

УДК 624.131.43

Т.Г. Макеева¹, Л.В. Гончарова², В.А. Трофимов³, Ю.М. Егоров⁴

ОЦЕНКА ПОГРЕШНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛОТНОСТИ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ ДИСПЕРСНЫХ ГРУНТОВ РАЗНЫМИ МЕТОДАМИ

Проведена оценка точности и достоверности определения плотности твердой фазы дисперсных грунтов по стандартному методу (ГОСТ 5180-84) и по экспресс-методике В.Я. Калачева. Установлены причины расхождения в ее определении для глинистых грунтов между двумя различными методами при одинаковой и разной подготовке к анализу. Разработана обоснованная расчетная методика определения плотности связанной воды в глинистых грунтах, которая отвечает природе сложного физического явления. Предложены значения поправок на величину плотности связанной воды для глинистых полиминеральных грунтов с различной дисперсностью.

Ключевые слова: дисперсные грунты, плотность твердой фазы (ПТФ), оценка точности метода, достоверность, плотность связанной воды, методика определения плотности связанной воды, поправки на плотность связанной воды.

The estimation of the determination accuracy and reliability of the solid phase density for dispersed soils by the standard method (All-Union State Standard 5180-84) and by V.Y. Kalachev express-procedure is carried out. The reasons of divergence in the determination of DSF for the clay soils between two different methods, namely, standard method (All-Union State Standard 5180-84) and V.Y. Kalachev express-procedure, with the identical and different preparation for the analysis are established. The calculated procedure for the determination of adsorbed water density by the clay soil, which agrees with a nature of complex physical phenomenon, is developed. The values of correction amendments for the value of adsorbed water density in clay polymineral soils of different dispersion are proposed.

Key words: dispersed soils, density of solid phase (DSF), estimation of the method accuracy, reliability, density of the adsorbed water, procedure of the determination of adsorbed water density, correction amendments of adsorbed water density.

Введение. Плотность твердой фазы (ПТФ) дисперсных грунтов⁵, как и плотность связанной воды, — необходимая расчетная характеристика. Общеизвестный в настоящее время метод определения плотности твердой фазы дисперсных грунтов (ГОСТ 5180-84) вызывает различные, в том числе и обоснованные замечания, что связано с недостоверностью получаемой информации для глинистых дисперсных грунтов как при определении ПТФ грунтов с высушиванием при 105 °С [Васильев, 1949; Зиангиров, 1964; Калачев и др., 1997; Шлыков, Трапезников, 2002; Столяров, 2007; Дмитриев, Ярг, 2008; Макеева и др., 2006], так и без высушивания с поправкой на гигроскопическую влажность [Шлыков, Трапезников, 2002; Макеева и др., 2006]⁶. Многие авторы [Васильев,

1949; Зиангиров, 1964⁷; Калачев и др., 1997; Шлыков, Трапезников, 2002; Столяров, 2007; Дмитриев, Ярг, 2008; Kulyarin, 2009] сходятся во мнении, что это обусловлено изменением плотности связанной воды⁸. При этом предлагаются различные подходы для решения этой проблемы: новые методики [Ревелис, 1962; Еременко, Серебряков, 1987; Калачев и др., 1997, Довбня, Кудяков, 2002], поправки в (ГОСТ 5180-84) [Шлыков, Трапезников, 2002], выполнение анализов в различных лабораториях для уменьшения статистической ошибки [Дмитриев, Ярг, 2008], пересмотр стандарта (ГОСТ 5180-84) [Калачев и др., 1997].

Для решения этой сложной проблемы необходимо решить ряд задач: провести оценку точности и достоверности определения плотности твердой фазы

¹ Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, геологический факультет, лаборатория исследования влияния геологических факторов на физико-химическое закрепление грунтов, ст. науч. с., e-mail: makeeva@geol.msu.ru

² Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, геологический факультет, лаборатория исследования влияния геологических факторов на физико-химическое закрепление грунтов, ст. науч. с., e-mail: lv_goncharova@mail.ru

³ Институт проблем комплексного освоения недр РАН, глав. науч. с., e-mail: asas_2001@mail.ru

⁴ ООО «Салют», вед. науч. с., e-mail: egor2707@mail.ru

⁵ Общеизвестным в грунтоведении считается термин «плотность твердых частиц», дисперсные грунты являются трехфазной системой, в работе использован термин «плотность твердой фазы грунтов».

