом обладают очень высокой сорбционной способностью [134].

Приведенные исследовательские работы убедительно показывают, что суспензии на основе органических соединений могут быть весьма эффективны при создании сорбционных барьеров. При этом не следует забывать, что все органические соединения в грунтовых массивах подвергаются действию органического метаболизма, что приводит к возникновению участков с восстановительными условиями среды (восстановительный барьер).

Битумы и битумные эмульсии весьма эффективны при иммобилизации токсикантов [328].

Тип III - полимеризационные вяжущие, также разделяются на две подгруппы: неорганические и органические полимеризационные вяжущие, причем последние, в свою очередь, обоснованно подразделяются на водорастворимые полимеризационные вяжущие и полимеризационные вяжущие на основе неводных растворителей.

Неорганические полимеризационные вяжущие включают жидкое стекло и коллоидный кремнезем. Силикатные растворы твердеют путем гомогенной поликонденсации, которая развивается по механизму этерификации при добавлении кислых отвердителей. Коллоидный кремнезем полимеризуется по механизму аддитивной поликонденсации при добавлении коагулирующих солевых добавок в условиях близких к нейтральным. И в том, и в другом случае при поликонденсации возможна иммобилизация комплексов переходных металлов. Одновременно, силикат натрия способен существенно увеличивать кислотную буферность грунтового композита, величина которой будет тем больше, чем меньше щелочи нейтрализовано в процессе гелеобразования силикатного геля. Таким образом, силикатные грунтовые композиты можно использовать для создания сорбционных экранов, гидравлических экранов, щелочных буферных (осадительных) экранов, а также для иммобилизации токсикантов на пораженных участках литосферы. Свойства коллоидного кремнезема изучены не в полной мере, поскольку как инъекционный материал для барьерных технологий он используется сравнительно недавно – не более 20-25 лет [408]. Однако его тампонажные свойства не вызывают сомнений [521]. Кроме того, схожесть механизма твердения с жидким стеклом позволяет предположить и схожие свойства затвердевшего геля, то есть способность к адсорбции аквакомплексов тяжелых и переходных металлов, что и было нами продемонстрировано.

Органические водорастворимые полимеризационные вяжущие включают аминопласты, фенопласты, акриламиды, акрилаты, лигносульфонаты и эпоксидные смолы, получаемые сополиконденсацией эпихлоргидрина и диэтиленгликоля (например, торговая марка ТЭГ-1).

Следует отметить, что конечные полимеры указанных вяжущих практически не проявляют способности к сорбции, может быть, за исключением лигносульфонатов, поэтому традиционно рассматриваются, с точки зрения уменьшения проницаемости грунтовых композитов [521], для создания гидравлических барьеров. Однако следует отметить, что твердение аминопластов и фенопластов происходит путем гетеросополиконденсации (по реакции этерификации) под воздействием кислых отвердителей, что позволяет создавать проницаемые необратимые сорбционные барьеры кислых хранилищ на основе непрореагировавших олигомеров. По-видимому, высокой сорбционной способности следует ожидать от некатализованных лигносульфонатов ввиду огромного количества функциональных групп на поверхности олигомерных молекул. Эти же смолы – как продукт разложения древесины – должны обладать определенными перспективами при создании восстановительных обстановок. Полисилоксановые смолы являются относительно новым инъекционным материалом, однако большинством исследователей признаются очень перспективными в отношении решения экологических задач [408, 438, 521], прежде всего в силу их экологической безопасности и прекрасных тампонажных свойств. Кроме того, уже имеются экспериментальные подтверждения сорбционной эффективности полисилоксанов по отношению к кобальту, никелю, меди, цинку, свинцу и кадмию [174].

Остальные смолы рассматриваемой подгруппы требуют более сложных условий для полимеризации: акриламиды и акрилаты твердеют по механизму радикальной *redox* сополимеризации с метилен-бис-акриламидом (сополимер), лигносульфонаты твердеют по механизму ионной полимеризации в присутствии сильных окислителей, а водорастворимые эпоксины – по механизму анионной полимеризации в присутствии третичных аминов, выполняющих также роль сшивающего агента. Указанные смолы могут с успехом использоваться для иммобилизации неорганических токсикантов в загрязненных грунтовых массивах. Особенно перспективны в этом смысле лигносульфонатные инъекционные составы, поскольку присутствие многовалентных катионов-токсикантов в шламохранилищах способствует повышению степени полимеризации. Необходимо также отметить, что акриламиды, как специфические маловязкие растворы, весьма перспективны при доуплотнении и залечивании трещин в бетонных покрытиях хранилищ радиоактивных отходов [376].

К подгруппе органических полимеризационных вяжущих на неводных растворителях следует отнести все остальные синтетические смолы, используемые в инъекционных технологиях: полиэфирные, поливиниловые, полиуретановые, фурановые и эпоксидные. Указанные вяжущие твердеют либо по механизму радикальной *redox* полимеризации, либо по механизму ионной полимеризации. Оба процесса крайне чувствительны к наличию примесей и требуют сложных инъекционных композиций, кроме основного вяжущего включающих

сополимер, катализатор, ускоритель и ингибитор, поэтому могут использоваться только для решения специфических задач, например, для создания малопроницаемых искусственных барьеров [234] или для капсулирования (иммобилизации) токсикантов в шламохранилищах.

Наконец, к последнему, IV типу, отнесены реагенты, продуцирующие вяжущие вещества или твердеющие при взаимодействии с грунтом. В этой связи нами рассмотрены инъекционные рецептуры, применение которых приводит к созданию локальных массивов грунтов, характеризующихся высокой щелочностью (осадительные барьеры). Так, при защелачивании глинистых грунтов в результате щелочного гидролиза прежде всего глинистой составляющей дисперсных грунтов, в поровом пространстве осаждается аморфный алюмосиликатный гель цеолитового состава, который в дальнейшем способен перекристаллизовываться с образованием низкокремнеземистых цеолитов: гидросодалита и фожазита (при разложении каолинита), а также цеолитов N и P (при разложении монтмориллонита, смешаннослойных и иллита). При наличии в грунтах типоморфных минералов - гипс, кальцит, легко растворимые соли щелочноземельных катионов - в грунтах кристаллизуются гидросиликаты кальция и магния. Цеолитизация глинистых грунтов сопровождается, в том числе, существенным увеличением буферных свойств обработанных массивов. ЕКО таких грунтов увеличивается до 2-2,5 раз, составляя 20 мл-экв/100 г. для супеси и 40-50 мг-экв/100 г. - для глинистых разностей. Это обусловлено резким увеличением удельной поверхности грунтов за счет образования аморфного алюмосиликатного геля, а также наличием внутренних пустот в структуре кристаллических цеолитов и гидросиликатов кальция, которые также способны играть существенную роль в обменных процессах [226].

Концентрация щелочи в поровом пространстве грунтов после защелачивания редко превышает 2-2,5 н спустя месяц после инъекции. Тем не менее, зона с повышенным содержанием NaOH не превышает 0,7 м от точки инъекции и не распространяется из-за высокой буферности грунтов по отношению к щелочным растворам. Как показали натурные испытания, защелоченные массивы отличаются стабильностью во времени и в пространстве даже ниже уровня грунтовых вод. Таким образом, свойства защелоченных массивов глинистых грунтов позволяют рассматривать их как устойчивые искусственные щелочные барьеры с повышенными сорбционными свойствами [51, 156].

При аммиачной обработке лесовых грунтов, вследствие обменных реакций, образуется высокодисперсный портландит. Щелочная реакция, которую приобретает грунт в процессе обработки, способствует образованию известково-кремнеземистого вяжущего, которое, с одной стороны, способно играть роль адсорбента, а, с другой стороны, существенно увеличивает кислотную буферность обработанного грунта. Карбонатизация грунтов также приводит к образованию в поровом растворе большого количества высокодисперсного кальцита, и, в

некотором смысле, в этом случае достигается эффект, подобный внесению в грунт гидравлической извести.

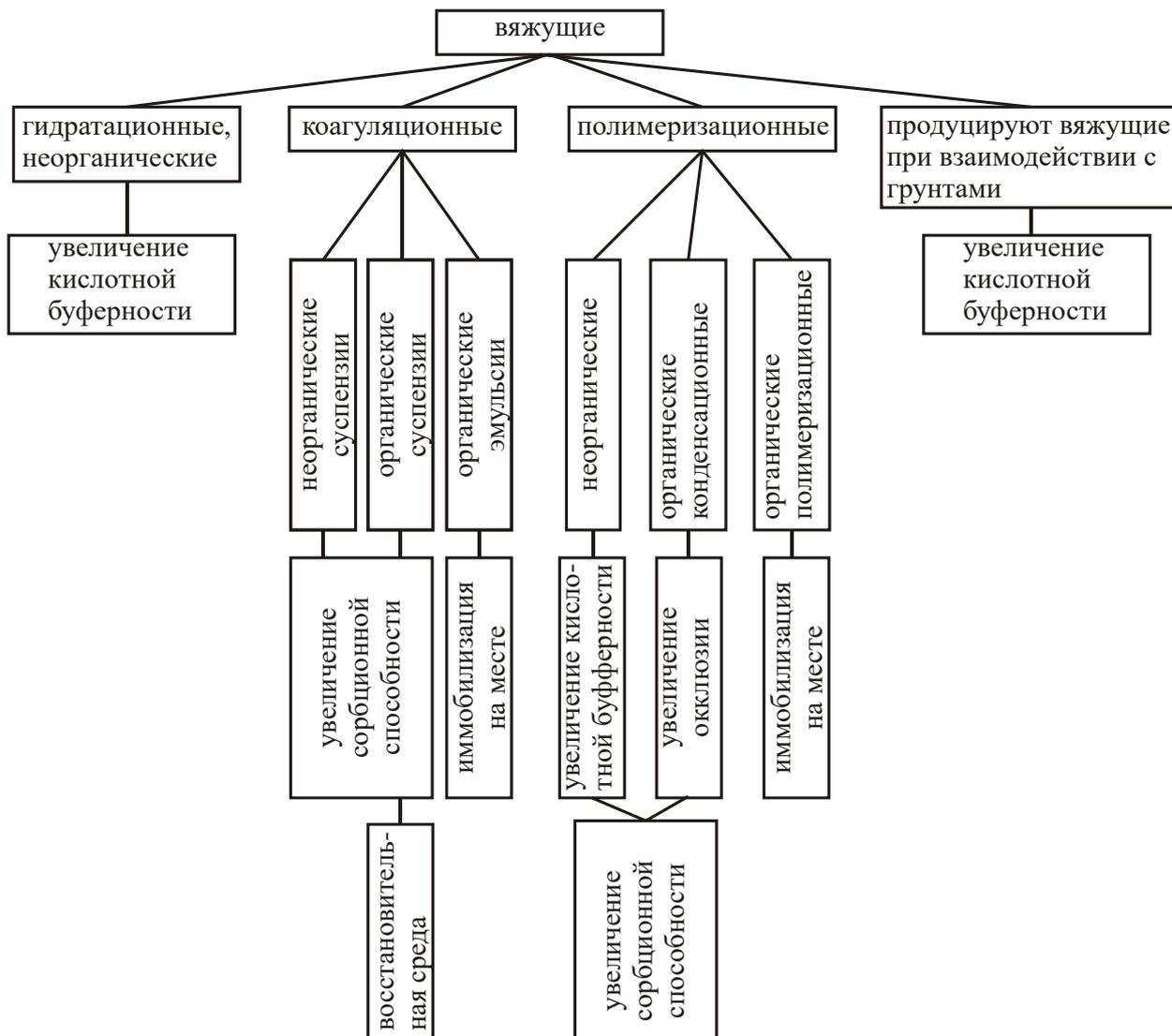


Рис.127. Блок-схема функциональных возможностей применения инъекционным материалов для создания искусственных поглощающих барьеров или иммобилизации токсичных соединений в местах их складирования

Следует также отметить, что высоким сорбционным потенциалом по отношению к радионуклеидам обладают фосфаты [454], в связи с чем высокую актуальность для природоохранных мероприятий имеют разработки В.М.Кнатко по обработке дисперсных грунтов фосфатами: орторомбический или полимерный фосфорный ангидрид; пятиокись фосфора (или обычный неполимерный фосфорный ангидрид); тройной, двойной или простой суперфосфаты; преципитат ( $CaHPO_4$ ); фосфорнокислый натрий; фосфоритная мука; фторапатит  $Ca_5(PO_4)F$ ; фосфогипс; томашлаки; термические фосфаты и т.д. [130]. Поскольку сколь-нибудь

целенаправленных исследований с указанными реагентами в инъекционных технологиях не проводились, они не были включены в общую схему.

Таким образом, в качестве итога предпринятого анализа можно представить некоторую блок-схему (рис.127), которая позволяет наглядно продемонстрировать в каком качестве для по какому назначению можно использовать конкретную группу вяжущих.

Применение конкретного реакционного состава для модифицирования грунтов должно обосновываться целями проектирования. При этом совмещение грунтовых материалов с вяжущим может осуществляться либо инъекцией, либо – смешением, что зависит от возможности приготовления маловязких растворов. В любом случае, использование вяжущих при решении природоохранных задач следует отнести к оперативным мероприятиям, особенно в варианте инъекции.

### **8.7. Выводы к главе 8**

Рассмотрены существующие классификации вяжущих, используемых для инъекционной обработки грунтовых массивов разного состава и строения, которые наиболее широко применяются в мировой практике. Показано, что в основном такие классификации носят специализированный характер и используются для модифицирования грунтов применительно к конкретным видам инженерно-строительной деятельности. Такое положение обусловлено тем, что вяжущие, успешно используемые для одного вида строительства, неприменимы для другого, например, строительство подземных сооружений и фундаментостроение. Обосновано, что новое направление применения инъекционных методов – создание массивов грунтов с повышенной поглотительной способностью, а также появление новых инъекционных материалов требует специального подхода и разработке самостоятельной классификации вяжущих.

В качестве основы для разработки классификации инъекционных материалов применительно к целенаправленному изменению поглотительной способности дисперсных грунтов предложено использовать классификации Г.Р.Талларда и С.Карона (1977) и А.А.Пашенко с соавторами (1975).

В качестве основных классификационных признаков нами приняты: механизм твердения вяжущего, химическая группа вяжущего (вслед за А.А.Пашенко с соавторами, 1975 [191]), а также химическая природа растворителя и тип реакции полимеризации. Это позволило выделить определенные группы вяжущих веществ, обособляющихся либо по своим функциональным особенностям, либо по технологии совмещения с грунтами.

Предложена инженерно-геологическая классификация инъекционных вяжущих материалов для создания грунтовых композитов или массивов техногенно-измененных грунтов с заданными защитными функциями (иммобилизация токсикантов или контроль за их миграцией), являющаяся основанием для выбора рецептуры инъекционной обработки массивов грунтов, основными классификационными признаками которой являются: механизм твердения, класс химического соединения, реализуемый тип реакции полимеризации и химическая природа растворителя рабочего состава.

Предложенная классификация составляет основу 5-го защищаемого положения диссертационного исследования.

Подробная характеристика физико-химических особенностей твердения рассматриваемого спектра вяжущих позволила установить, что инъекционные растворы могут использоваться для создания целенаправленно модифицированных массивов дисперсных грунтов, препятствующих миграции загрязнителей - поглощающих барьеров. Установлено, что такие барьеры могут быть гидравлическими (малопроницаемыми), сорбционными, щелочными (преимущественно осадительными) и биотическими восстановительными (осадительными). Дополнительно, вяжущие материалы весьма эффективны для иммобилизации токсикантов в пораженных участках литосферы, которая достигается путем инъекционного омоноличивания грунтов, причем получаемые грунтовые композиты характеризуются малой растворимостью и повышенной устойчивостью к воздействию агрессивных сред.

Анализ токсичности инъекционных материалов, выполненный на основе показателя LD<sub>50</sub>, показал, что наиболее безопасным с экологической точки зрения является использование для модифицирования грунтов следующих инъекционных растворов:

- суспензионных растворов гидравлических вяжущих, не требующих токсичных добавок (пептизаторов, ускорителей или замедлителей схватывания, гидрофобизаторов и т.д.);
- суспензионных растворов на основе органических веществ (за исключением растворов на основе целлюлозы, требующих специфических растворителей);
- суспензионных растворов на основе минеральных компонентов;
- неорганических полимеризационных вяжущих, таких как жидкое стекло и коллоидный кремнезем;
- аминопластов, некатализованных лигносульфонатов и полисилоксановых смол.

## РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ВЫБОРУ ТИПА ЗАЩИТНОГО ГЕОХИМИЧЕСКОГО БАРЬЕРА.

Проведенный анализ позволяет предложить методологию применения методов физико-химической мелиорации для создания искусственных (защитных) геохимических барьеров в дисперсных грунтах. Оставляя за рамками рассмотрение инженерно-технических систем (см. Введение), включая технологии, основанные на приложении физических полей (замораживание, термообработка, электроосмотическая обработка и т.д.), последовательность выбора решения можно свести к нескольким ключевым моментам.

Как известно, техногенный геохимический барьер – это участок, где происходит резкое уменьшение интенсивности техногенной миграции и, как следствие, концентрирование элементов и соединений [194, 195]. В ряде случаев техногенные барьеры создаются целенаправленно для локализации загрязнения. Такие барьеры принято называть искусственными техногенными геохимическими барьерами [8, 9, 85, 159]. А вот способы локализации веществ могут быть разными, хотя перечень реализованных на практике подходов достаточно ограничен.

Анализ опубликованной литературы и наши собственные исследования позволяют выявить несколько последовательных операционных решений, реализация которых позволяет оптимизировать выбор проекта.

Первый шаг заключается в выборе типа искусственного геохимического барьера (рис.128).

Во-первых, это иммобилизация токсикантов в местах локализации путем создания массивов грунтов, характеризующихся малой растворимостью, в том числе и в агрессивных средах - омоноличивание. Все загрязняющие вещества переводятся в твердое состояние. Основной контролируемый показатель техногенного массива грунта – скорость растворения (интенсивность выноса) твердой компоненты грунта [133, 481].