⁶ Рассматриваем только определения ПТФ грунтов с керосином (как наиболее обоснованные).

⁷ Расчеты по оценке точности определения плотности твердой фазы глинистых грунтов выполнены в предположении, что плотность связанной воды составляет 1,2–1,4 г/см³ и является постоянной величиной.

⁸ На самом деле согласно методике определяется плотность твердой фазы и количество связанной воды при соотношении Т:Ж=1:10 при точности взвешивания 0,001 г, а при соотношении Т:Ж=2:10 при точности взвешивания 0,0001 г определяется плотность связанной воды, соответствующая величине слоевого заряда поверхности, и плотность твердой фазы грунта в дисперсных системах с фазовым переходом связанной воды I рода [Макеева и др., 2007, 2008].

дисперсных грунтов разными методами; установить причины расхождения в определении плотности твердой фазы глинистых грунтов с разными минеральным составом и дисперсностью различными методами при одинаковой и разной подготовке к анализу; разработать обоснованную расчетную методику определения плотности связанной воды; предложить достоверные поправки на плотность связанной воды глинистых полиминеральных грунтов с разной дисперсностью; установить область применимости и условия сходимости существующих методов.

Теоретический анализ. Снижение достоверности информации, получаемой стандартным методом, по мнению В.Я. Калачева [Калачев и др., 1997], может быть обусловлено влиянием ряда причин, не учтенных в этом методе. Одно из самых существенных замечаний — отсутствие учета объема гигроскопической влаги в расчетной формуле стандартного метода при определении плотности твердой фазы глинистого грунта. В.Я. Калачевым разработана новая методика, согласно которой в расчетную формулу введена поправка на плотность связанной воды грунтов, и сконструирован прибор ЭЛА-2 для определения плотности твердой фазы горных пород. Для менее дисперсных грунтов (пески, скальные породы) экспериментально установлено полное совпадение результатов определения плотности твердой фазы по разработанному экспресс-методу и по стандартной методике [Калачев и др., 1997]. При этом для более дисперсных грунтов (суглинки и глины различного минерального состава, торф) полученные значения превышают значения ПТФ грунтов по стандартной методике на 0,05–0,5 г/см³, причем наибольшие расхождения установлены для монтмориллонитовых глин и торфа. Такое значительное превышение, по мнению авторов работы [Калачев и др., 1997], обусловлено тем, что за счет введения поправки на плотность связанной воды определяется именно плотность твердой фазы грунтов. По нашему мнению, факт превышения значений ПТФ для более глинистых грунтов можно считать лучше обоснованным в пределах области применимости метода, т.е. для дисперсных систем с фазовым переходом связанной воды I рода, а для воды в переходном состоянии II рода — лучше, чем полученные значения.

Во-первых, для дисперсных систем с фазовым переходом связанной воды I рода, близкого ко II роду, вывод В.Я. Калачева некорректен. В таких системах невозможно извлечь достоверные значения ПТФ грунтов как по стандартному методу с предварительным высушиванием при 105 °С, так и по методике В.Я. Калачева даже при условии достоверной поправки на плотность связанной воды, что обусловлено невозможностью достичь термодинами-

ческого равновесия в точке Кюри или трикритической точке, которая описывается с помощью теории Ландау–Гинсбурга [Блинов и др., 2000].

Термодинамического равновесия можно достичь только при температуре структурной неустойчивости, которая выше температуры проведения эксперимента. Тогда равновесное состояние устанавливается для плотности твердой фазы грунта таких систем, а достоверные значения ПТФ грунтов значительно выше, чем значения ПТФ грунтов, полученные этими методами [Макеева, 2009а, б; Makeeva, 2009]⁹.