Во-вторых, создание малопроницаемых барьеров и экранов, существенно увеличивающих время фильтрации загрязненных флюидов от источников в окружающую среду – гидродинамические барьеры. Основной контролируемый показатель – коэффициент проницаемости искусственного барьера или фактор задержки техногенного потока [23, 421, 450].

В-третьих, создание фильтрующих геохимических барьеров, в которых накопление вредных компонентов происходит за счет физико-химического поглощения.

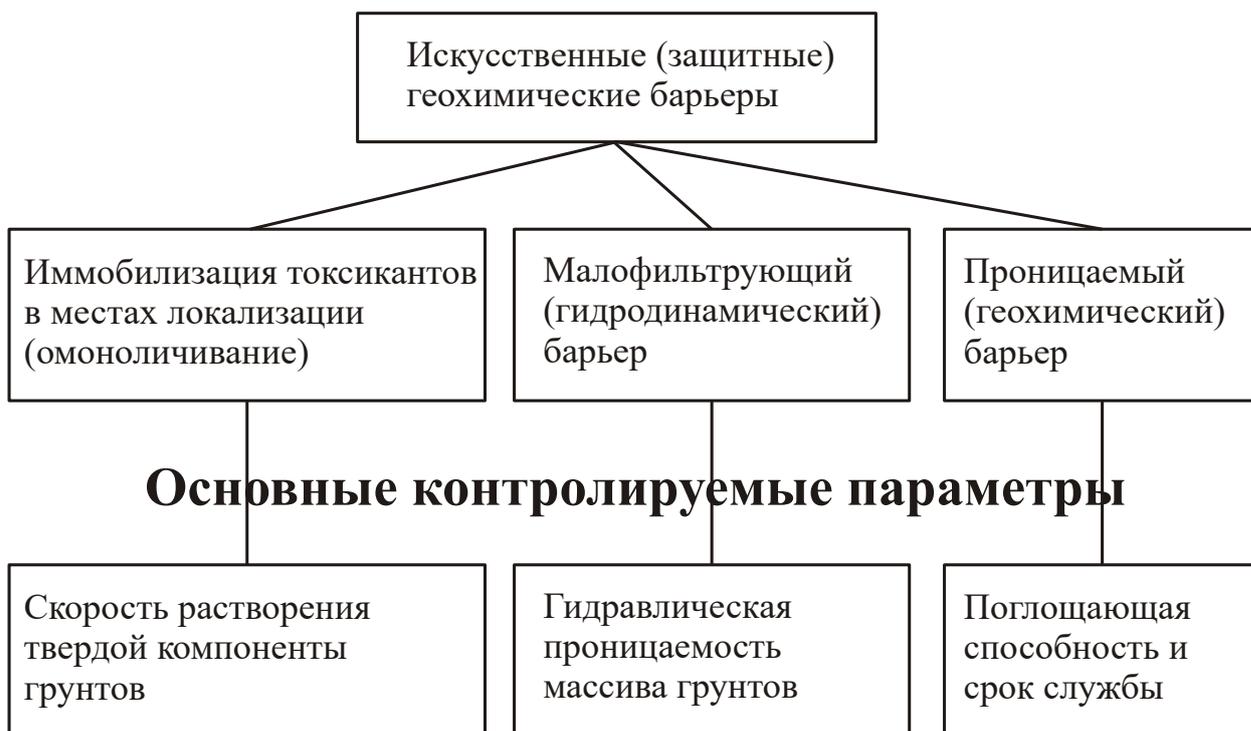


Рис.128. Блок-схема функциональных возможностей искусственных геохимических барьеров

Как было указано ранее, набор процессов, реализуемых на практике при устройстве геохимических барьеров, оказывается довольно ограниченным: восстановление (абиотическое и биотическое), сопровождающееся осаждением, химическое осаждение (карбонатное, фосфатное или сульфидное), адсорбция и ионный обмен. Абиотическое восстановление основано на окислении 0-валентного железа. Биотическое восстановление основано на микробиологическом продуцировании сульфид-ионов, при этом в качестве среды для жизнедеятельности бактерий используют сено люцерны, листья мульчи, опилки, солома пшеницы и другие растительные компоненты.

Химическое осаждение реализуется за счет создания специфических условий. Щелочной потенциал осадительного барьера преимущественно поддерживается присутствием карбонатов. В качестве источника фосфат-ионов применяют либо тонко помолотый апатит, либо костную муку, богатую фосфором. Сульфидный осадительный барьер создается за счет совместного присутствия сульфида железа и торфа (буфер для восстановительной среды).

Осадительные барьеры следует отнести к обратимым: истощение реакционно-способного вещества приводит к резкому изменению кислотно-основных условий или окислительно-восстановительного потенциала барьера, что в условиях непрекращающейся фильтрации загрязненных потоков приведет к вторичной мобилизации вредных веществ.

Абсорбционное или ионно-обменное концентрирование загрязнителей реализуется посредством модификации грунтов и грунтовых материалов, таких как природные и

искусственные минеральные ионные обменники, полимеризационные силикатные гели, органические соединения.

Чрезвычайно важным обстоятельством является то, что щелочные, адсорбционные и ионно-обменные искусственные геохимические барьеры могут быть реализованы на основе природных грунтов [89, 159, 170, 241, 244, 248, 249]. В практике также разработаны способы количественной оценки эффективности работы природных и искусственных барьеров, расчета предельно допустимого времени их эксплуатации и минимальной мощности барьера [246, 247, 248]. Основные контролируемые показатели для барьеров такого типа – поглотительная емкость грунтового массива и время эксплуатации.

Наконец, нами предложен принципиально новый тип концентрирования тяжелых и переходных металлов, вовлекаемых в процесс этерификационной полимеризации аминокластических олигомеров. Такой барьер, по нашему мнению, следует называть необратимым, поскольку вторичная мобилизация поглощенных катионов не регистрируется даже при экстракции жесткими кислотными растворами. Основным контролируемым показателем – поглотительная способность грунтового композита. Схематически это можно представить в виде следующей схемы (рис.129):



Рис.129. Классификация искусственных геохимических барьеров по механизму поглощения токсикантов

Во всех случаях к геохимическому барьеру, в качестве основного требования, следует предъявлять необходимость снижения до безопасного уровня концентрации всего спектра загрязнителей.

Второй шаг должен содержать анализ токсичности вяжущих, материалов и химических реагентов, которые предполагается использовать для модифицирования массивов грунтов или

грунтовых композитов с целью увеличения любого из показателей свойств, реализуемых в создаваемом барьере (табл.55). Так, в главе 8 было показано, что из всего спектра вяжущих наименьшей токсичностью рабочих растворов характеризуются гидравлические вяжущие, коагуляционные суспензии минеральных и органических веществ, неорганические полимеризационные вяжущие – жидкое стекло и коллоидный кремнезем, некатализованные растворы аминопластовых олигомеров. Использование указанных вяжущих, по крайней мере, избавляет от экологических проблем, связанных с токсичностью постинъекционных растворов.

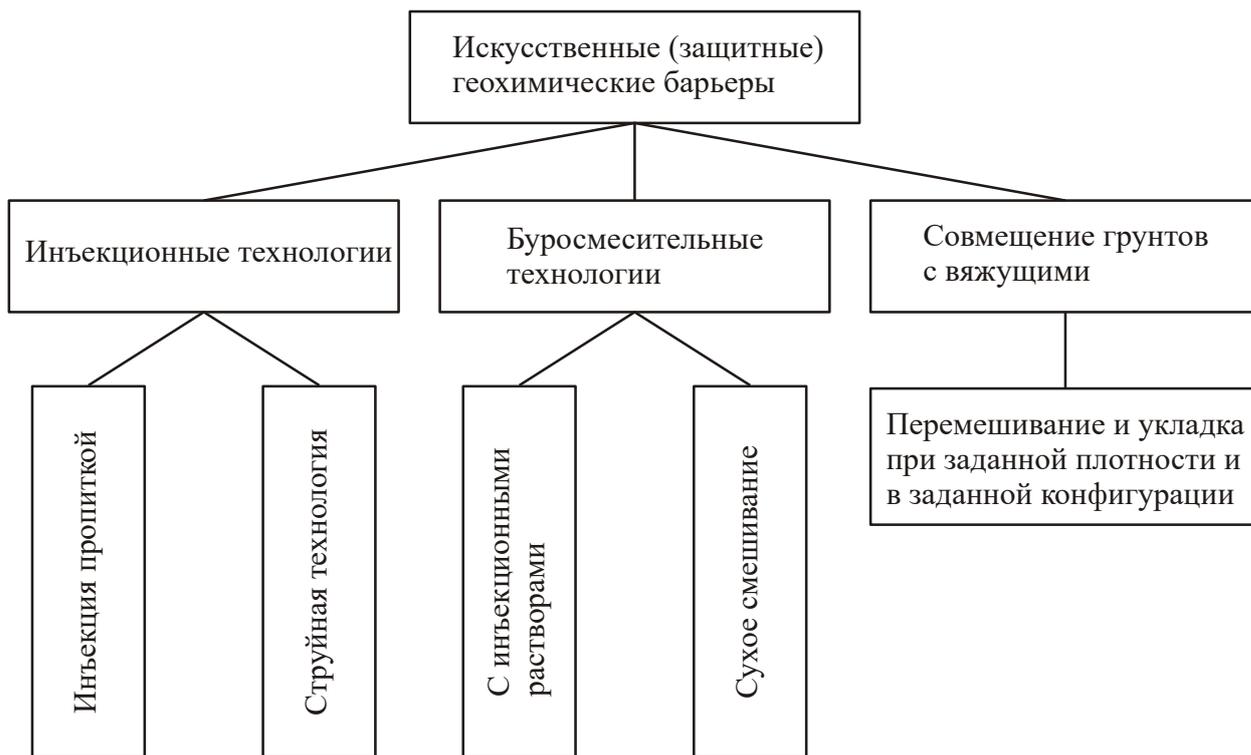


Рис.130. Технологические приемы устройства искусственных геохимических барьеров

В-третьих, существенную роль при устройстве геохимических барьеров играет технология устройства. В принципе этот вопрос достаточно полно освещен в литературе [85, 240, 246, 364, 421, 440, 450, 454]. Большинство авторов указывают на возможность – а в большинстве случаев это подтверждено экспериментально - использования инъекционных технологий, струйной технологии, буромесительных технологий, совмещения грунтов с вяжущим и последующей укладки грунтового композита. Конфигурационные параметры барьеров также могут быть разными: от устройства глубинных барьерных стен, до траншей, горизонтальных экранов и поверхностных покрытий (в случае предварительной подготовки места складирования отходов). Принципиально эти разработки можно представить в виде блок-схемы (рис.130):

Возможности использования вяжущих разных типов при различных видах обработки грунтов и грунтовых массивов обсуждаются нами в главе 8.

Таким образом **6-ое защищаемое положение** работы следует сформулировать так: **выбор технологии модифицирования грунтов должен быть основан на физико-химическом анализе основных реакций, посредством которых реализуется концентрирование токсикантов, сравнительной характеристике токсичности вяжущих и модифицированных грунтов, физико-химических показателях инъекционных растворов, технологии модифицирования грунтов и свойствах конечных грунтовых композитов.**

Таковы основные физико-химические принципы, которые следует учитывать при планировании устройства искусственных геохимических барьеров. Общая методология работ достаточно подробно разобрана и приведена в монографии Н.Г.Максимовича и Е.А.Хайрулиной [159], и в диссертационной работе С.М.Блинова [30], а методам оценки эксплуатационной долговечности посвящены работы В.И.Сергеева с коллегами [243, 244, 245, 247], а также многочисленные работы зарубежных исследователей, частично суммированные в монографиях [388, 454].

## ВЫВОДЫ

Выполненный теоретический анализ показал, что концепция кислотных буферных зон, введенная в практику Б.Ульрихом в 1981 г., может успешно применяться для прогнозирования емкости поглощения дисперсных грунтов. Это обусловлено исключительным влиянием уровня кислотности контактирующего с грунтом раствора как на величину и механизм поглощения неорганических ионов, так и на силу удержания грунтом иммобилизованных ионов. Для большинства переходных элементов адсорбция на грунтах протекает в достаточно узком диапазоне значений рН - 3-7, по механизму ионного обмена, физико-химической сорбции и хемосорбции, резко уменьшаясь при повышении кислотности среды. За пределами указанного интервала рН сорбция осуществляется преимущественно за счет осаждения гидроокислов. Кислотная буферность может быть рассчитана на основе законов равновесной термодинамики или определена экспериментально путем непрерывного потенциометрического титрования.

Исследования по потенциометрическому титрованию, проведенные на дисперсных грунтах разного возраста, разного минерального и гранулометрического состава, отобранных в разных климатических регионах, позволили установить следующее. Для природных дисперсных грунтов кислотная буферность обусловлена их генезисом и условиями гипергенного преобразования. Для специфических геологических обстановок, связанных с метасоматическим преобразованием первичных осадочных пород, характерен буферный интервал в диапазоне рН 8,5-10,0. Это дает право дополнить схемы В.Ульриха (табл.1) и Б.Швертманна (табл.3) новой буферной зоной, которая может быть названа бруситовой.

С точки зрения емкости поглощения грунтов, наиболее важными являются карбонатный и ионообменный буферные интервалы грунтов; при большем снижении рН контактирующего раствора начинается десорбция поглощенных грунтами катионов металлов. В этой связи искусственное повышение кислотной буферности грунтов возможно осуществлять введением вяжущих, большинство из которых имеет высокую щелочность или твердеет в кислой среде. В последнем случае возможна необратимая окклюзия токсикантов, обусловленная их захватом в общую структуру твердеющих полимеров.

Показано, что кислотная буферность дисперсных грунтов, модифицированных вяжущими, не может быть полностью описана теорией Б.Ульриха, вследствие появления в составе грунтов химических соединений техногенной природы, в корне меняющих физико-химию взаимодействия таких грунтов с кислыми растворами. Экспериментально обоснована структура

кислотной буферности дисперсных грунтов, модифицированных вяжущими, которая приведена в настоящем исследовании в виде серии классификаций.

Проведена сравнительная оценка емкости поглощения грунтовых композитов, модифицированных гидравлическими, коллоидными и полимеризационными вяжущими. Показано, что увеличение поглотительной способности грунтов с добавками щелочных вяжущих практически пропорционально приросту их кислотной буферности. При этом ожидаемый эффект может быть численно рассчитан с точностью 5-10 %.

Экспериментально доказано, что щелочная буферность оказывает нивелирующий эффект при модифицировании поглотительной способности дисперсных грунтов вяжущими, проявляющийся в формировании буферных зон в соответствии с преобладающим типом реакций нейтрализации. Особенно это важно при небольших дозировках щелочных вяжущих – на уровне 3-5 % от массы грунта. В этом случае нивелирующий эффект, обусловленный нейтрализацией свободной щелочи, может достигать 10-20 % и более.

Кроме увеличения осадительной поглотительной способности (путем модифицирования кислотной буферности) защитные свойства дисперсных грунтов могут быть увеличены путем модифицирования их сорбционной емкости. Результаты сопоставления поглотительной способности грунтов, модифицированных различными веществами, показали следующее.

Неорганические полимеризационные вяжущие, например, жидкое стекло, можно использовать как для повышения осадительной поглотительной способности грунтов, так и для увеличения их сорбционной поглотительной способности. Для этого возможно использовать слабо катализированные инъекционные растворы, и не только в варианте щавелево-силикатной рецептуры (предложена ранее С.А.Лапицким, В.И.Сергеевым и Т.Г.Шимко, [148]). В качестве одного из таких вариантов предложена щавелево-железисто-силикатная рецептура.

Сорбционная поглотительная способность дисперсных грунтов может быть увеличена также при обработке их суспензиями неорганических и органических соединений.

Некатализируемая аминопластовая смола позволяет получить грунтовый композит, характеризующийся необратимой сорбцией катионов металлов, которые не удаляются в последующем даже при самых жестких методиках экстракции. Поглотительная способность такого композита, приготовленного из песка средней крупности в соотношении песок/смола 1:1,5, составляет от 351 (при  $K_{\phi} \approx 1 \times 10^{-4}$  см/с) до 496 мг/см<sup>3</sup>. Обнаруженный эффект дает право ввести понятия «окклюзионная поглотительная способность грунтов» и «необратимый поглощающий барьер».

Таким образом, наиболее эффективными модификаторами емкости поглощения дисперсных грунтовых композитов являются гидравлические вяжущие, неорганические полимеризационные вяжущие и водорастворимые органические олигомеры класса

аминопластов, обладающие наименьшей токсичностью. Гидравлические вяжущие эффективно использовать как регуляторы кислотно-основной буферности грунтовых композитов, жидкое стекло и коллоидный кремнезем дополнительно эффективны для контроля за проницаемостью грунтовых композитов, а аминопласты позволяют избежать вторичного загрязнения окружающей среды за счет необратимой иммобилизации токсикантов.

Показано, что большинство методов инъекционной обработки может с успехом использоваться для создания массивов дисперсных грунтов с повышенной поглотительной способностью, которые можно использовать в качестве проницаемых защитных барьеров при контроле за миграцией токсичных соединений.

При использовании инъекций методом пропитки практически не возникает сложностей при модифицировании массивов грунтов, по дисперсности отвечающим диапазону от гравелистых песков и вплоть до песков средней крупности. Для более дисперсных грунтов можно использовать весьма ограниченное количество вяжущих, таких как: суспензии ультрадисперсных цементов, силикатные растворы с малой концентрацией, разбавленные растворы аминопластов, фенопластов и хром-лигнинов, то есть только те, которые позволяют приготовить рабочие растворы с низкой вязкостью.

Кроме этого, для устройства поглощающих барьеров перспективными являются струйные технологии, буросмесительные методы, а также технология «стена-в-грунте». Использование разрывной инъекции для создания геохимических барьеров в настоящее время находится в стадии экспериментальной адаптации.

Струйные технологии характеризуются наибольшими возможностями с точки зрения модифицирования грунтов разного состава, так как они мало чувствительны к вязкости рабочего инъекционного раствора, причем это касается как суспензионных, так и химических растворов, а кроме этого позволяют создавать массивы измененных грунтов как в вертикальном, так и в горизонтальном направлении.

Рассмотрены существующие классификации вяжущих, используемых для инъекционной обработки грунтовых массивов разного состава и строения, которые наиболее широко применяются в мировой практике. Показано, что в основном такие классификации носят специализированный характер и используются для модифицирования грунтов применительно к конкретным видам инженерно-строительной деятельности.

Обосновано, что новое направление применения инъекционных методов – создание массивов грунтов с повышенной поглотительной способностью, а также появление новых инъекционных материалов требует специального подхода и разработке самостоятельной классификации вяжущих.

Предложена инженерно-геологическая классификация инъекционных вяжущих материалов для создания грунтовых композитов или массивов техногенно-измененных грунтов с заданными защитными функциями (иммобилизация токсикантов или контроль за их миграцией), являющаяся основанием для выбора технологии преобразования массивов грунтов, основными классификационными признаками которой являются: механизм твердения, класс химического соединения, реализуемый тип реакции полимеризации и химическая природа растворителя рабочего состава.

Проведен физико-химический анализ возможности использования вяжущих для модифицирования поглотительной способности дисперсных грунтов при решении инженерно-геологических и природоохранных задач. Указаны инъекционные вяжущие, наиболее перспективные для повышения разных видов поглотительной способности дисперсных грунтов.

Выполнен сравнительный анализ экологической безопасности компонентов инъекционных растворов, традиционно используемых для целенаправленного модифицирования дисперсных грунтов, включая конечные продукты их отверждения. Установлена наиболее безопасная с экологической точки зрения группа растворов. К таковым следует отнести:

- суспензионные растворы гидравлических вяжущих, без токсичных добавок;
- суспензионные растворы на основе органических веществ (за исключением целлюлозы);
- суспензионные растворы на основе минеральных компонентов;
- неорганические полимеризационные вяжущие: жидкое стекло и коллоидный кремнезем;
- аминопласты, некатализованные лигносульфонаты и полисилоксановые смолы.

Инъекционные растворы с высокой вязкостью перспективны при омоноличивании мест складирования бытовых и опасных промышленных отходов.

Показано, что выбор технологии модифицирования грунтов должен быть основан на физико-химическом анализе основных реакций, посредством которых реализуется концентрирование токсикантов; сравнительной характеристике токсичности вяжущих и модифицированных грунтов; физико-химических показателях инъекционных растворов; технологии модифицирования грунтов и свойствах конечных грунтовых композитов.

Решение поставленных в исследовании задач, поставленных в исследовании, позволило автору сформулировать ряд защищаемых положений, совокупность которых может рассматриваться в качестве теоретической основы применения инъекционных вяжущих для целенаправленного регулирования поглотительной способности дисперсных грунтов в инженерно-геологических целях.

Выполненные исследования и полученные новые результаты, следует прежде всего рассматривать как методологическую основу для дальнейших экспериментальных исследований и практических работ, целью которых должна стать полная характеристика потенциала

методов технической мелиорации для целенаправленного изменения поглотительной способности дисперсных грунтов и грунтовых массивов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Абрамова Т.Т.* Химическое инъекционное закрепление песчаных и пылеватых грунтов формамидсиликатными растворами: автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук: 04.00.07 / Абрамова Тамара Тарасовна. - М.: МГУ. 1981. - 18 с.
2. *Адамович А.Н.* Закрепление грунтов и противодиффузионные завесы в гидротехническом строительстве. М.: Энергия. 1980. 319 с.
3. *Адамович А.Н., Баушев В.К.* Закрепление известняков с оглиненными трещинами инъекцией фурановых смол / Теория и методы искусственного улучшения грунтов различных петрографических типов: материалы к VI Всесоюзному совещанию по закреплению и уплотнению грунтов. М.: МГУ. 1968. С. 489-491.
4. *Адамович А.Н., Баушев В.К.* Исследование закрепления песчаных грунтов полимеризующимися растворами с применением смол фурфурольного типа и бензолсульфокислоты / Материалы Совещания по закреплению грунтов. Киев: Академия строительства и архитектуры УССР. 1962. С. 155-157.
5. *Адамович А.Н., Колтунов Д.В.* Цементация оснований гидросооружений. М.-Л.: Гидроэнергоиздат. 1953. 320 с.
6. *Айлер Р.К.* Химия кремнезема. М.: Мир. 1982. Т.1. 416 с.
7. *Айлер Р.К.* Химия кремнезема. М.: Мир. 1982. Т.2. 712 с.
8. *Алексеев В.А.* Экологическая геохимия. М.: ЛОГОС. 2000. 627 с.
9. *Алексеев В.А., Алексеев Л.П.* Геохимические барьеры. М.: ЛОГОС. 2003. 144 с.
10. *Андрианов К.А.* Полимеры с неорганическими главными цепями молекул. М.: АН СССР. 1962. 327 с.
11. *Андрианов К.А., Хананашвили Л.М.* Технология элементоорганических мономеров и полимеров. М.: Химия. 1973. 400 с.
12. *Аранович Г.Л.* Новая изотерма полимолекулярной адсорбции // Журнал физической химии. 1988. Т. 62. С. 3000.
13. *Аринушкина Е.А.* Руководство по химическому анализу почв. М.: МГУ. 1971. 487 с.
14. *Аскалонов В.В.* Классификация способов закрепления грунтов / Труды совещания по теоретическим основам технической мелиорации грунтов. М.: МГУ. 1961. С. 41-44.
15. *Аскалонов В.В.* Силикатизация лессовых грунтов. М.: Машстройиздат. 1949. 40 с.

16. *Аскалонов В.В.* Уплотнение водопроницаемых грунтов битумной эмульсией / Совещание по закреплению грунтов и горных пород. М.: АН СССР. 1941. С. 44-53.
17. *Аскалонов В.В., Горбунов Б.П., Чувелев В.К.* Особенности закрепления карбонатных грунтов / Материалы к VI Всесоюзному Совещанию по закреплению и уплотнению грунтов (Теория и методы искусственного улучшения грунтов различных петрографических типов). М.: МГУ. 1964. С. 387-390.
18. *Ахмедов К.С., Архипов Э.А., Вирская Г.М.* Водорастворимые полимеры и их взаимодействие с дисперсными системами. Ташкент: ФАН. 1969. 252 с.
19. *Бабушкин В.И., Матвеев Г.М. и др.* Термодинамика силикатов. М.: Стройиздат. 1965. 352 с.
20. *Байдаков О.С.* Применение материалов «Mikrodur» для инъекционных работ при укреплении грунтов и усилении конструкций // Метро и тоннели. 2005. № 6. С. 34-38.
21. *Байков А. А.* Труды в области вяжущих веществ и огнеупорных материалов. М.: изд-во АН СССР. 1948. 272 с.
22. *Баррер Р.* Гидротермальная химия цеолитов. М.: Мир. 1985. 420 с.
23. *Бартоломей А.А., Брандл Х., Пономарев А.Б.* Основы проектирования и строительства хранилищ отходов. Учеб. пособие. М.: АСВ. 2004. 144 С.
24. *Баушев В.К.* Метод создания противofильтрационных завес в гидротехническом строительстве инъекцией фурановых смол: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Баушев Виталий Константинович. - Л.: ВНИИГ. 1969. - 35 с.
25. *Баярова Ю.Л., Нестеров Д.П., Корнеева Е.А., Светлов А.В., Макаров Д.В., Маслобоев В.А.* Искусственные геохимические барьеры для решения экологических и технологических задач // Вестник МГТУ. 2013. Т.16. № 3. С. 536-541.
26. *Безрук В.М.* Укрепление и уплотнение грунтов в дорожном строительстве / Материалы Совещания по закреплению грунтов. Киев: Академия строительства и архитектуры УССР. 1962. С. 28-49.
27. *Берг Л.Г., Николаев А.В., Равич М.И.* О защите гипса от растворения / Совещание по закреплению грунтов и горных пород. Под ред. Е.А.Чудакова. М.-Л.: АН СССР. 1941. С. 160-168.
28. *Беркович А.К., Сергеев В.Г., Медведев В.А., Малахо А.П.* Синтез полимеров на основе акрилонитрила. Технология получения ПАН и углеводородных волокон. М.: МГУ. 2010. 63 с.
29. *Беспамятнов Г.П., Кротов Ю.А.* Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде: Справочник. Л.: Химия. 1985. 358 с.

30. *Блинов С.М.* Основы применения геохимических барьеров для охраны окружающей среды: авторефер. дис. ... канд. геол.-мин.наук: 11.00.11 / Блинов Сергей Михайлович. - Пермь. 2000. - 23 с.
31. *Богданов Г.Ф.* Укрепление грунтов ожезлением / Материалы Совещания по закреплению и уплотнению грунтов. Тбилиси. октябрь 1964. Тбилиси: Грузинский политехнический институт. 1964. С. 196-204.
32. *Богов С.Г.* Глубинное закрепление глинистых грунтов [Электронный ресурс] // Реконструкция городов и геотехническое строительство. СПб., 2002. № 5. - Режим доступа: <http://www.georec.spb.ru/journals/05/9/9.htm>.
33. *Боголицын К.Г., Айзенишадт А.М., Скребец Т.Э., Косяков Д.С.* Структурная организация и физико-химические свойства природного лигнина / Зеленая химия в России. Под ред. В.В.Лунина, П.Тундо, Е.С.Локтевой. М.: МГУ. 2004. С. 107-127.
34. *Борисов М.В., Рыженко Б.Н.* Исследование инфракрасных спектров водных растворов силиката натрия // Геохимия. 1974. № 9. С. 1367-1376.
35. *Борнеман-Старынкевич И.Д.* Руководство по расчету формул минералов. М.: Наука. 1964. 224 с.
36. *Боткин С.Н., Лапицкий С.А., Малашенко З.П., Сергеев В.И., Сквалецкий М.Е., Шимко Т.Г.* Изучение процессов сорбции тяжелых металлов из растворов солей при их фильтрации через гель силикатного раствора / Защита подземных вод от загрязнения в районах проектируемых и действующих хвостохранилищ. Под ред. В.И.Сергеева. М.: МГУ. 1992. С. 61-82.
37. *Бражник И.А.* Влияние модифицирующих добавок на сорбционно-осадительную иммобилизацию кадмия на суглинке при фильтрации агрессивного раствора // Вестник Московского университета. Серия 4. Геология. 2006. № 5. С. 80-84.
38. *Бражник И.А.* Влияние модифицирующих добавок на увеличение сорбционной емкости глинистых грунтов // Инженерная геология. 2007. № 3. С. 52-54.
39. *Бражник И.А.* Влияние модифицирующих добавок на увеличение сорбционной емкости глинистых грунтов: автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук: 25.00.08 / Бражник Иван Александрович. - М. 2007. - 24 с.
40. *Браунс Ф.Э., Браунс Д.А.* Химия лигнина. М.: Лесная промышленность. 1964. 864 с.
41. *Брек Д.* Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир. 1976. 781 с.
42. *Бучацкий Г.В., Зернов Г.В., Евдокимова Л.А., Сергеев В.И., Воронкевич С.Д.* Создание противифльтрационных химических завес с опытным применением нового химического тампонажного раствора // Гидротехническое строительство. 1976. № 4. С. 4-7.

43. *Васильев В.И., Морозов С.С.* Влияние химико-минералогического состава глин и солевых растворов на механическую прочность, водоустойчивость и водопроницаемость глино-цементных смесей / Труды совещания по теоретическим основам технической мелиорации грунтов. Москва, 1-4 февраля 1960 г. Под ред. Е.М.Сергеева. М.: МГУ. 1961. С. 138-147.
44. *Векки де Д.А., Скворцов Н.К.* Гидроксиллирование в силоксановых системах // Известия С.-Петербургского государственного технологического института. 2009. № 6 (32). С. 14-32.
45. *Водяницкий Ю.Н.* Искусственные проницаемые редокс-барьеры для очистки почвенно-грунтовых вод (обзор литературы) // Почвоведение. 2014. № 10. С. 1262-1272.
46. *Водянкина О.В., Курина Л.Н., Петров Л.А.* Глиоксаль. М.: Academia. 2007. 247 с.
47. *Вознесенский Е.А., Калачев В.Я., Самарин Е.Н.* Изменение тиксотропных свойств глинистых грунтов при их защелачивании // Инженерная геология. 1991. № 5. С.28-36.
48. *Вознесенский Е.А., Самарин Е.Н.* Инженерно-геологические особенности глинистых пород междуречья Качи – Бодрака / Очерки геологии Крыма. Под ред. В.С.Милеева, А.М.Никишина и Б.А.Соколова. М.: МГУ. 1997. С. 97-120.
49. *Волженский А.В.* Минеральные вяжущие вещества. М.: Стройиздат. 1986. 464 с.
50. *Волженский А.В., Буров Ю.С., Колокольников В.С.* Минеральные вяжущие вещества (технология и свойства). М.: Стройиздат. 1979. 476 с.
51. *Волков Ф.Е.* Изменение состава и физико-механических свойств глинистых грунтов в результате взаимодействия с растворами щелочи (гидроокись натрия): автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук: 04.00.07 / Волков Феликс Евсеевич. - М.: МГУ. 1977. - 24 с.
52. *Волков Ф.Е.* Использование метода защелачивания для улучшения строительных свойств слабых глинистых и лессовых грунтов / Тезисы докладов и сообщений Всесоюзной конференции «Совершенствование технологии работ нулевого цикла с использованием средств механизации». Уфа: НИИПС. 1981. С. 172-174.
53. *Волков Ф.Е., Самарин Е.Н.* Способ укрепления грунта: авторское свидетельство № 1521830 (СССР) // Бюллетень изобретений. 1987. № 42.
54. *Волков Ф.Е., Воронкевич С.Д., Злочевская Р.И.* Способ укрепления грунта: авторское свидетельство № 804685 (СССР) // Бюллетень изобретений. 1981. № 6.
55. *Волков Ф.Е., Воронкевич С.Д., Злочевская Р.И., Рожнова Т.Н., Самарин Е.Н., Фаерштейн Р.В.* Способ укрепления грунта: авторское свидетельство № 1079756 (СССР) // Бюллетень изобретений. 1983. № 10.
56. *Волков Ф.Е., Злочевская Р.И.* Новый химический способ закрепления водонасыщенных лессовых и глинистых пород – «защелачивание» // Инженерная геология. 1988. № 1. С. 15-29.

57. Волков Ф.Е., Злочевская Р.И., Воронкевич С.Д., Дивисилова В.И. Новый химический способ борьбы с деформациями лессовых пород / Инженерно-геологические процессы, явления и охрана среды лессовых территорий. Ташкент: ФАН. 1985. С. 24-27.
58. Воробьева Л.А. Химический анализ почв. М.: МГУ. 1998. 272 с.
59. Воробьев А. Кремнийорганические смолы // Компоненты и технологии. 2004. № 2. С. 174-175.
60. Воробьев А. Полиамидные и полиуретановые смолы // Компоненты и технологии. 2004. № 5. С. 132-134.
61. Воронкевич С.Д. Геоэкологические возможности и функции методов технической мелиорации грунтов. // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. 1993. № 2. С. 18-24.
62. Воронкевич С.Д. Инженерная геохимия с основами геохимии техногенеза. М.: Академическая наука. 2011. 480 с.
63. Воронкевич С.Д. О техногенно-геохимических системах в инженерной геологии // Инженерная геология. 1980. № 5. С. 3-13.
64. Воронкевич С.Д. Основы технической мелиорации грунтов. М.: Научный мир. 2005, 504 с.
65. Воронкевич С.Д. Современные проблемы инженерной геохимии // Инженерная геология. 1992. № 3. С. 12-25.
66. Воронкевич С.Д. Техническая мелиорация грунтов. М.: Академическая литература. 2015. 244 с.
67. Воронкевич С.Д., Абрамова Т.Т., Еремина О.Н., Ларионова Н.А., Самарин Е.Н. Химическое закрепление лессовых грунтов-оснований: новые подходы и методы решения / Инженерная геология: теория, практика, проблемы. П/ред. В.Т.Трофимова. М.: МГУ. 1993. С. 52-71.
68. Воронкевич С.Д., Абрамова Т.Т., Ларионова Н.А. Повышение надежности инъекционного химического закрепления лессовых грунтов. // Инженерная геология. 1992. № 6. С. 25-33.
69. Воронкевич С.Д., Бочко Э.А., Абрамова Т.Т., Федоров М.В. Новые тампонажные растворы для закрепления пород при строительстве гидротехнических сооружений. М.: МГУ. 1971, 71 С.
70. Воронкевич С.Д., Евдокимова Л.А. Газовая силикатизация песчаных пород. М.: МГУ. 1974. 150 С.
71. Воронкевич С.Д., Евдокимова Л.А. Особенности тампонажного закрепления грунтов солями железа и алюминия. / Материалы VII Всесоюзного Совещания по закреплению и уплотнению грунтов. Л.: Энергия, Ленинградское отделение. 1971. С. 177-179.
72. Воронкевич С.Д., Евдокимова Л.А. Тампонажный раствор: авторское свидетельство № 387085 (СССР) // Бюллетень изобретений. 1973. № 27.