Во-вторых, рекомендуемые поправки на плотность связанной воды базировались на исследованиях, проведенных П.П. Олодовским [Олодовский, 1989]. Вопрос о достоверности поправок на плотность связанной воды дисперсных грунтов различного состава и свойств до настоящего времени открыт.

Данные о величине плотности связанной воды получены в основном на мономинералах, и сведения эти даже на одинаковых минеральных поверхностях достаточно противоречивы, а для глинистых полиминеральных грунтов с различным составом и свойствами такие данные отсутствуют [Макеева и др., 2007]. Определение плотности связанной воды в дисперсных системах прямыми методами вызывает значительные сложности, обусловленные методическими и теоретическими аспектами. Один из путей устранения этих противоречий заключается в разработке обоснованной методики определения плотности связанной воды. При этом необходимым условием является установление природы и закономерностей изменения плотности связанной воды в глинистых грунтах в различных интервалах связанной воды и температуры, в создании основ теории процесса гидратации гетерогенной поверхности дисперсных систем в различных областях связанной воды с полярным упорядочением слоев, а также в изучении различных механизмов фазовых переходов связанной воды дисперсных грунтов для установления области применимости метода.

При несомненных достоинствах метода В.Я. Калачева область и применение этого метода до настоящего времени существенно ограничены. Отсутствие данных по оценке абсолютных и относительных ошибок при определении ПТФ этим методом, а также достоверных данных о величине поправки на плотность связанной воды дисперсных грунтов с различным составом и свойствами, отсутствие данных об области применимости метода сдерживают широкое использование этого метода в грунтоведении. Эти обстоятельства ограничивают область его применения грубодисперсными грунтами.

По стандартному методу при определении ПТФ одних и тех же глинистых грунтов при различных спо-

⁹ В статье рассматриваются поправки в ГОСТ 5180-84. Поправки касаются условий предварительной подготовки грунта к анализу, условий проведения эксперимента: точности взвешивания грунтов и соотношения твердой и жидкой фазы, а также две поправки о граничных условиях метода. Предлагается также ввести в ГОСТ 5180-84 новый физический метод определения плотности твердой фазы дисперсных грунтов — экспресс-метод В.Я. Калачева.

собах подготовки грунта к анализу (с высушиванием до 105 °С и без высушивания с поправкой на гигроскопическую влажность) получаются отличающиеся значения ПТФ грунтов [Шлыков, Трапезников, 2002]. Наибольшие расхождения установлены для высокодисперсных глинистых разностей — средних и тяжелых суглинков и особенно для глин, причем значения ПТФ глинистых грунтов, определенные с поправкой на гигроскопическую влажность, превышают таковые с высушиванием при 105 °С [Шлыков, Трапезников, 2002]. По нашим данным, по стандартному методу (с высушиванием при 105 °С) и по методу В.Я. Калачева (без высушивания с поправкой на плотность связанной воды) для одних и тех же глинистых грунтов также установлены наибольшие расхождения, причем тоже для более дисперсных разностей. Однако значения ПТФ глинистых грунтов, полученные по методу В.Я. Калачева, определенные с поправкой на плотность связанной воды, постоянной и равной¹⁰ 1,05 г/см³, меньше значений ПТФ грунтов, определенных по стандартному методу [Макеева и др., 2006]. Такие расхождения обусловлены достоверностью поправки на плотность связанной воды в глинистых грунтах различной дисперсности.

Вывод В.Г. Шлыкова [Шлыков, Трапезников, 2002] о недостоверности данных, определенных по стандартному методу с поправкой на гигроскопическую влажность, можно считать более обоснованным, чем предложенные поправки. При определении ПТФ грунтов в воздушно-сухом состоянии с поправкой на гигроскопическую влажность по стандартному методу для дисперсных грунтов с фазовым переходом связанной воды I рода, т.е. в пределах области применимости метода, извлекаются недостоверные данные из-за отсутствия достоверных поправок на плотность связанной воды, а также из-за невозможности установить точку Кюри за счет неоднородности распределения различных форм связанной воды в поровом пространстве и повысить достоверность при таких условиях подготовки проб.