73. *Воронкевич С.Д., Евдокимова Л.А., Емельянов С.Н., Ларионова Н.А., Сергеев В.И.* Состав для закрепления грунтов: авторское свидетельство № 889792 (СССР) // Бюллетень изобретений. 1981. № 46.
74. *Воронкевич С.Д., Евдокимова Л.А., Емельянов С.Н., Ларионова Н.А., Сергеев В.И.* Опыт применения инъекционного раствора на основе эпоксидной смолы для уплотнения скальных осадочных пород в районе створа Рогунской ГЭС // Гидротехническое строительство. 1981. № 10. С. 15-18.
75. *Воронкевич С.Д., Евдокимова Л.А., Ларионова Н.А.* Взаимодействие карбонатных минералов и гипса с компонентами щавелевоалюмосиликатных гелей / Вопросы инженерной геологии и грунтоведения. М.: МГУ. 1983. вып.5. С. 370-383.
76. *Воронкевич С.Д., Ларионова Н.А., Самарин Е.Н.* О щелочной обработке грунтов в инженерных и экологических целях / Сергеевские чтения. М.: ГЕОС. 2002. вып.4. С. 18-23.
77. *Воронкевич С.Д., Ларионова Н.А., Еремина О.Н.* Опыт силикатизации увлажненных лессовых грунтов нижних предгорных ступеней района Алма-Аты // Инженерная геология. 1987. № 6. С. 70-79.
78. *Воронкевич С.Д., Ларионова Н.А., Самарин Е.Н.* Особенности взаимодействия карбонатных минералов и гипса со щелочными растворами и их влияние на эффективность силикатизации лессовых грунтов // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества (ЧЭС). Под ред. С.И.Дембицкого, В.И.Попкова, В.А.Соловьева. Краснодар: КубГУ. 2005. С. 32-40.
79. *Воронкевич С.Д., Огородникова Е.Н.* Состояние и приоритеты физико-химической мелиорации грунтов на современном этапе // Вестник Московского университета. Серия 4. Геология. 1988. № 1. С. 62-69.
80. *Воронкевич С.Д., Самарин Е.Н.* Опыт применения равновесных физико-химических моделей для изучения ионообмена и щелочного гидролиза в глинистых грунтах // Геоэкология. 1997. № 4. С. 64-76.
81. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов I—IV групп: Справочное издание. П/ред. В. А. Филова и др. Л.: Химия. 1988. 512 с.
82. *Габрук Н.Г., Ву Тхи Лиен, Буй Тхи Зыонг.* Сорбция ионов меди бурыми водорослями *Sargassum Swartzii* // Вестник Томского университета. 2015. № 391. С. 227-231.
83. *Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л.* Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир. 1968. 368 с.
84. *Гартман О.Р., Раевских В.М.* Изучение сорбции тяжелых металлов хитозаном из воды / Естествознание и гуманизм. Под. ред. Н.Н.Ильинских. Томск: Крокус. 2006. Том 3. Вып. 3. С. 25-32.

85. Геологическое пространство как экологический ресурс и его трансформация под влиянием техногенеза / Под ред. В.Т.Трофимова. М.: Академическая наука. 2014. 566 с.
86. Геология СССР. Под ред. А.В.Сидоренко. М.: Недра. 1971. 504 с.
87. Геологическое строение Качинского поднятия Горного Крыма. Стратиграфия мезозоя / Под ред. О.А.Мазаровича и В.С.Милеева. М.: МГУ. 1989. 167 с.
88. *Гинзбург О.Ф., Петров А.А.* Лабораторные работы по органической химии. М.: Высшая школа. 1974. 258 с.
89. *Глазовская М.А.* Геохимия природных и техногенных ландшафтов СССР. М.: Высшая школа. 1988. 328 с.
90. Горная энциклопедия. Под ред. Е.А.Козловского. М.: Советская энциклопедия. 1986. Т. 2. 576 с.
91. ГОСТ Р 50686-94 Почвы. Определение подвижных соединений цинка по методу Крупского и Александровой в модификации ЦИНАО. М.: Госстандарт России. 1995. 14 с.
92. ГОСТ 25100-2011 Грунты. Классификация. М.: Стандартинформ. 2013. 38 с.
93. ГОСТ 9179-77 Известь строительная. Технические условия. М.: Стандартинформ. 1979. 6 с.
94. ГОСТ 6689.20-92 Никель, сплавы никелевые и медно-никелевые. Методы определения свинца. М.: Госстандарт России. 1992. 12 с.
95. ГОСТ 30515-2013 Цементы. Общие технические условия. М.: Стандартинформ. 2015. 38 с.
96. ГОСТ 13078-81 Стекло натриевое жидкое. Технические условия. М.: Стандартинформ. 14 с.
97. Государственный контроль качества воды. Под ред. Г.С.Фомина. М.: ИПК Издательство стандартов. 2003. 776 с.
98. *Грабаров П.Г., Уварова З.А.* Новый метод определения емкости обмена карбонатных почв с помощью буферного раствора хлористого бария // Почвоведение. 1940. № 9. С. 61-68.
99. Грунтоведение. П/ред. В.Т.Трофимова. М.: МГУ. 2005. 1024 с.
100. *Губина С.П.* Влияние вещественного состава лессовых пород на их химическое закрепление бессиликатными щелочными растворами (на примере Северного Кавказа): автореф. дис. канд. геол.-мин. наук: 04.00.07 / Губина Светлана Петровна. Ростов-на-Дону. 1985. 18 с.
101. *Губкин В.А., Овчаренко А.Г.* Газовая стабилизация лессовых грунтов / Закрепление и уплотнение грунтов в строительстве. Киев: Будивельник. 1974. С. 134-135.
102. *Гудушаури Ц.Н., Угрехлидзе И.Р.* Изучение кинетики сорбции свинца на филлипсиде месторождения Грузии // Химический Журнал Грузии. 2009. Т.9 (1). С. 53-55.
103. *Данченко И.Н., Кулешова М.Л., Малащенко З.П. и др.* Изучение свойств искусственных комбинированных материалов для проницаемых геохимических барьеров // Вестник Московского университета. Серия 4. Геология. 2011. № 5. С. 54-60.

104. *Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р.* ИК-спектроскопия полимеров. М.: Химия. 1976. С. 352-387.
105. *Демина В.А.* Химия диэлектриков. М.: Электронное издание. 2006. 243 с.
106. *Дерффель К.* Статистика в аналитической химии. М.: Мир. 1994. 268 с.
107. *Добровольский Г.В., Никитин Е.Д., Афанасьев Т.В.* Таежное почвообразование в континентальных условиях (Западная Сибирь). М.: МГУ. 1981. 216 с.
108. *Добровольский Г.В., Урусевская И.С.* География почв. М.: МГУ. 2004. 460 с.
109. *Дриц В.А., Коссовская А.Г.* Глинистые минералы: смектиты, смешанослойные образования. М.: Наука. 1990. 214 с.
110. *Дымент О.Н., Казанский К.С., Мирошников А.М.* Гликоли и другие производные окисей этилена и пропилена. М.: Химия. 1976. 376 с.
111. *Евдокимова Л.А.* Закрепление глинистых грунтов и почв кремнефтористоводородной кислотой // Материалы к VI Совещанию по закреплению и уплотнению грунтов (теория и методы искусственного улучшения грунтов различного петрографического состава). М.: МГУ. 1968. С. 186-191.
112. *Евдокимова Л.А., Ларионова Н.А., Огородникова Е.Н.* Влияние состава органического вещества грунтов на структурообразование в золоцементогрунтах // Использование зол ТЭЦ для закрепления грунтов. М.: МГУ. 1984. С. 85-99.
113. *Евдокимова Л.А., Мымрин В.А., Воронкевич С.Д. и др.* Особенности твердения активной золы уноса в присутствии глинистых минералов // Bulletin of geology. Warszawa: Warszawa university press. 1981. v. 24. P. 71-85.
114. *Егоров Ю.К.* Типизация глинистых грунтов Центрального Предкавказья по потенциалу набухания-усадки при воздействии природных и техногенных факторов: автореф. дис. канд. геол.-мин. наук: 04.00.07 /Егоров Юрий Константинович. М., 1996. 35 с.
115. *Еремин Н.И.* Неметаллические полезные ископаемые. 2-е изд. М.: МГУ. 2007. 464 с.
116. *Зайдель А.Н., Прокофьев В.К., Райской С.М., Славный В.А., Шрейдер Е.Я.* Таблицы спектральных линий. 4-е изд. М.: Наука. 1977. 800 с.
117. Защита подземных вод от загрязнения в районах проектируемых и действующих хвостохранилищ / Под ред. В.И.Сергеева. М.: МГУ. 1992. 168 с.
118. *Жариков В.А., Сергеев В.И., Алехин Ю.В. и др.* Использование грунтовых толщ и техногенных геохимических барьеров как резервуаров депонирования / Глобальные изменения природной среды. Под ред. Н.Л.Добрецова и В.И.Коваленко. Новосибирск: Изд-во СО РАН. 1998. С. 220-232.
119. *Злочевская Р.И., Волков Ф.Е., Макеева Т.Г., Самарин Е.Н., Шлыков В.Г., Плюснина И.И., Кривошеева З.А., Дивисилова В.И., Филимонова Т.С.* Взаимодействие глинистых и лессовых

- пород с концентрированными щелочными растворами. Часть I. Химическое преобразование состава пород // Инженерная геология. 1990. № 2. С. 33-51.
120. Инженерная геология России. Том 1. Грунты России / Под ред. В.Т.Трофимова, Е.А.Вознесенского, В.А.Королева. М.: КДУ. 2011. 672 с.
121. Инженерная геология России. Том 2. Инженерная геодинамика территории России / Под ред. В.Т.Трофимова, Э.В.Калинина. М.: КДУ. 2011. 816 с.
122. Инженерная геология СССР. Т.1. Русская платформа / Под ред. Н.С.Комарова. М.: МГУ. 1978. 528 с.
123. Инженерная геология СССР. Т.2. Западная Сибирь / Под ред. Е.М.Сергеева. М.: МГУ. 1976. 495 с.
124. Инструкция по охране окружающей среды при строительстве скважин на суше на месторождениях углеводородов поликомпонентного состава, в том числе сероводородсодержащих. РД 51-1-96. М.: Изд-во МИНПРИРОДЫ. (утв. МИНТОПЭНЕРГО РФ 25.01.96, МИНПРИРОДЫ РФ 10.08.96). 58 с.
125. *Камбефор А.* Инъекция грунтов. Принципы и методы. М.: Энергия. 1971. 333 с.
126. *Каныгин Л.Е.* Контроль за состоянием участка склона напорных трубопроводов в районе оползня «Южный» в период реконструкции дренажной завесы: заключительный технический отчет о работе по договору № 97-ЗГАЭС-7 / Каныгин Л.Е. М.: НИС «Гидропроект». 1998. 68 с. 6
127. *Качинский Н.А.* Механический и микроагрегатный состав почвы, методы его изучения. М.: Изд-во АН СССР. 1958. 192 с.
128. *Климчук И.В., Маланченко В.М.* Опыт применения полимерных технологий на горнодобывающих предприятиях России // Горная промышленность. 2007. № 4. С. 22-25.
129. *Климчук И.В., Маланченко В.М., Ермаков А.Ю.* Применение полимерных смол на шахтах Кузбасса // Горная промышленность. 2009. № 2. С.19-21.
130. *Кнатъко В.М.* Теория синтеза неорганических вяжущих веществ в дисперсных грунтах. Л.: Изд-во ЛГУ. 1989. 91 с.
131. *Кнатъко В.М.* Укрепление глинистых грунтов на основе синтеза алюмосиликатных вяжущих / Материалы к VI Совещанию по закреплению и уплотнению грунтов (теория и методы искусственного улучшения грунтов различного петрографического состава). М.: МГУ. 1968. С. 191-194.
132. *Кнатъко В.М.* Укрепление дисперсных грунтов путем синтеза неорганических вяжущих Л.: Изд-во ЛГУ. 1989. 272 с.
133. *Кнатъко В.М., Кнатъко М.В., Щербакова Е.В.* ИММ-технология против отходов (Искусственное воспроизводство природных процессов минералообразования -

- перспективное направление обезвреживания и утилизации промышленных отходов) // Энергия: экономика, техника, экология. 2001. № 12. С. 29-35.
134. *Княжев В.Н., Романов В.В., Широков В.А.* Последние достижения химии и технологии производства крахмала // Химия растительного сырья. 2010. № 1. С.5-12.
135. *Кормош Е.В.* Модифицирование монтмориллонитсодержащих глин для комплексной сорбционной очистки сточных вод: автореф. дис. канд. тех. наук: 02.00.11 / Кормош Екатерина Дмитриевна. Белгород: 2009. 19 с.
136. *Корнеев В.И., Данилов В.В.* Жидкое и растворимое стекло. С.-Петербург: Стройиздат. 1996. 216 с.
137. *Королев В.А.* Очистка грунтов от загрязнений. М.: Изд-во МАИК «Наука/Интерпериодика». 2001. 365 с.
138. *Королев В.А.* Проблема очистки верхних слоев литосферы: структура и задачи исследований // Вестник Московского университета. Серия 4. Геология. 1998. № 1. С.17-21.
139. *Королев В.А., Самарин Е.Н., Панфилов В.А.* Сорбционные свойства брусита, глинистых смесей на его основе и их применение для решения экологических проблем // Экология и промышленная безопасность России. 2016. Т. 20. № 1. С. 18-24.
140. *Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М.* Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. М.: Наука. 2004. 677 с.
141. *Кулешова М.Л., Сергеев В.И., Сквалецкий М.Е.* Сорбция тяжелых металлов при фильтрации растворов солей через грунты ненарушенной структуры / Защита подземных вод от загрязнения. Под ред. В.И.Сергеева. М., МГУ. 1992. С. 31-47.
142. *Кулешова М.Л., Данченко Н.Н., Сергеев В.И., Шимко Т.Г., Малашенко З.П.* Свойства бентонитов как материалов для создания сорбционных барьеров // Вестник Московского университета. Серия 4. Геология. 2014. № 5. С. 87-95.
143. *Куренков В.Ф.* Водорастворимые полимеры акриламида // Соросовский образовательный журнал. 1997. № 5. С. 48-53.
144. *Кучеров В.В., Степанова Н.Ю., Сергеев В.И.* Искусственные поглощающие экраны на пути миграции радиоактивных отходов / Научная сессия МИФИ-2005. 2005. С.183-189.
145. Лабораторные работы по грунтоведению / Под ред. В.Т.Трофимова и В.А.Королева. 2-е изд. М.: Высшая школа. 2008. 519 с.
146. Лабораторные работы по грунтоведению / Под ред. В.Т.Трофимова и В.А.Королева. 3-е изд. М.: Высшая школа. 2017. 519 с.
147. *Лапицкий С.А., Малашенко З.П., Сергеев В.И.* Исследования свойств силикатных гелей при их использовании в качестве сорбентов тяжелых металлов из техногенных потоков

- загрязнения / Защита подземных вод от загрязнения в районах проектируемых и действующих хвостохранилищ. Под ред. В.И.Сергеева. М.: МГУ. 1992. С. 53-61.
148. *Лапицкий С.А., Сергеев В.И., Шимко Т.Г.* Способ удержания тяжелых металлов, мигрирующих в техногенных потоках загрязнения / Заявка на изобретение № 5015704 от 11.12.1991 г. Решение Комитета Российской Федерации по патентам и товарным знакам (РОСПАТЕНТ) о выдаче патента на изобретение № 2050334 от 20.12.1995 г.
149. *Ларионова Н.А., Огородникова Е.Н., Евдокимова Л.А. и др.* Некоторые особенности укрепления глинистых грунтов золами гидроудаления // Bulletin of geology. Warszawa. Warszawa university press. 1981. v. 24. P. 89-120.
150. Лессовые породы СССР / Под ред. Е.М.Сергеева, А.К.Ларионова и Н.Н.Комиссаровой. М.: Недра. 1986. Т.1. 232 с.
151. Лигнины / Под ред. К.В.Сарканена и К.Х.Людвига. М.: Лесная промышленность. 1975. 632 с.
152. *Луканина Т.М.* Укрепление глинистых грунтов полимерными материалами / Материалы к VI Всесоюзному совещанию по закреплению грунтов. М.: МГУ. 1968. С. 158-162.
153. *Лукашев К.И.* Основы литологии и геохимии коры выветривания. Минск: Изд-во АН БССР. 1958. 245 с.
154. *Лукевиц Э., Воронков М.Г.* Гидросилилирование, гидрогермирование и гидростаннирование. Рига: Изд-во АН Латв.ССР. 1964. 370 с.
155. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Химия. 1971. 456 с.
156. *Макеева Т.Г.* Особенности сорбционного взаимодействия и распространения щелочных растворов (NaOH) в глинистых грунтах: автореф. дис. канд. геол.-мин. наук: 04.00.07 / Макеева Тамара Григорьевна. М., 1990. 20 с.
157. *Макеева Т.Г.* Формирование техногенно-геохимических аномалий и эволюция дисперсных пород в условиях щелочных и кислотных форм техногенеза / Эволюция инженерно-геологических условий Земли в эпоху техногенеза. Труды Международной научной конференции. Москва, 28-29 мая 1997 г. Под ред. В.Т.Трофимова и В.А.Королева. М.: МГУ. С. 72-73.
158. *Максимович Н.Г.* Использование геохимических барьеров для создания экрана в основании шламохранилища // Промышленная безопасность и экология. 2009. № 7-8. С. 36-40.
159. *Максимович Н.Г., Хайрулина Е.А.* Геохимические барьеры и охрана окружающей среды. Пермь: Изд-во Перм.гос.ун-та. 2011. 248 с.
160. *Малявский Н.И.* Щелочносиликатные утеплители. Свойства и химические основы производства // Российский химический журнал (Журнал Российского общества им.Д.И.Менделеева). 2003. т.XLVII. № 4. С. 39-45.