Анализ литературных данных и экспериментальные результаты определения плотности твердой фазы различными методами при различных способах подготовки к анализу глинистых грунтов различной дисперсности позволили сделать вывод, что различия в определении плотности твердой фазы глинистых грунтов с различными минеральным составом и дисперсностью разными методами и при разных способах подготовках к анализу обусловлены рядом причин: различным количеством связанной воды в глинистых

грунтах с разной дисперсностью, отсутствием достоверных поправок на плотность связанной воды, разным механизмом фазовых переходов связанной воды, условиями предварительной подготовки грунта к анализу, условиями проведения эксперимента и точностью взвешивания при стандартном методе, отсутствием граничных условий и области применения существующих методов определения ПТФ грунтов¹¹.

Различия при определении ПТФ более глинистых грунтов с разной дисперсностью при одинаковой подготовке к анализу (с высушиванием) при стандартном методе (при Т:Ж = 1:10 и точности взвешивания 0,001 г) для дисперсных систем с фазовым переходом связанной воды I рода обусловлены: разным количеством связанной воды, оставшейся после дегидратации, и недостаточной точностью взвешивания грунта. Повышение точности определения грунта с 0,001 до 0,0001 г при Т:Ж = 1:10 будет способствовать улучшению достоверности определения плотности твердой фазы грунтов. Для дисперсных систем с фазовым переходом связанной воды I рода, подобным II, невозможно получить достоверные значения ПТФ грунтов, поскольку данные, извлеченные существующими способами, находятся вне границ применимости этих методов. Достоверные значения ПТФ грунтов таких дисперсных систем можно получить только при температуре структурной неустойчивости¹².

При подготовке грунта без высушивания с поправкой на гигроскопическую влажность по стандартному методу невозможно определить достоверные значения ПТФ грунтов. При определении ПТФ грунтов по стандартному методу с высушиванием при 105 °С для дисперсных систем в пределах области применимости при соотношении твердой и жидкой фазы Т:Ж = 2:10 и точности взвешивания 0,0001 г определяется плотность твердой фазы глинистого грунта и плотность связанной воды монослойной адсорбции в пределах области применимости метода ($\epsilon = \pm 0,001$ г/см³, $\delta = 0,04\%$) [Макеева и др., 2007]. При подготовке грунта без высушивания с поправкой на гигроскопическую влажность и при условии введения достоверной поправки на плотность связанной воды по методу В.Я. Калачева в пределах области применимости метода определяется плотностью твердой фазы дисперсных грунтов в пределах погрешности метода ($\epsilon = \pm 1,01 \div 0,03$ г/см³, $\sigma = 0,38 \div 1,1\%$) [Макеева и др., 2006, 2007]. При этом значения ПТФ грунтов, полученные по методу В.Я. Калачева, с достоверной поправкой на плотность связанной воды превышают

¹⁰ Расчеты сделаны в предположении, что плотность связанной воды равна 1,05 г/см³ [Олодовский, 1989] и является постоянной величиной согласно работе [Трофимов, Королев, 2008]. На самом деле расчеты должны быть проведены по расчетным данным о плотности связанной воды, которая не является постоянной величиной, определяется дисперсностью, минеральным составом, видом и содержанием катионов и формами их нахождения в грунтах, содержанием карбонатов и органического вещества [Макеева и др., 2007, 2008]. Рекомендуемые поправки на величину плотности связанной воды глинистых грунтов составляют: для тяжелых глин — 0,63 г/см³, для суглинков тяжелых — 0,75 г/см³, для суглинков легких — 1,11 г/см³.

¹¹ Подробнее этот вопрос освещен в статье [Макеева, 2009].

¹² Однако при температуре структурной неустойчивости грунтов наблюдаются полиморфные изменения их состава. Для таких дисперсных систем вопрос получения достоверных значений ПТФ грунтов остается открытым.

значения ПТФ грунтов по стандартному методу с высушиванием при 105 °С при равной точности взвешивания (0,01 г). Превышение обусловлено тем, что по методу В.Я. Калачева извлекается только твердая фаза грунтов, соответствующая их плотности, а по стандартному методу извлекаются твердая и жидкая фазы. Увеличение точности взвешивания до 0,0001 г по стандартному методу при неизменной точности метода В.Я. Калачева (0,01 г) и введение достоверной поправки на плотность связанной воды в пределах области применимости методов нивелируют эти расхождения, сводя их к минимуму.

Оценка точности и установление области применимости метода В.Я. Калачева, а также введение достоверных поправок на плотность связанной воды в расчетную формулу позволят получать достоверные данные о плотности твердой фазы более дисперсных грунтов (глины, суглинки) по методу В.Я. Калачева с достаточной степенью точности и сходимостью, подобной сходимости для менее дисперсных грунтов (пески, скальные породы), в пределах погрешности метода, равной $\pm 0,01 \pm 0,02$ г/см³.

Методика и объект исследований. Методика исследований включает экспериментальные и расчетные работы. Эксперименты состояли из серии опытов: 1) изучение состава и свойств глинистых природных грунтов; 2) моделирование глинистых техногенных грунтов; 3) определение плотности твердой фазы глинистых природных и техногенных грунтов по стандартной методике (ГОСТ 5180-84) с обезвоживанием [Методы..., 1984]; 4) определение плотности твердой фазы глинистых природных и техногенных грунтов по экспериментальной методике В.Я. Калачева. Расчеты состояли в оценке точности определения ПТФ дисперсных грунтов по стандартной и экспериментальной (В.Я. Калачева) методикам.

В качестве объектов исследования выбраны глинистые грунты с различными составом и свойствами, представленные по классификации Н.А. Качинского глиной легкой aQ_{III} , суглинком тяжелым dQ_{III} , суглинком легким edQ_{III} :

1) глина легкая (aQ_{III} , г. Уфа), песчаная фракция составляет 13,39%, пылевая фракция — 57,46%, глинистая фракция — 29,45%; $W_q = 3\%$, $W_L = 39\%$, $W_p = 22\%$, $pH = 7,53$; $E_k = 17,2$ мг-экв/100 г, $S_0 = 98,3$ см²/г; CaCO₃ 4,1%; CaSO₄ 0,03%, растворимые соли 0,1%, органическое вещество 0,52%, Fe₂O₃ 7,12%, FeO 0,47%;

2) суглинок тяжелый (dQ_{III} , г. Звенигород), песчаная фракция составляет 6,26%, пылевая фракция — 61,08%, глинистая фракция — 32,66%; $W_q = 4\%$, $W_L = 36\%$, $W_p = 24\%$, $E_k = 14,6$ мг-экв/100 г, $S_0 = 83,5$ см²/г; CaCO₃, CaSO₄, растворимых солей и органического вещества нет.

3) суглинок легкий (edQ_{III} , г. Нижний Новгород) песчаная фракция составляет 8,42%, пылевая фракция — 85,55%, глинистая фракция — 6,03%; $W_q = 2\%$, $W_L = 22\%$, $W_p = 16\%$, $pH = 6,42$, $E_k = 13,9$ мг-экв/100 г;

$S_0 = 79,5$ см²/г; CaCO₃ 1,13%, CaSO₄ нет, растворимые соли 0,06%, органическое вещество 0,04%, Fe₂O₃ 5,43%, FeO 0,44%.

Для моделирования техногенных дисперсных грунтов изучаемые глинистые грунты насыщали растворами сульфатных солей меди, цинка и марганца при трех значениях концентрации (C_1 , C_2 и C_3) при соотношении твердой и жидкой фазы Т:Ж = 1:100 в статических условиях. Значения концентрации растворов составили: для меди $C_1 = 0,0521$, $C_2 = 0,2076$, $C_3 = 1,468$ г/л; для цинка $C_1 = 0,0174$, $C_2 = 0,1932$, $C_3 = 0,9732$ г/л; для марганца — $C_1 = 0,0075$, $C_2 = 0,0921$, $C_3 = 0,5035$ г/л. Для каждого исследованного грунта построена изотерма сорбции $q = f(C)$. При этом форму полученных кривых с достаточной степенью точности можно описать уравнением Ленгмюра.