161. *Маматов Ю.М.* Полимерные материалы на основе фурановых смол и их применение. М. ОНТИ «Микробиопром». 1975. 89 С.
162. *Маматов Ю.М.* Фурановые смолы. Производство и применение. М.: Изд-во ОНТИ Микробиопром. 1974. 100 с.
163. *Мархасев Б.И., Седлецкий И.Д.* О строении анионных комплексов в водных растворах силикатов натрия // ДАН СССР. 1964. Т. 154. № 3. С. 604-606.
164. *Матвеев М.А., Рабухин А.И.* О строении жидких стекол // Журнал Всесоюзного химического общества им.Д.И.Менделеева. 1963. Т. 8. № 2. С. 205-210.
165. *Милс Р.Н., Льюис Ф.М.* Силиконы. М.: Химия. 1964. 255 с.
166. *Михайлов С.В.* Конспективный обзор производства и потребления свинца в мире // ЭКИП. 2003. № 5. С. 10-16.
167. *Мовчан Н.И., Наймушина А.В., Петрова Е.В., Умарова Н.Н.* Сорбция ионов металлов из водных растворов с помощью модифицированных цеолитов / Тезисы VII конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока-2004». 2004. С.157.
168. *Морозов С.С., Самойлов В.Г.* Влияние химических сбросов на глинистые грунты в растворохранилищах / Труды совещания по закреплению и уплотнению грунтов. Тбилиси, октябрь 1964 г. Под ред. И.М.Буачидзе. Тбилиси: Изд-во Груз. политех. ин-т. С. 434-437.
169. *Морозов С.С., Самойлов В.Г., Лужина Л.Г.* Создание водо- и растворонепроницаемых экранов из дисперсных грунтов известкованием / Труды совещания по теоретическим основам технической мелиорации грунтов. Москва, 1-4 февраля 1960 г. Под ред. Е.М.Сергеева. М.: МГУ. 1961. С. 216-224.
170. *Москальчук Л.Н.* Сорбционные свойства основных типов почв, природного сырья и промышленных отходов. Минск: Изд-во Белорусская наука. 2008. 231 с.
171. Москва. Геология и город / Под ред В.И.Осипова и О.П.Медведева. М.: Изд-во Московские учебники и картолитография. 399 с.
172. *Музафаров А.М., Кузнецов А.А., Заремский М.Ю., Зеленецкий А.Н.* Введение в химию высокомолекулярных соединений. М.: МГУ. 2010. 47 с.
173. *Нуен Винь Тиен.* Сорбируемость свинца на сапропеле, буром угле и выделенных из них гуминовых кислотах / Тезисы III Международной студенческой конференции «Образование, наука, производство». Белгород: Изд-во БГТУ. 2006. С. 32-38.
174. *Неудачина К.Л., Петрова Ю.С., Засухин А.С., Осипова Е.А., Горбунова Е.М., Ларина Т.Ю.* Кинетика сорбции ионов тяжелых металлов пиридилэтилированным аминопропилполисилоксаном //Аналитика и контроль. 2011. Т. 15. № 1. С. 87-95.
175. *Никитин В.М., Оболенская А.В., Щеголев В.П.* Химия древесины и целлюлозы. М.: Лесная промышленность. 1978. 367 с.

176. *Никифорова Т.Е.* Физико-химические основы хемосорбции ионов d-металлов модифицированными целлюлозосодержащими материалами: дис. д-ра хим. наук: 02.00.06 / Никифорова Татьяна Евгеньевна. Иваново, 2014. 365 с.
177. *Николаев А.Ф.* Технология пластических масс. Л.: Химия. 1977. 368 с.
178. *Николаев А.Ф., Охрименко Г.И.* Водорастворимые полимеры. М.: Химия 1979. 144 с.
179. *Никольский Б.П.* К вопросу о буферном действии различных почв // Бюллетень отдела земледелия. Л.: Изд-во Гос.ин-та Опытной Агрономии. 1928. № 10. С. 1-23.
180. *Обливанцев Д.Ю.* Оптимизация состава бентонит – кварцевых смесей, используемых в качестве защитных барьеров приповерхностных хранилищ низко- и среднерadioактивных отходов: автореф. канд. тех. наук: 25.00.36 / Обливанцев Дмитрий Юрьевич. М. 2007. 22 с.
181. *Оболенская А.В.* Химия целлюлозы и лигнина. Л.: Изд-во ЛТА. 1982. 108 с.
182. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов / Под ред. Ю.А.Ершова. 4-е изд. М.: Высшая школа. 2003. 560 с.
183. *Овчаренко А.Г., Губкин В.А.* Газовая стабилизация лессовых грунтов / Труды межвузовской конференции по строительству на лессовых грунтах. Ростов-н/Д. 1973. С. 140-141.
184. *Огородникова Е.Н., Комисарова Н.Н.* Химический анализ грунтов. М.: МГУ. 1990. 160 с.
185. *Огородникова Е.Н., Петрова Н.В.* Использование зол гидроудаления Алма-Атинских ТЭЦ для закрепления грунтов / Инженерная геология: теория, практика, проблемы. Под/ред. В.Т.Трофимова. М.: МГУ. 1983. С. 84-92.
186. *Опекунов А.Ю.* Аквальный техноседиментогенез // Труды ВНИИОкеангеологии Министерства природных ресурсов РФ. СПб.: Наука. 2005. Т. 208. 278 с.
187. *Орлов Д.С.* Химия почв. М.: МГУ. 1985. 376 с.
188. *Осипов В.И., Соколов В.Н.* Глины и их свойства. М.: Изд-во ГЕОС. 2013. 576 с.
189. Отравления в детском возрасте / Под ред. И.М.Марковой и А.М.Абергауза. Л.: Медицина. 2-е изд. 1977. 272 с.
190. *Пащенко А.А.* Теория цемента. Киев: Будівельник. 1991. 168 с.
191. *Пащенко А.А., Сербин В.П., Старчевская Е.А.* Вяжущие материалы. Киев: Выща школа. 1975. 444 с.
192. *Пащенко А.А., Сербин В.П., Старчевская Е.А.* Вяжущие материалы. Киев: Выща школа. 2-е изд. 1985. 440 с.
193. *Перельгин Ю.П., Рашевская И.В.* Расчет относительной доли ионов металла, перешедших в нерастворимый гидроксид, в зависимости от рН // Фундаментальные исследования. 2006. № 2. С. 11-13.
194. *Перельман А.И.* Геохимия. М.: Высшая школа. 1989. 528 с.

195. *Перельман А.И., Касимов Н.С.* Геохимия ландшафтов: учебное пособие. М.: Астрей-2000. 3-е изд., перераб. и доп. 1999. 786 с.
196. *Петров Г.С., Левин А.Н.* Термореактивные смолы и пластические массы. М.: Госхимиздат. 1959. 312 с.
197. *Пивоваров С.А.* Физико-химическое моделирование поведения тяжелых металлов (Cu, Zn, Cd) в природных водах: комплексы в растворе, адсорбция, ионный обмен, транспортные явления: автореф. канд. хим. наук: 25.00.09 / Пивоваров Сергей Анатольевич. М. 2003. 22 с.
198. *Пивоваров С.А., Лакитанов Л.З.* Адсорбция кадмия на гематите // Геохимия. 2003. № 10. С. 1105-1120.
199. ПНД Ф 14.1.2:22-95 Методика выполнения измерений массовой концентрации железа, кадмия, кобальта, марганца, меди, никеля, свинца, цинка и хрома в природных и сточных водах методом пламенной атомно-адсорбционной спектрометрии. М.: НПО «КОРТЭК». 1995.
200. ПНД Ф 14.1.2:149-99 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов меди, свинца, кадмия и цинка в пробах питьевой, природной и очищенной сточной воды на полярографе с электрохимическим датчиком «Модуль ЕМ-04». С-Пб.: НТФ «Вольта». 2001. 15 с.
201. *Полуляхова Н.Н.* Влияние межмолекулярных взаимодействий на поведение органических кислот различного строения в водных растворах: автореф. дисс. канд. хим. наук: 02.00.04 / Полуляхова Надежда Николаевна. Краснодар. 1999. 18 с.
202. *Полынов Б.Б.* Кора выветривания. Часть I. М.: Изд-во АН СССР. 210 с.
203. *Понизовский А.А., Пампура Т.В.* Применение метода потенциометрического титрования для характеристики буферной способности почв // Почвоведение. 1993. № 3. С. 106-114.
204. *Пономарев А.А., Зеркаль О.В., Самарин Е.Н.* Запяточное крепление нагелей инъекцией синтетической смолы / Современные проблемы инженерной геодинамики: Тр. Юб. к-ции, посвященной 100-летию со дня рождения проф. Г.С. Золотарева. М.: МГУ. 2014. С. 141-146.
205. Пособие по проектированию полигонов по обезвреживанию и захоронению токсичных промышленных отходов (к СНиП 2.01.28-85). М.: Стройиздат. 1990. 48 с.
206. Пособие по химическому закреплению грунтов инъекцией в промышленном и гражданском строительстве (к СНиП 3.02.01-83). М.: Стройиздат. 1986. 86 с.
207. *Рабинович В.А., Хавин З.Я.* Краткий химический справочник. Л.: Химия. 1977. 198 с.
208. *Радоуцкий В.Ю., Партигул Е.О., Янишин В.В.* Производственная санитария и гигиена труда. Белгород: Изд-во БГТУ. 2005. 287 с.

209. *Рашкович Л.Н., Петрова Е.В.* Кристаллизация оксалата кальция // *Химия и жизнь*. 2006. № 1. С. 24-27.
210. *Ржаницын Б. А.* Закрепление грунтов химическим способом. М.-Л.: Изд-во ОНТИ. 1935. 108 с.
211. *Ржаницын Б.А.* Закрепление и уплотнение грунтов в промышленном строительстве. / *Материалы Совещания по закреплению грунтов*. Киев: Изд-во Академии строительства и архитектуры УССР. 1962. С. 2-27.
212. *Ржаницын Б.А.* Перспективы закрепления грунтов в связи с развитием «большой химии». / *Материалы к V Совещанию по закреплению и уплотнению грунтов*. Новосибирск: Изд-во НИИЖТ. 1966. С. 51-76.
213. *Ржаницын Б.А.* Силикатизация песчаных грунтов. М.: Изд-во Министерства строительства предприятий машиностроения. 1949. 143 с.
214. *Ржаницын Б.А.* Химическое закрепление грунтов в строительстве. М.: Стройиздат. 1986. 264 с.
215. *Роде А.А., Смирнов В.Н.* Почвоведение. М.: Высшая школа. 1972. 480 с.
216. *Родькина И. А.* Исследование сорбции свинца на монтмориллоните при различных рН / *Материалы 5-ой межвузовской научной конференции «Школа экологической геологии и рационального недропользования»*. С-Пб.: 2004. С. 120 – 122.
217. *Родькина И.А.* Грунтовые композиты с добавлением карбамидной смолы с высокой сорбционной емкостью для создания многослойного защитного экрана по отношению к свинцу: дис. канд. геол.-мин. наук: 25.00.36 / *Родькина Ирина Алексеевна М.*, 2010. 194 с.
218. *Родькина И.А., Самарин Е.Н.* Создание сорбционных геохимических барьеров по отношению к свинцу на основе аминопласт-грунтовых композитов // *Вестник МГУ. Серия Геология*. 2015. № 2. С. 98-103.
219. *Родькина И.А., Самарин Е.Н., Вигасина М.Ф.* К вопросу возможности использования карбамидных смол для создания искусственных грунтов с высокой сорбционной емкостью // *Вестник МГУ. Серия Геология*. 2009. № 6. С.59-62.
220. *Родькина И.А., Самарин Е.Н., Ларионова Н.А.* Влияние состава аутигенных пленок на сорбцию свинца в песках // *Геоэкология*. 2009. № 3. С. 248-257.
221. *Романова Е.А., Усова Л.И.* Геоботаническая и краткая гидрологическая характеристика болотных ландшафтов водоразделов рек Вах и Ватинский Еган Западной Сибири // *Труды Гидрологического института*. Ленинград. 1969. Вып. 157. С. 98-122.
222. *Рысс И.Г.* Химия фтора и его неорганических соединений. М.: Госхимиздат. 1956. 720 с.
223. *Рязанов Я.А.* Энциклопедия по буровым растворам. Оренбург: Летопись. 2005. 664 с.

224. *Савенко А.В., Лапицкий С.А.* Перспективы использования геохимических барьеров на основе алюмосиликатных гелей для защиты подземных вод от загрязнения // Докл. Международн. научно-методич. конф. «Экология – образование, наука и промышленность». Белгород: 2002. Т. 2, С. 116-124.
225. *Савенко А.В., Лапицкий С.А.* Сорбция уранил-ионов на алюмосиликатных гелях // Радиохимия. 2002. т. 44. № 5. С. 445-447.
226. *Самарин Е.Н.* Закономерности формирования техногенно-геохимических систем в глинистых породах в условиях щелочных сред: автореф. дис. канд. геол.-мин. наук: 04.00.07 / Самарин Евгений Николаевич. М. 1990. 18 с.
227. *Самарин Е.Н.* К вопросу классифицирования инъекционных материалов // Геотехника. 2015. № 4. С. 42-51.
228. *Самарин Е.Н.* Классификация инъекционных материалов применительно к барьерным технологиям / Труды Всероссийской конференции «Проблемы технической мелиорации грунтов оснований зданий и сооружений». Уфа, 5-7 октября 2016. Уфа: Изд-во ГУП «БашНИИстрой». 2016. С. 175-182.
229. *Самарин Е.Н.* Современные инъекционные материалы и их использование для улучшения свойств грунтов // Геотехника. 2012. № 4. С.4-10.
230. *Самарин Е.Н., Воронкевич С.Д., Ларионова Н.А.* Влияние гипса на взаимодействие лессовых грунтов со щелочными растворами // Геоэкология. 2001. № 2. С. 149-157.
231. *Самарин Е.Н., Воронкевич С.Д., Ларионова Н.А., Дивисилова В.И.* Влияние гипса на щелочную буферность лессовых грунтов // Тезисы ежегодн. науч. конф. «Ломоносовские чтения», Москва, МГУ, 24-27 апреля 2000 г. М.: МГУ. 2000. С. 54-55.
232. *Самарин Е.Н., Воронкевич С.Д., Ларионова Н.А., Дивисилова В.И.* Исследование щелочной буферности дисперсных грунтов / Актуальные проблемы экологии и природопользования. Под ред. М.Д.Хуторского. М.: Изд-во Рос.ун-та дружбы народов. 2003. вып. 3. С. 476-481.
233. *Самарин Е.Н., Воронкевич С.Д., Ларионова Н.А., Дивисилова В.И.* Исследование щелочной буферности поровых растворов разного состава / Тезисы ежегодн. науч. Конф. «Ломоносовские чтения», Москва, МГУ, 19-27 апреля 2001 г. М.: МГУ. 2001. С. 58-59.
234. *Самарин Е.Н., Ларионова Н.А., Фомичева Е.Н.* Возможности использования инъекционных материалов для создания искусственных геохимических барьеров // Экологическая геология: теория, практика и региональные проблемы. Мат-лы третьей науч.-практ.конф. Воронеж, 20-22 ноября 2013 г. Воронеж: Цифровая полиграфия. 2013. С. 353-355.
235. *Самарин Е.Н., Родькина И.А.* Сорбционные барьеры по отношению к свинцу на основе песчаных грунтов, модифицированных аминопластом // Комплексные проблемы техносферной безопасности. Материалы Международной научно-практической

- конференции (г. Воронеж, 12 ноября 2014 г.). Воронеж: Изд-во ВГТУ. 2014. Том IV. С. 132-137.
236. *Самарин Е.Н., Родькина И.А., Фомичева Е.Н., Пикто А.В.* Эффективность функционирования защитных экранов, используемых при эксплуатации полигонов захоронения / Экологическая геология: теория, практика и региональные проблемы. Материалы четвертой международной научно-практической конференции. г.Петрозаводск, 30 сентября – 2 октября 2015 г. Воронеж: Научная книга. 2015. С.272-274.
237. Санитарные правила СП 2.1.7.1038-01 Гигиенические требования к устройству и содержанию полигонов для твердых бытовых отходов. М.: Госстандарт. 2001. 8 с.
238. *Сапронова З.Д.* О возможности утилизации отходов, получаемых при производстве цемента // Строительство и техногенная безопасность. Симферополь: Изд-во НАПКС. 2005. Вып.10. С. 161-165.
239. *Сергеев В.И.* Разработка физико-химических основ создания противодиффузионных поглощающих геохимических барьеров большой площади при утилизации и захоронении твердых и жидких радиоактивных отходов. М.: МГУ. 2001. 154 с.
240. *Сергеев В.И., Данченко Н.Н., Кулешова М.Л., Шимко Т.Г., Малащенко З.П., Степанова Н.Ю.* Оценка эффективности песчано-гелевого материала как сорбционного экрана на пути миграции радионуклеидов // Вопросы атомной науки и техники. Серия. Физика ядерных реакторов. 2009. № 1. С.42-48.
241. *Сергеев В.И., Ланицкий С.А., Петрова Е.В., Шимко Т.Г.* Защита водных ресурсов от техногенного воздействия // Труды 1-ого научного симпозиума «Водные ресурсы: мониторинг и охрана». М.: МГУ. 1999. С. 85-92.
242. *Сергеев В.И., Савенко А.В., Гато Л.* Использование калькаринита для удаления тяжелых металлов из вод, содержащих органическое вещество // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. 2000. № 3. С. 229–233.
243. *Сергеев В.И., Сквалецкий М.Е., Шимко Т.Г.* Прогнозная оценка распространения тяжелых металлов в грунтовых толщах и искусственных экранах / Защита подземных вод от загрязнения. Под ред. В.И.Сергеева. М.: МГУ. 1992. С. 82-95.
244. *Сергеев В.И., Степанова Н.Ю., Петрова Е.В., Малащенко З.П., Кулешова М.Л., Шимко Т.Г.* Способ защиты от загрязнения подземных вод в районах складирования и захоронения отходов, содержащих токсичные или радиоактивные вещества, и устройство для его реализации / Заявка на изобретение от 23.05.2006 г. Решение Комитета Российской Федерации по патентам и товарным знакам (РОСПАТЕНТ) о выдаче патента на изобретение № 2337419 от 27.10.2008 г.

245. *Сергеев В.И., Степанова Н.Ю., Свиточ Н.А., Шимко Т.Г., Кулешова М.Л.* Возможные пути решения проблемы защиты водных ресурсов при складировании и захоронении радиоактивных и иных токсичных отходов промышленности // *Инженерная геология*. 2009. № 3. С. 46-52.
246. *Сергеев В.И., Шимко Т.Г.* Техническая мелиорация грунтов в современных задачах охраны геологической среды // *Геотехника*. 2015. № 4. С. 64-70.
247. *Сергеев В.И., Шимко Т.Г., Кулешова М.Л. и др.* Методика оценки степени защищенности подземных вод от загрязнения в районах складирования отходов атомной промышленности // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика ядерных реакторов*. 2004. № 1. С. 31-36.
248. *Сергеев В.И., Шимко Т.Г., Кулешова М.Л., Свиточ Н.А., Петрова Е.В.* Составление карт защищенности подземных вод на основе оценки поглощающей способности грунтов зоны аэрации // *Инженерная геология*. 2009. С. 54-63.
249. *Серов Л.Н., Михайлова З.В.* Ненасыщенные полиэферы. М.: Химия. 1977. 231 С.
250. *Сионихина А.Н., Никифорова Т.Е.* Сорбция ионов тяжелых металлов из водных растворов целлюлозосодержащим сорбентом, модифицированным поливинилпирролидоном // *Фундаментальные исследования*. 2011. № 12. С. 773-776.
251. *Славянский А.К., Шарков В.И., Ливеровский А.А. и др.* Химическая технология древесины. М.: Гослесбумиздат. 1962. 576 с.
252. *Смородинов М.И., Федоров Б.С.* Устройство сооружений и фундаментов способом «стена-в-грунте». М.: Стройиздат. 1986. 216 с.
253. СНиП 2.01.28-85 Полигоны по обезвреживанию и захоронению токсичных промышленных отходов. Основные положения по проектированию. М.: Госстандарт. 1985. 20 с.
254. *Соколова Т.А.* Химические основы мелиорации кислых почв. М.: МГУ. 1993. 182 с.
255. *Соколова Т.А., Дронова Т.Я., Толпецка И.И.* Глинистые минералы в почвах. Тула: Гриф и К. 2005. 336 с.
256. *Соколова Т.А., Дронова Т.Я., Толпецка И.И., Иванова С.Е.* Взаимодействие лесных суглинистых почв с модельными кислыми осадками и кислотнo-основная буферность подзолистых почв. М.: МГУ. 2001. 208 с.
257. *Соколова Т.А., Мотузова Г.В., Малинина М.С., Обуховская Т.Д.* Химические основы буферности почв. М.: МГУ. 1991. 106 с.
258. *Соколова Т.А., Пахомов А.П., Терехин В.Г.* Изучение кислотнo-основной буферности подзолистых почв методом непрерывного потенциометрического титрования // *Почвоведение*. 1993. № 7. С. 97-106.

259. Соколова Т.А., Толпеишта И.И., Трофимов С.Я. Почвенная кислотность. Тула: Гриф и К. 2007. 96 с.
260. Соколова Т.А., Трофимов С.Я. Сорбционные свойства почв. Адсорбция. Катионный обмен. Тула: Гриф и К. 2009. 172 с.
261. Соколович В.Е. Аммонизация лессовых грунтов / Материалы к VI Всесоюзному совещанию по закреплению и уплотнению грунтов. М.: МГУ. 1968. С. 325-327.
262. Соколович В.Е. Теоретические основы силикатизации песчаных и лессовых грунтов: автореф. дис. д-ра техн. наук: 05.23.02 / Соколович Владимир Емельянович. М. 1965. 29 с.
263. Соколович В.Е. Химическое закрепление грунтов. М.: Стройиздат. 1980. 119 с.
264. Соколович В.Е., Губкин В.А., Овчаренко А.Г. Новые способы закрепления лессовых грунтов. Днепропетровск: Промінь. 1975. 127 с.
265. Солнцева Н.П. Геохимические барьеры и устойчивость природных и природно-техногенных систем // География, общество, окружающая среда: Природно-антропогенные процессы и экологический риск. М.: Изд-во «Издательский дом «Городец». 2004, Т. IV. С. 16-27.
266. СП 2.1.7.1386-03 Определение класса опасности токсичных отходов производства и потребления. М.: Геоинформмарк. 2003. 21 с.
267. СП 45.13330.2012 Земляные сооружения, основания и фундаменты. М.: Геоинформмарк. 2013. 123 с.
268. Справочник по композиционным материалам. Книга 1 / Под ред. Дж.Любина. М.: Машиностроение. 1988. 448 с.
269. Справочник химика. Т. 2. Основные свойства неорганических и органических соединений / Под ред. Б.Н.Никольского Л.: Химия. 1971. С. 24-25.
270. Степаненко Б.Н. Химия и биохимия углеводов (полисахариды). М.: Высшая школа. 1978. 380 с.
271. Степанова Е.А. Сорбция свинца и кадмия биологически активными добавками к пище из растительного сырья в биопрофилактике загрязнения среды обитания человека тяжелыми металлами: автореф. дис. канд. биол. наук: 03.00.16 / Степанова Екатерина Алексеевна. Нижний Новгород. 2006 22 с.
272. Степанова Н.Ю. Защита подземных вод от загрязнения в районах захоронения радиоактивных отходов: автореф. дис. канд. тех. наук: 25.00.36 / Степанова Нонна Юрьевна. Ульяновск. 2005. 26 с.
273. СТО НОСТРОЙ 2.3.18-2011 Укрепление грунтов инъекционными методами в строительстве. М.: БСТ. 2011. 68 с.

274. *Стретишеев А.А., Деревицкая В.А., Слонимский Г.Л.* Основы химии высокомолекулярных соединений. М.: Химия. 1967. 516 с.
275. *Сычев М.М.* Неорганические клеи. Л.: Химия. 1986. 152 с.
276. *Сычев М.М.* Твердение вяжущих веществ. Л.: Стройиздат (Ленингр. отд-ние). 1974. 80 с.
277. *Танкаева Л.К., Рекишинская Л.Г., Звягин Б.Б.* О применимости кислотной обработки при подготовке проб глинистых пород к минералогическому анализу / *Инженерная геология.* 1983. № 4. С. 102-114.
278. *Татевосьян Г.О., Кузнецова И.Б.* Технология синтетических смол, пластических масс и изделий из них. М.: Высшая школа. 1967. 411 с.
279. *Темкина Р.З.* Синтетические клеи в деревообработке. М.: Лесная промышленность. 1971. 286 с.
280. Теория и практика химического анализа почв / Под ред. Л.А.Воробьевой. М.: ГЕОС. 2006. 400 с.
281. Техническая мелиорация пород / Под ред. С.Д.Воронкевича. М.: МГУ. 1981. 342 с.
282. *Тихонов В.Н.* Аналитическая химия алюминия. М.: Наука. 1971. 266 с.
283. *Троицкий И.А., Железнов В.А.* Металлургия алюминия. М.: Metallurgy. 1984. 400 с.
284. *Трофимов В.Т.* Закономерности пространственной изменчивости инженерно-геологических условий Западно-Сибирской плиты. М.: МГУ. 1977. 277 с.
285. *Трофимов В.Т., Балькова С.Д., Болиховская Н.С. и др.* Лессовый покров Земли и его свойства / Под ред. В.Т.Трофимова. М.: МГУ. 2001. 464 с.
286. *Трофимов В.Т., Зилинг Д.Г., Барабошкина Т.А., Жигалин А.Д., Харькина М.А.* Трансформация экологических функций литосферы в эпоху техногенеза. М.: Ноосфера. 2006. 720 с.
287. Труды V Международного конгресса по химии цемента / Под общ. ред. О.П.Мчедлова-Петросяна и Ю.М.Бутта. М.: Стройиздат. 1973. 480 с.
288. Труды VI Международного конгресса по химии цемента / Под общ. ред. А. С. Болдырева. М.: Стройиздат. 1976. Т. 2. Гидратация и твердение цемента. 358 с.; Т. 3. Цементы и их свойства, 356 с.
289. ТСН-50-306-2005 Основания и фундаменты повышенной несущей способности. Ростов-на-Дону: Изд-во Министерства строительства, архитектуры и ЖКХ Ростовской области. 66 с.
290. *Тунакова Ю.А., Мухаметшина Е.С., Шмакова Ю.А.* Оценка сорбционной емкости биополимерных сорбентов на основе альгинатов в отношении металлов // *Вестник Казанского политехнического университета.* 2011. Т.14. № 12. С.82-86.
291. *Тунакова Ю.А., Шмакова Ю.А., Валеев А.Р.* Создание комбинаций минерально-биополимерных энтеросорбентов с молочной сывороткой для выведения избыточного

- количества металлов из организма // Вестник Казанского политехнического университета. 2013. Т.16. № 9. С.190-194.
292. Укрепление грунтов инъекционными методами в строительстве / СТО НОСТРОЙ 2.3.18-2011. М.: БСТ. 2011. 68 с.
293. *Филатов М.М.* Стабилизация дорожных грунтов прогревом, солями, битуминозными, дегтевыми и другими материалами. Стабилизация грунтов. Под ред. М.А.Меликяна. М.: Изд-ние ГУШОСДОРА. 1938. С. 5-33.
294. *Фомичева Е.Н., Самарин Е.Н.* К методике определения констант ионного обмена на глинистых минералах // Геоэкология. 2006. № 3. С. 203-215.
295. *Фисун Н.В.* Роль гидросферы в создании замкнутых циклов природопользования // Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геокриология. 2004. № 3. С. 207-214.
296. *Черников М.П.* Протеолиз и биологическая ценность белков. М.: Медицина. 1975. 231 с.
297. *Чернов В.А.* О природе почвенной кислотности. М.-Л.: Изд-во АН СССР. 1947. 185 с.
298. *Чохонелидзе Г.И., Мельникова Л.Г.* Химическое укрепление просадочного лессовидного суглинка / Материалы VII Всесоюзного совещания по закреплению и уплотнению грунтов. Л.: Энергия. 1971. С. 253-255.
299. *Чохонелидзе Г.И.* Способ укрепления лессовидного грунта: авторское свидетельство № 358470 (СССР) // Бюллетень изобретений № 34. 1973.
300. *Шанцер Е.В.* Очерки учения о генетических типах континентальных осадочных образований. М.: Наука. 1966. 236 с.
301. *Шлыков В.Г.* Рентгеновские исследования грунтов. М.: МГУ. 1991. 184 с.
302. *Шлыков В.Г., Самарин Е.Н.* Зависимость некоторых свойств каолинита от реальной структуры минерала / Инженерная геология: теория, практика, проблемы. Под ред. В.Т.Трофимова. М.: МГУ. 1993. С. 182-198.
303. *Шлыков В.Г., Самарин Е.Н., Кухмистрова Е.В.* Влияние особенностей состава и структуры дисперсных слюдистых минералов на их некоторые свойства // Геоэкология. 1994. № 2. С. 125-136.
304. *Шлыков В.Г., Талипова Л.М., Самарин Е.Н.* Значение тонкой диагностики смектитов при оценке влияния минерального состава дисперсных грунтов на их свойства // Геоэкология. 1993. № 1. С. 76-88.
305. *Шрейбер Б.П.* Битумизация в подземном строительстве. М.: Недра. 1964. 180 с.
306. *Шрейбер Б.П.* Восстановление водонепроницаемости ствола соляного рудника способом битумизации / Материалы VII Всесоюзного совещания по закреплению и уплотнению грунтов. Л.: Энергия, Ленинградское отделение. С. 448-453.

307. *Шрейбер Б.П.* Закрепление скальных пород инъекцией битума / Материалы к VI Всесоюзному совещанию по закреплению и уплотнению грунтов. М.: МГУ. С.482-489.
308. Энциклопедия полимеров / Под ред. В.А.Каргина. М.: Советская энциклопедия. 1972. Т.1. С. 30.
309. Энциклопедия полимеров / Под ред. В.А.Каргина. М.: Советская энциклопедия. 1974. Т.2. С. 66-68.
310. Энциклопедия полимеров / Под ред. В.А.Каргина. М.: Советская энциклопедия. 1974. Т.2. С. 710-718.
311. *Alekhin Yu.V., Lapitsky S.A., Savenko V.S.* Artificial geochemical barriers: results of research and perspectives of usage / In prop. 2<sup>nd</sup> Italo-Russian symposium "Protection of groundwater from pollution and seawater intrusion". Bari, September 27 – October 1, 1999. P. 43-51.
312. AFTES. Recommendations on Grouting for Underground Works // Tunneling and Underground Space Technology. 1991. Vol. 6. No. 4. P. 383-461.
313. *Amonette C.C., Gassman P.L., VanDerSluys W.G.* Cobalt, cadmium, and lead sorption to hydrous iron oxide: Residence time effect // Soil Science Society of America Journal. 1994. Vol. 58. P. 1615-1623.
314. *Andersen H.* Chemical Rock Grouting. An experimental study on polyurethane Foams // Goteborg: Chalmers University of Technology. S-41296. 1998. 87 p.
315. *Aranovich G.L.* New polymolecular adsorption isotherm // Journal of Colloid interface science. 1993. V. 41. № 1. P. 30-43.
316. *Armstrong A.T., Arrenholz D.A., Weidner J.R.* Evaluation of Situ Grouting for operable unit 7-13/14. INEEL/EXT-01-00278. Idaho. 74 p.
317. *Arnold J.L., Boyle R.W.* Encapsulation of nuclear wastes / U.S.P. 4,077,901. March 7, 1978.
318. *Aveston J.* Hydrolysis of sodium silicate: ultracentrifugation in chloride solutions // J.Chem.Society. 1965. № 8. P. 4444-4448.
319. *Baker W.H.* Planning and performing structural chemical grouting / Proceedings of the ASCE Specialty Conference Grouting in Geotechnical Engineering. ASCE. New York. 1982. P. 515-540.
320. *Ball R.J.* Well-Drilling Fluid / U.S.P. 2,176,266. – October, 17, 1939.
321. *Barbedette R., Leenhardt G.* Etanchements et consolidations // Techniques de l'Ingenieur. 1972, March. P. 280-283.
322. *Barrer R.M.* Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves. London etc.: Acad. Press. 1978. 497 p.
323. *Bell F.G.* Engineering Treatment of Soils. Durban: E & FN Spon. 1993. 299 p.

324. *Bekele D.N., Naidu R., Birke V., Chadalavada S.* Choosing the best design and construction technologies / Permeable Reactive Barrier. Sustainable Groundwater Remediation. Ed. By R.Naidu and V.Birke. New York: Taylor and Francis Group. 2015. P. 42-62.
325. *Benjamin M.M., Leckie J.O.* Multiple-site adsorption of Cd, Cu, Zn and Pb on amorphous iron oxyhydroxide // Journal Colloid Interface Science. 1981. Vol. 83. No. 4. P. 410-419.
326. *Bent F.A., Loomis A.G., Lawton H.C.* Method of sealing off water and gas layers / U.S.P. 2,169,458. August 15, 1938.
327. *Bent F.A., Loomis A.G., Lawton H.C.* Method of sealing off water bearing formations / U.S.P. 2,200,710. May, 14, 1940.
328. *Bilkenroth K.-D. Caldonazzi O., Baier H. ea.* Method of sanitizing a polluted area, particularly an inregulated contaminant-containing refuse / U.S.P. 5,405,225. April 11, 1995.
329. *Bolt R.M.* Soil chemistry. Part B. Physico - chemical models. Amsterdam: Elsevier. 1989. 568 p.
330. *Bourge P.A.* Etude de la stabilisation des sols aux resins / Université de Liège. Thèse pour l'obtention du grade d'ingénieur civil des constructions. 1969. 70 p.
331. *Bruce D.A.* Glossary of Grouting Terminology // Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering. ASCE. 2005. Vol. 131. № 12. P. 1534-1542.
332. *Bruder-Hubscher V., Lagarde F., Leroy M.J.F. et al.* Application of sequential extraction procedure to study the release of elements from municipal solid waste bottom ash // Analytica Chimica Acta. 2002. Vol. 451. P. 285 - 295.
333. *Bruggenwert M.G.M., Bolt G.H., Hiemstra T.* Acid-Base Systems in Soil / Trans. 13<sup>th</sup> Congr. Int. Soc. Soil Sci. Hamburg, August, 1986. Hamburg. 1987. Vol. 5. P. 51-58.
334. *Busey R.H., Mesmer R.E.* Ionization equilibria of silicic acid and polysilicate formation in aqueous sodium chloride solution at 300<sup>o</sup>C // Inorg.Chem. 1977. Vol.16. № 10. P.2444-2450.
335. *Bye G.C.* Portland Cement. 2<sup>nd</sup> ed. London: Thomas Telford. 1999. 242 p.
336. *Cabrera F., Talibudeen O.* The release of aluminum from aluminosilicate minerals. 11. Acid-base potentiometric titrations // Clays and clay minerals. 1979. Vol. 27. № 2. P. 113-118.
337. *Cambefort H.* Principles and applications of grouting // Quarterly Journal of engineering Geology. 1977. Vol. 10. № 1. P. 57-96.
338. *Caron C.* Injection specials / réparation, consolidation, étanchéité // Annales de l'institut technique de bâtiment et des travaux publics. 1969. Vol. 22. No. 261. September. P.1307- 1310.
339. *Caron C.* Les résins synthétiques. Essai de laboratoire et application en injecton // Les 1318, resins de synthese dans la construction. Colloques de La Rilem, September, 4-6, 1967. Ed. by Eyrolles. Paris. 1970. Vol. 2. P. 304-307.

340. *Caron C.* Nouvelle method de gelification des silicates alcalins ou l'étanchement ou à la consolidation des sols ou autres masses poreuses / F.P. 1,164,835. January 18, 1957.
341. *Caron C.* Procédé de rupture des emulsions bitumineuses ou analogues et applications, notamment en injection pour étancher ou consolider des sols perméables ou autres masses poreuses / F.P. 1,051,782. February 23, 1952.
342. *Caron C.* Produit pour l'étanchement des sables fins / F.P. 1,128,633. July 1, 1955.
343. *Caron C., Herbst T.F., Cattin P.* "Injections". Chapter 9. // Foundation Engineering Handbook. Ed. by H.F.Winterkorn and H.-Y Fang. New York: Van Nostrand Reinhold. 1975. P. 337-353.
344. *Chamberlain L.G.* Treatment of wells producing mineral fluid / U.S.P. 2,267,855. Desember 30, 1941.
345. Chemical Grouting / Department of the Army U.S. Army Corps of Engineers. Washington: DC 20314-1000. Manual No. EM 1110-3500. 1995, 29 p.
346. *Christians G.W.* Apparatus for sealing crevices in rock formations / U.S.P. 1,327269. January 6, 1920.
347. *Christians G.W.* Apparatus for sealing crevices in rock formations or the like / U.S.P. 1,820347. August 25, 1931.
348. *Christians G.W.* Method and apparatus for sealing crevices in rock formations or the like / U.S.P. 1,763219. June 10, 1930.
349. *Christians G.W.* Method of sealing crevices in rock formations / U.S.P. 1,327268. January 6, 1920.
350. *Clifton R.A.* Natural and synthetic zeolites // Bureau of mines. International Circular 9140. US Dep. Intern. 1987. P. 1-27.
351. *Corner J.R.* Method of making wastes non-polluting and disposable / U.S.P. 3,837872. September 24, 1974.
352. *Davice J.A., Kent D.V.* Surface complexation modeling in aqueous geochemistry //Mineral-Water Interface Geochemistry. Reviews in Mineralogy. vol.23. Edited by M.F.Hochella Jr. and A.F.White. Mineralogy Society of America. Washington: D.C. 1990. P. 177-260.
353. *Dean M.W.* Method for isolating, immobilizing and rendering waste non-leachable / U.S.P. 5,569,811. October 29, 1996.
354. Design Guide: Soft Soil Stabilisation / CT97-0351. EuroSoilStab. Ministry of Transport Public. Works and Water Management. 1997. 94 p.
355. *Domone P.L., Jefferis S.A.* Structural Grouts. 2<sup>nd</sup> edition. Glasgow: Blackie Academic & Professional. 1993. 222 p.
356. *Dowell MC R.H., Tatham B.T.* Alginate: Formation of a Gel by Reaction Between Sodium Alginate and a Metal Salt / B.P. 908,868 (to Alginate Ind., Ltd.). October, 24, 1962.

357. *Dow G.P., Pollard C.A.* Grouting for ground water control in underground mining // International Journal of Mining Water. 1986. Vol. 5. N. 1. P. 1-40.
358. *Dzombak D.A., Morel F.M.M.* Adsorption of inorganic pollutants in aquatic systems // Journal of Hydraulic Engineering. 1987. Vol. 113. No. 4. P. 430-475.
359. *Dzombak D.A., Morel F.M.M.* Sorption of cadmium on hydrous ferric oxide at high sorbate/sorbent ratios: Equilibrium, kinetics, and modelling // Journal of Colloid and Interface Science. 1986. Vol. 112. issue 2. P. 588-598.
360. *Engelhard G., Zeidan D., Hoebbel D., Wieker W.* <sup>29</sup>Si-NMR-Spektroskopie an silicatlosungen. II. Zur abhangigkeit der struktur der silicatanionen in wabriden natriumsilicatlosungen vom Na:Si verhaltnis // Z.Anorg.Allgem. 1975. Vol. 418. № 1. P. 17-28.
361. *Erchak M., Blazek R.J.* Low temperature polymerization process and composition / U.S.P. 2,775,579. December 25, 1956.
362. *Erchak M., Koch K.F., Knuston H.* Low temperature polymerization process and composition / U.S.P. 2,701,242. February 1, 1955.
363. *Erickson H.B.* Strengthening Rock by Injection of Chemical Grout // Journal of the Soil Mechanics and Foundation Division. ASCE. 1968. Vol. 94. № SM1. P. 159-173.
364. Evaluation of Demonstrated and Emerging Technologies for the Treatment of Contaminated Land and Groundwater – Phase III / Chairman H. Burmeier. University of Vienna. 1998. 108 p.
365. *Falk C.D., Davis L.R.* Composition to encapsulate toxic metal and/or organic pollutants from waste / U.S.P. 4,687,373. August 18, 1987.
366. *Farley K.J., Dzombak D.A., Morel F.M.M.* A surface precipitation model the sorption of cations on metal oxides // Journal of Colloid and Interface Science. 1985. Vol. 106. issue 1. P. 226-242.
367. *Farrar H., Pickering W.F.* Influence of clay-solute interactions on aqueous heavy metal ion levels // Water, Air and Soil Pollution. 1977. Vol. 8. No. 2. P. 189-197.
368. *Farrar H., Pickering W.F.* pH effects in the adsorption of heavy metal ions by clays // Chemical Geology. 1979. Vol. 25. No. 4. P. 317-326.
369. Field Evaluation of Calcium Acrylate / US Army Waterways Experiment Station. Corps of Engineers. Vicksburg. Miss. Technical Report. No 3-455. June, 1957.
370. *Francois A.* New or Improved Method for Making Water-Bearing Strata Watertight / Belgian Patent 8482, 1911.
371. *Gabriels et all.* Dune Sand Stabilization with Synthetic Soil Conditioners: A Laboratory Experiment // Soil Science. 1974. Vol. 118. No. 5. P. 332-338.
372. *Gamble D.S.* Potentiometric Titration of Fulvic Acid: Equivalence Point Calculations and Acid Functional Groups // Can. J. Chem. 1972. Vol. 50. P. 313-325.

373. *Gamble D.S.* Titration Curves of Fulvic Acid: The Analytical Chemistry of a Weak Acid Polyelectrolyte // Canadian Journal of Chemistry. 1970, Vol.48. P. 2662-2669.
374. *Garrels R.M., Christ C.L.* Application of cation-exchange reactions to the beidellite of the Putnam silt loam soil // American Journal of Science. 1956. Vol. 254. P. 372-379.
375. *Gaul R.W., Apton A.J.* Epoxy Adhesives in Concrete Construction // Civil Engineering, ASCE. 1959. Vol.29. November. P. 50-52.
376. *Gentry J, Magill D.* Acrylamide Grouting Successfully Controlling Groundwater from Canada to South America / Proc. ASCE 4th Int. Conf. on Grouting and Deep Mixing. February 15-18, 2012. New Orleans, Louisiana, USA. Vol. 2. P. 1562-1568.
377. *Gillham R.W., O'Hannesen S.F.* Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron // Ground Water. 1994. Vol. 32. P. 958-967.
378. *Gillham R.W., O'Hannesen S.F.* Metal-catalyzed abiotic degradation of halogenated organic compounds / Modern Trends in Hydrogeology. IAH Conference, Hamilton: Ontario, Canada, 1992.
379. *Gillham, R. W., O'Hannesen, S. F., and Orth, W. S.* Metal enhanced abiotic degradation of halogenated aliphatics: Laboratory tests and field trials / Paper presented at Haz. Mat. Central Conference, Chicago, IL. March 1993.
380. *Glossop R.* The invention and development of injection processes. Part I // Geotechnique. 1960. Vol. X. P. 91-101.
381. *Glossop R.* The invention and development of injection processes. Part II // Geotechnique. 1961. Vol. XI. P. 255-279.
382. *Gogfrey W.L.* Method of reducing the release of mobile contaminants from granular solids / U.S.P. 3,723,338. March 27, 1975.
383. *Grebe J.J.* Treatment of Wells / U.S.P. 2,294,294. August 25, 1942.
384. *Grebe J.J., Stoesser S.M.* (Assigned to Dow Chemical Co.). Treatment of Deep Wells / U.S.P. 1,998,756, April 23, 1935.
385. Grouting Methods and Equipment / Dept. of the Army and the Air Force. TM 5-848-6. Washington. 1970. 87 P.
386. *Guttman A.* Consolidating Ground / G.Patent 484,275. May 3, 1938.
387. *Guyer J.P.* An Introduction to Soil Grouting. NY, Continuing Education and Development Inc. 2009. 30 p.
388. Handbook of Groundwater Remediation Using Permeable Reactive Barriers. Applications to Radionuclides, Trace Metals and Nutrients / Ed. by D.L.Naftz, S.J.Morrison, C.C.Fuller and J.A.Davis. San Diego CA: Academic Press. 2002. 544 P.

389. *Hankinson K.* Fiberglass Boatbuilding for Amateurs. Bellflower, California: Glen-L Marine Designs. 1982. 400 p.
390. *Hart S.P.* (Assigned to Texas Co.). Treatment of Oil Wells / U.S.P. 2,224,120 – December 3, 1940.
391. *Hayes M.H.B.* Influence of acid/base status of the formation and interactions of acids and bases in soil / Trans. 13<sup>th</sup> Congr. Int. Soc. Soil Sci. Hamburg. 13-20, August, 1986. Hamburg. 1987. Vol.5. P. 93-109.
392. *Heiser J.H., Milian L.W.* Laboratory evaluation of performance and durability of polymer grouts for subsurface hydraulic/diffusion barriers / BNL-61292 Informal Report, prepared for U.S. Department of Energy. Contract No.DE-AC02-76CH00016. 1994. 94 P.
393. *Hepburn C.* Polyurethane elastomers. London, New York: Elsevier Applied Science. 1992. 441 p.
394. *Hopkins R.P.* Acrylate Salts of Divalent Metals // Ind. Eng. Chem. American Chemical Society. 1955. Vol.47. N 11 (Nov.). P.2258-2265.
395. *Howard E.G.* Polymerization of vinyl monomers by oxyhalogen acid anion/hydrazinedisulfonate ion compositions / U.S.P. 2,729,624. January 3, 1956.
396. *Ingri N.* Equilibrium studies of polianions. IV. Silicate ions in NaCl medium // Acta.Chem.Scand. 1959. Vol.13. № 4. P. 758-774.
397. *Irons C., Stoesser S.M.* Method of Treating Earth and Rock Formations / U.S.P. 2,274,297. February 24, 1942.
398. *Ischy E., Glossop R.* An Introduction to Alluvial Grouting // Institute of Civil Engineers. Session 1961-1962. Proceedings. London. Vol.21. paper No. 6598. P. 449-474.
399. *Jambor J.L., Blowes D.W.* Theory and applications of mineralogy in environmental studies of sulfide-bearing mine waste / Short Course. Handbook on Ore and Environmental Mineralogy. Eds. by L.J.Cabri & D.J.Vaughan. Mineralogy Association of Canada. Nepean. 1998. Vol. 27. P. 367-401.
400. *Janin J.* Les produits chimiques de traitement et de consolidation des sols // Revue technique du bâtiment et des constructions industrielles. 1967. № 3. P. 81-85.
401. *Jefferis S.A.* Bentonite-Cement Slurry for Hydraulic Cut-offs / Proceedings of the 10<sup>th</sup> International Conference on Soil Mechanics and Foundation Engineering. Stockholm, June 15-19. Rotterdam: A.A.Balkema. 1981. Vol. 1. P. 435-440.
402. *Jefferis S.A.* Contaminant-grout interaction / ASCE Second Int. Conf. on Grouting, Soil Improvement and Geosynthetics. (eds. Borden, Holtz, Juran). 1992. Vol. 2. P. 1393-1402.
403. *Johnson M.M., Simfukwe M., Nowack G.P., Kubicek D.H.* Reduced leaching of arsenic and/or mercury from solid wastes / U.S.P. 5,360,632. November 1, 1994.
404. *Jones W.E., Denham M.E., Phifer M.A., Sappington F.C., Washburn F.A.* Permeable Reactive/GeoSiphon Treatment for Metals-Contaminated Groundwater / Handbook of

- Groundwater Remediation Using Permeable Reactive Barriers. Applications to Radionuclides, Trace Metals and Nutrients. Eds. by D.L.Naftz, S.J.Morrison, C.C.Fuller and J.A.Davis. San Diego CA: Academic Press. 2002. P. 106-133.
405. *Joosten H.* Method of Stabilization of Mountain Layers / G.R.Patent 441,622. March 9, 1927.
406. *Jorda R.M., Robichaux T.J., Gibbs S.G.* Method of Stabilizing Piles (to Shell Oil Co.) / U.S.Patent 3,324,665. June 13, 1967.
407. *Juste C. and Mench M.* Long-Term Application of Sewage Sludge and Its Effect on Metal Uptake by Crops / Biogeochemistry of Trace Metals. (Ed. By D.C. Adriano). California: Lewis publishers. 2000. P. 159-195.
408. *Karol R.H.* Chemical grouting and soil stabilization. New York-Basel: Marcel Dekker, Inc. 2003. 588 p.
409. *Karol R.H.* Grout Penetrability / ASCE Geotechnical Engineering Division. Issue in Dam Grouting. New York. April 30. 1985. P. 27-33.
410. *Karsted B.D.* Platinum complexes of unsaturated siloxanes and platinum containing organopolysiloxanes / Fr.Pat. 1548755. 1968. (C.A. 1969. Vol.71. N.19. 91641q).
411. *Karstedt B.D.* Platinum complexes of unsaturated siloxanes and platinum containing organopolysiloxanes / U.S. Patent 3775452, published November 27, 1973, assigned to General Electric.
412. *Katayama I., Kubota H., Mochizuki M. ea.* Method and composition, including particular additive for hydraulic cement, for fixing waste matter / U.S.P. 4,209,335. June 24, 1980.
413. *Kazemian S., Huat B.B.K.* Assessment and Comparison of Grouting and Injection Methods in Geotechnical Engineering // European Journal of Scientific Research. 2009. Vol.27. № 2. P. 234-247.
414. *Kennedy H.T.* Process of shutting off water or other extraneous fluid in oil wells / U.S.P. 2,146,480. February 7, 1939.
415. *Kennedy H.T.* Sealing porous formations / U.S.P. 2,270,006. January 13, 1942.
416. *Kerven G.L., Larsen P.L., Bell L.C., Edwards D.G.* Quantitative <sup>27</sup>Al NMR spectroscopic studies of Al (III) complexes with organic acid ligand and their comparison with GEOCHEM predicted values // Plant Soil. 1995. Vol. 171. P. 35-39.
417. *Koerner J.M.* Constraction and Geotechnical Methods in Foundation Engeeniring. NY: McGraw-Hill Book Company. 1984. 496 p.
418. *Kohler E.* Stabilitatsrelevante Mineralreaktionen in chemisch behandeltem bindigen Baugrund /Ingenieurgeol. Probl. Grenzber. Zwischen Locker and Festgestein. 1985. Berlin e.a. P. 681-691.
419. *Kronert W., Wetzol K.* Reactionen von erdakalihydroxiden mit tonmineralien (Teill III) // Ziegelindus Tie. 1972. v. 25. N. 12. P. 562-567.

420. *Lagerstrom G.* Equilibrium studies of polyanions. III. Silicate ions in NaClO<sub>4</sub> medium // Acta.Chem.Scand. 1959. Vol. 13. № 4. P. 722-736.
421. *LaGrega M.D., Buckingham P.L., Evans J.C.* Hazardous Waste Management. Boston: McGraw Inc. 2001. Chapter 16. P.982-1060 (1157 p.).
422. *Lerch W.B., Mathis C.H., Gaichell E.J.* Process for plugging formations / U.S.P. 2,345,611 – April 4, 1944.
423. *Lindsay W.L.* Chemical equilibria in soils. New York ect.: Wiley. 1976. 449 p.
424. *Literature review: Reactive Materials and attenuation processes for permeable reactive barriers.* //National Technical University of Athens. Department of Mining and metallurgical Engineering / Laboratory of Metallurgy. GR-157-80. Zografos. Athens. Greece. August 2000. 21 p.
425. *Littlejohn G.S.* Text material for Grouting / Course sponsored by South African Institution of Civil Engineers at the University of Witwatersrand, Johannesburg (July 4-6, 1983).
426. *Littlejohn S.* The Development of Practice in Permeation and Compensation Grouting: A Historical Rewier (1802-2002). Part 1: Permeation Grouting / Proc. ASCE Third Int. Conf. on Grouting and Grout Treatment. (eds. L.F.Johnsen, D.A.Bruce, M.J.Byle). 2003. GSP. № 120. Vol.1. P. 50-99.
427. *Lockerente S.H.R., Van de Voorde N.* Process for treatment of waste / U.S.P. 4,404,105. September 13, 1983.
428. *Loomis A.G., Teplitz A.J., Ambrose H.A.* Method of Treating Wells / U.S.P. 2,034,347 – March 17, 1936.
429. *Maness O.N.* Method of Cementing Wells / U.S.P. 2,219,325. October 29, 1940.
430. *Marcus T.A.* Soil stabilization by Synthetic Resins // Modern Plastics. 1955. Vol. 33. N. 3. Nov. P. 152.
431. *Marsman H.C.* <sup>29</sup>Si-Kernresonanzuntersuchungen an wabrigen silicatlosungen // Z.Naturforsch.Teil B. 1974. Vol. 29B. № 738. P. 495-502.
432. *Mathis C.H.* Product and Process for Plugging Formations / Assigned to Philips Petroleum Co. U.S.P. 2,252,271. August 12, 1941.
433. *McGregor R., Benner S., Ludwig R., Blowes D., Ptacek C.* Sulfate Reduction Permeable Reactive Barriers to Treat Acidity, Cadmium, Copper, Nickel, and Zinc: Two Case Studies / Handbook of Groundwater Remediation Using Permeable Reactive Barriers. Applications to Radionuclides, Trace Metals and Nutrients. (Eds. by D.L.Naftz, S.J.Morrison, C.C.Fuller and J.A.Davis). San Diego CA: Academic Press. 2002. P. 495-522.
434. *McKay J.* Method of Waterproofing Structures / U.S.P. 2,071,758. February 23, 1937.
435. *Miles T.K.* Process for Ground Fixation / U.S.P. 2,378,235. June 5, 1945.

436. *Mitra R.P., Kapoor B.S.* Acid character of montmorillonite: titration curves in water and some non-aqueous solvent // *Soil Science*. 1969. Vol. 108. P. 11-20.
437. *Moridis G.J., Persoff P., Apps J.A., Myer L., Pruess K.* A field test of permeation grouting in heterogeneous soils using a new generation of barrier liquids / Rep. LBL-37554. Supported by US Department of Energy. Contract No. DE-AC03-76SF00098. Berkeley, CA: Lawrence Berkeley Laboratory. 1996. 74 p.
438. *Moridis G.J., Yen P., Persoff P., Finsterle S., Williams P., Myer L., Pruess K.* A Design Study for a Medium-Scale Field Demonstration of the Viscous Barrier Technology / Rep. LBL-38916. UC-2000. Berkeley, CA: Lawrence Berkeley Laboratory. 1996. 90 p.
439. *Murray G.E.* Soil Stabilization by Chemical Means // *Proceedings of the Conference on Soil Stabilization*. Boston, June, 1952. Cambridge, Mass.: Massachusetts Institute of Technology. P.107-117.
440. *Naftz D.L., Fuller C.C., Davis J.A., Morrison S.J. et al.* Field demonstration of Three Permeable Reactive Barriers to Control Uranium Contamination in Groundwater, Fry Canyon, Utah / *Handbook of Groundwater Remediation Using Permeable Reactive Barriers. Applications to Radionuclides, Trace Metals and Nutrients*. (Eds. by D.L.Naftz, S.J.Morrison, C.C.Fuller and J.A.Davis). San Diego CA: Academic Press. 2002. P. 401-435.
441. *Naudts A.* Irreversible Changes in the Grouting Industry Caused by Polyurethane Grouting: An overview of 30 years of polyurethane grouting / *Grouting and Ground Treatment*". Conference (Eds. by L.F.Johnsen, D.A.Bruce, M.J.Byle). Proceeding of the Third International Conference. ASCE. GSP. 2003. № 120. Vol. 2. P. 1266-1281.
442. *Naudts A., Hooey S.* Hot bitumen Grouting: The antidote for catastrophic inflows / *Grouting and Ground Treatment*. (Eds. by L.F.Johnsen, D.A.Bruce, M.J.Byle). Proceeding of the Third International Conference. ASCE. GSP. 2003. № 120. Vol. 2. P.1293-1304.
443. *Nauman R.V. & Debya P.* Light-scattering investigations of carefully filtered sodium silicate solutions // *J.Phys.Chem.* 1951. Vol.55. № 1. P. 1-9.
444. *Nesbitt H.W., Jambor J.L.* Role of mafic minerals in neutralizing ARD, demonstrated using a chemical weathering methodology / *Short Course. Handbook on Ore and Environmental Mineralogy*. (Eds. by L.J.Cabri & D.J.Vaughan). Nepean: Mineralogy Association of Canada. 1998. Vol. 27. P. 403-421.
445. *Noll M.R., Bartlett C., Dochat T.M.* Un situ permeability reduction and chemical fixation using colloidal silica / *Proceeding of the 6<sup>th</sup> National Outdoor Action Conference*. National Ground Water Association. Las Vegas: NV. 1992. P. 443-457.
446. *Nonveiller E.* *Grouting Theory and Practice / Developments in Geotechnical Engineering*. Amsterdam: Elsevier Science Publ. 1989. № 57. 250 p.

447. *O'Day P.A.* Molecular Environment Geochemisrty // Review of Goephysics. 1999. Vol. 37. No.2. P. 249-274.
448. *Ordway F.* Condensation model producing crystalline or amorphous tetrahedral networks // Science. 1964. Vol. 143. P. 800-801.
449. *Overstreet R.* Fixation of radioactive contamination in soil / U.S.P. 3,277,607. October 11, 1966.
450. *Pearlman L.* Subsurface Containment and Monitoring Systems: Barriers and Beyond. National Network of Environmental Management Studies / Overview Report for U.S.EPA. Washington: DC. 1999. 61 p.
451. *Pearson F.H., McDonnell A.F.* Limestone barriers to neutralize acidic streams / Journal of Environment Engineering Division. EE 3. 1975. P. 425-441.
452. *Peeler P.* Chemical Composition and Process / G.R.P. 2,209,412. October 20, 1959.
453. *Perdue E.M.* Acid Functional Groupes of Humic Substances / Humic Substances in Soil, Sediment and Water. (G.R.Aiken et al., eds.). N.Y.: Wiley. 1985. P. 493-526.
454. Permeable Reactive Barrier. Sustainable Groundwater Remediation. (Eds. By R.Naidu and V.Birke). New York: Taylor and Francis Group. 2015. 308 p.
455. *Phillips D.H.* Permeable reactive barriers: A sustainable technology for cleaning contaminated groundwater in developing countries / Desalination. 2009. Vol. 248. P. 352–359.
456. *Posner A.M.* Titration Curves of Humic Acid / Proc. 8<sup>th</sup> Intern. Congr. Soil Sci. Bucharest. 1964. P. 161-174.
457. *Rensvold R.F.* Epoxy Resin Grouting Fluid and Method for Stabilizing Earth Formations / U.S.Patent. 3,416,604. December 17, 1968.
458. *Rich C.I.* Conductometric and Potentiometric Titration of Exchangeable Aluminum // Soil Sci. Soc. Amer. J. 1970. Vol. 34. № 1. P. 1-38.
459. *Roberson K., Filter H.E.* Process for waste encapsulation / U.S.P. 4,400,313. August 23, 1983.
460. *Robertson K., Cherry J.A.* In situ denitrification of septic-system nitrate using reactive porous media barriers. Field trials // Ground water. 1995. Vol. 33. № 1. P. 99-111.
461. *Roggendorf H., Boeschel D., Trempler J.* Structural evolution of sodium silicate solutions dried to amorphous solids // J. Non-Cryst. Solids. 2001. Vol. 293-295. P. 752-757.
462. *Sahai N., Sverjenskiy D.A.* Evaluation of internally consistent parameters for the triple-layer model by the systematic analysis of oxide surface titration data // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1997. Vol. 61. P. 2801-2826.
463. *Samarin E.N., Shykov V.G., Krivosheeva Z.A.* The influence of real kaolinite structure on kinetics of its inter-action with alkaline solutions at 25<sup>0</sup>C / Proceedings of the 7th Euroclay conference, Dresden, Germany, August 26-30, 1991. Ernst-Moritz-Arndt-Univ Germany: Greifswald. 1991. V. 3. P.915-920.

464. *Samarin E.N., Voronkevich S.D.* The experimental data on the parameters of ion exchange reactions based on the equilibrium model / *Engineering Geology*. (Eds. by P.G.Marinou, G.C.Koukis, G.C.Tsiambaos, G.C.Stournaras). Proceedings International Symposium on Engineering Geology and the Environment. IAEG. Greece, Athens, 1997, June, 23-27. Rotterdam: Balkema. 1997. P. 355-359.
465. *Sawhney B.L., Frink C.R.* Potentiometric Titration of Acid Montmorillonite / *SSS Am. Proc.* 1966. Vol. 30. № 2. P. 181-184.
466. *Schmidt, Gedenk.* Produit d'étanchement et de consolidation pour des terrains et maçonneries / *G.R.P. A 39-14/59*. May 26, 1959.
467. *Schutz F.* Nya metoder att oka stabilitet och tathet hos jord // *Svenska Vagforeningens Tidskrift*. 1947. No.3. P. 72-82.
468. *Schwertmann U., Jackson M.L.* Hydrogen-aluminum Clays: Third Buffer Range appearing in Potentiometric Tinratuin // *Science*. 1963. Vol. 139. P. 1052-1054.
469. *Schwertmann U., Jackson M.L.* Influence of Hydroxy Aluminum Ions on pH Titration Curves of Hydrogen-Aluminum Clays // *SSS Am. Proc.* 1964. Vol. 28. № 2. P. 179-183.
470. *Schwertmann U., Süsser P., Nätscher L.* Protonen puffersubstanzen in Böden // *Zeit. Pflanzenernaer. Badenk. B 150*. 1987. № 3. P. 174-178.
471. *Scott M.J., Metting, F. B., Fruchter, J. S., and Wildung, R. E.* Research investment pays off // *Soil Groundwater Cleanup*. 1998. October, 6-13.
472. *Sergeev V.I.* Methods for estimating the properties of soils as geochemical barriers for heavy metals // *ITC Journal*. 1994. № 1. P. 29-33.
473. *Shaw S.A., Hendry M.J.* Geochemical and mineralogical impacts of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> on clays between pH 5.0 and -3.0 // *Applied Geochemistry*. 2009. Vol. 24. № 3. P. 333-345.
474. *Skipp B.O., Renner L.* The Improvement of the Mechanical Properties of Sand / Conference for grout and drilling method in engineering practice. Penman Technical Edition. Symposium organized by the British National Society of the International Society of Soil Mechanics and Foundation Engineering, at the Institute of Civil Engineers. London: Butterworths. 1963. P. 29-35.
475. *Smith R.H., Polk Jr.A.C.* Use of Plastics in Consolidation Loose Sands in Wells // *Transaction of the American Institute of Mining Metallurgical Engineers. Petroleum Device and Technology*. 1947. Vol. 170. P. 243-248.
476. *Soil Chemistry. B. Physico-Chemical Models.* (Eds. by G.H.Bolt and G.M.Bruggenwert). Amsterdam-Oxford-New York: Elsevier. 1978. 479 p.
477. *Soil Chemistry. A. Basic Elements.* (Eds. by G.H.Bolt and G.M.Bruggenwert). Amsterdam-Oxford-New York: Elsevier. 1978. 281 p.

478. Soluble Silicates / SIDS Initial Assessment Report for SIAM 18. Paris. France 20-23 April, 2004. 311 p.
479. *Sommer H.J., Griffin R.L.* Asphalt Emulsions / U.S.P. 2,706,688. April 19, 1955.
480. *Speier J.L., Webster J.A., Barnes G.H.* The Addition of Silicon Hydrides to Olefinic Double Bonds. Part II. The Use of Group VIII Metal Catalysts // *J.Am.Chem.Soc.* 1957. Vol. 79. N. 4. P. 974-979.
481. *Spooner P.A., Hunt G.E., Hodge V.E., Wagner P.M.* Compatibility of grouts with hazardous wastes / U.S. Environmental Protection Agency. Report No. EPA-600/2-84-015. Cincinnati. 1984, 141 p.
482. *Sposito G.* The surface chemistry of natural particles. New York: Oxford University Press. 2004. 242 p.
483. *Sposito G.* The surface chemistry of soils. New York: Oxford University Press. 1984. 234 p.
484. *Sposito G.* The chemistry of soils. Oxford: University Press. 2008. 327 p.
485. *Sposito G.* The thermodynamics of soil solutions. Oxford: Clarendon Press. 1981. 223 p.
486. *Sposito G., Holtzclaw K.M.* Titration Studies on the Polynuclear, Polyacidic Nature of Fulvic Acid Extracted from Sewage Sludge - Soil Mixtures // *Soil Science Society of America Journal.* 1977. Vol. 41. № 2. P. 330-336.
487. *Sullivan F.D.* Grouting Means and Process / U.S.P. 2,320,954. June 1, 1943.
488. *Svensson I.L., Sjoberg S., Ohman L.-O.* 1 Polysilicate equilibria in concentrated sodium silicate solutions // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1986. Vol. 82. № 12. P. 3635-3646.
489. *Sverjenskiy D.A., Sahai N.* Theoretical prediction of single-site surface-protonation equilibrium constants for oxides and silicates in water // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 1996. Vol. 60. P. 3773-3797.
490. *Tallard G.R., Caron C.* Chemical Grouts for Soils. Volume 1. Available Materials / Report No. FHWA-RD-77-5. 1977. 233 p.
491. *Taylor P.* Development and operation of a passive-flow treatment system for Sr-90 contaminated ground water. Permeable Reactive Barriers / Action team presentation materials. US Environmental Protection Agency. Remediation Technology Development Forum Conference at Oak Ridge. Tennessee. November 17-19, 1998, P. 167-172.
492. Technologies for in-situ immobilization and isolation of radioactive wastes at disposal and contaminated sites. (Eds. by A.F.Tsarenko and V.M.Efremenkov). IAEA-TECDOC-972. Vienna. 1997. 57 p.
493. *Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M.* Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals // *Analytical Chemistry.* 1979. Vol. 51. No. 7. P. 844-851.
494. *Thomas G.W., Hargrove W.L.* The Geochemistry of Soil Acidity // *Soil Acidity and Liming.* Agronomy Monograph. USA, Madison. 1984. № 12. P. 3-55.

495. *Tiller K.G., Gerth J., Brummer G.* The sorption of Cd, Zn and Ni by soil clay fractions: procedures for partition of bound forms and their interpretation // *Geoderma*. 1984. Vol. 34. No. 1. P. 1-16.
496. *Truesdell A.H., Christ C.L.* Cation exchange in clays interpreted by regular solution theory // *American Journal of Science*. 1968. Vol. 266. № 5. P. 402-412.
497. *Ulrich B.* A concept of forest ecosystem stability and of acid deposition as driving force for destabilization / Effect of air pollutants in forest ecosystem. (Eds. by U.Ulrich and J.Pankrath). Netherlands: D. Reidel Dorclrecht. 1988. P. 1-29.
498. *Ulrich B.* Natural and anthropogenic components of soil acidification // *Z.Pflanzenernaehr.Bodenk.* 1986. Vol. 149. P. 702-171.
499. *Ulrich B.* Soil acidity and its relation to acid deposition / Effect of accumulation of air pollutants in forest ecosystems. (Ed. by B.Ulrich and J.Dankrath). Proceedings of Workshop. Göttingen, FRG, May 16-19, 1983. D. Reidel Publishing Co. Dodrecht. P. 127-146.
500. *Van Breemen N., Wielemaker W.G.* Buffer intensities and equilibrium pH of minerals and soils // *Journal of Soil Science Society of America*. 1974. Vol. 38. № 1. P. 55-60.
501. *Van der Stoel A.E.C.* Grouting for Pile Foundation Improvement. Amsterdam: DUP Science. 2001. 217 p.
502. *Van Hulst J.* Process for Solidifying Earth / U.S.P. 2,075,244. March 30, 1937.
503. *Van Hulst J.* Process for Solidifying Earth / U.S.P. 2,201,459. May 21, 1940.
504. *Van Hulst J.* Process of Fixing and Impermeabilizing Soil Masses / U.S.P. 2,190,003. February 13, 1940.
505. *Van Hulst J., Van Leeuwen G.H.* Process for Solidifying Soils / U.S.P. 2,158,025. May 9, 1939.
506. *Van Leeuwen G.H.* Process of Impermeabilizing, Tightening or Consolidating Ground and Other Earthy and Stony Masses and Structures / U.S.P. 2,198,120. April 23, 1940.
507. *Van Leir J.A.* The stability of quartz. Drukkerji en Uitgeversmij v/h Kermink en Zoon n.v. Dom Plein. Utrecht. Netherland. 1965. 53 p.
508. *Vermeul V.R., Willams M.D., Szecsody J.E., Fruchter J.S., Cole C.R., Fmonette J.E.* Creation of a Subsurface Permeable Reactive Barrier Using in Situ Redox Manipulation / *Handbook of Groundwater Remediation Using Permeable Reactive Barriers. Applications to Radionuclides, Trace Metals and Nutrients.* (Ed. by D.L.Naftz, S.J.Morrison, C.C.Fuller and J.A.Davis). San Diego CA: Academic Press. 2002. P. 163-195.
509. *Vinson T.S., Mitchell J.K.* Polyurethane formed plastics in soil grouting // *Journal of the Soil Mechanics and Foundation Division, ASCE*. 1972. Vol. 98. № SM6. P. 579-601.
510. *Violante P., Violante A.* Characterization of H-bentonite and interpretation of the third buffer range appearing on pH titration curves // *Agrochemica*. 1980. Vol. XXIV. № 1. P. 47-58.

511. *Vonder Ahe K.L., Zweifel H.C.* (Assigned to Richfield Oil). Production of Petroleum / U.S.P. 2,338,217 – January 4, 1944.
512. *Voronkevich S.D., Samarin E.N.* Modeling the alkaline hydrolysis of mineral phases in silty deposits / Engineering Geology. (Ed. by P.G.Marinos, G.C. Koukis, G.C.Tsiambaos, G.C.Stournaras). Proc. Int. Symp. on Engineering Geology and the Environment. IAEG. Greece. Athens. 1997, June, 23-27. Rotterdam: Balkema. 1997. P. 431-435.
513. *Wagner G.R.* (Assigned to Phillips Petroleum Co.). Process for Plugging Wells / U.S.P. 2,439,833 – April 20, 1948.
514. *Wakemen C.H., Stover H.E., Blye E.N.* Glue: for concrete Repair // Materials Research and Standards. Philadelphia. PA. 1962. Vol.2. No. 2. P. 93-97.
515. *Wang Z., Chen L., Li Z. ea.* Preparation and application of new epoxy resin chemical grouting material. / Proceeding of the 35<sup>th</sup> IAHR Congress. Chengdu, China, 8-13 September, 2013. Beijing: Tsinghua University Press. 2013.
516. *Warner J.* Practical Handbook of Grouting. Soil, rock and structures. New Jersey: John Wiley & Sons Inc. 2004. 700 p.
517. *Warner J.* Strength Properties of Chemically Solidified Soils // Journal of the Soil Mechanics and Foundation Division. Proceeding. ASCE. 1972. Vol. 98. No. SM 11. P. 1163-1185.
518. *Watson C.E.* Process for Sealing Soil / U.S.P. 3,108,441. October 29, 1963.
519. *Weaver C.E., Pollard L.D.* The chemistry of clay minerals. Amsterdam: Elsevier. 1973. 213 p.
520. *Weaver K.D., Bruce D.A.* Dam Foundation Grouting. ASCE Press. 2007. 473 p.
521. *Whang J.M.* Chemical based barrier materials / Assessment of Barrier Containment Technologies. (R.R.Rumer and J.K.Mitchell ads.). National Technical Information Service. Springfield, VA. 1995. p. 211-246.
522. *Wintercorn H.F., Pamukcu S.* Soil Stabilization and Grouting / Foundation Engineering Handbook. (Ed. by H.-Y.Fang). New York: Van Nostrand Reinhold. 1991. P. 317-378.
523. *Young B.M.* Method of Consolidating Incompetent Sands and Composition Therefor / U.S.Patent, 3,199,590. August 10, 1965.
524. *Zhang H., Bloom P.R.* Dissolution Kinetics of Hornblende in Organic Acid Solutions // Journal of Soil Science Society of America. 1999. Vol. 63. № 4. P. 815-822.