Определение плотности твердой фазы и оценка точности определения глинистых природных и техногенных грунтов проведены различными методами: по ГОСТ 5180-84 с обезвоживанием при $T = 105$ °С при насыщении керосином, по экспериментальной методике В.Я. Калачева, «расчетным» методом для значений концентрации раствора C_2 и C_3 для меди, цинка и марганца. Расчетный метод состоял в суммировании значений плотности ПТФ грунтов, полученных по ГОСТ 5180-84 с обезвоживанием при $T = 105$ °С при насыщении керосином и точности взвешивания 0,0001 г, и рассчитанных значений по приращению поглощения тяжелых металлов (медь, цинк и марганец) по изотерме сорбции на 1 см³ грунта. Определение ПТФ пикнометрическим методом проведено с трехкратной повторностью, а для глинистых техногенных грунтов контролировалось «расчетным» методом.

Результаты и их обсуждение. Проведена оценка абсолютных и относительных ошибок определения ПТФ глинистых грунтов по стандартному методу ГОСТ 5180-84 [Макеева и др., 2006]. Формула определения плотности твердой фазы имеет вид

$$\rho = \frac{q}{q + q_1 - q_2} \rho_k, \quad (1)$$

где ρ — плотность твердой фазы грунта, г/см³; q — вес высушенного грунта, г; q_1 — вес пикнометра с керосином, г; q_2 — вес пикнометра с керосином и грунтом, г; ρ_k — плотность керосина, г/см³. Для определения абсолютной ошибки необходимо продифференцировать формулу (1). После преобразований формула имеет вид

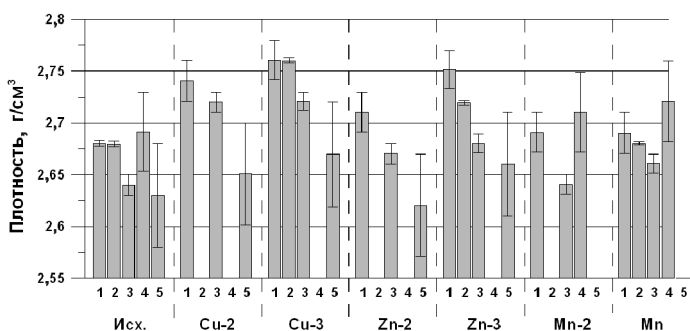
$$\begin{aligned} \varepsilon_\rho = & \frac{q \Delta \rho_k}{(q + q_1 - q_2)} + \frac{q \rho_k}{(q + q_1 - q_2)^2} (\Delta q_1 + \Delta q_2) + \\ & + \frac{\rho_k (q_1 - q_2)}{(q + q_1 - q_2)^2} \Delta q, \end{aligned} \quad (2)$$

где Δq , Δq_1 , Δq_2 — ошибки измерения веса, $\Delta \rho_k$ — ошибка измерения плотности керосина.

Если величина плотности керосина точная, то формула (2) примет вид

$$\varepsilon_p = \frac{q\rho_k}{(q+q_1-q_2)^2}(\Delta q_1 + \Delta q_2) + \rho_k \frac{(q_1 - q_2)}{(q+q_1-q_2)^2} \Delta q. \quad (3)$$

Для оценки абсолютных и относительных ошибок определения плотности твердой фазы этим методом проведена серия расчетов для навесок грунта с разным весом (10 и 40 г), при точном и неточном значении величины плотности керосина, а также при различных значениях точности измерения грунта и керосина (от 0,01 до 0,001 г), причем при всех расчетах полагали, что объем керосина — величина точная. Полученные значения ПТФ грунтов для различных соотношений твердой и жидкой фаз (Т: Ж = 1:10, 2:10 и 4:10) при разных значениях точности измерения навесок грунта и керосина (в пределах 0,01–0,0001 г) приведены на рисунке.



Значения плотности твердой фазы глинистых природных и техногенных грунтов, определенные различными методами с оценкой погрешностей: глина легкая а_{QII}; 1 — экспериментальные значения ПТФ грунтов (ГОСТ 5180-84) при соотношении Т:Ж = 2:10 для исходных природных грунтов с $\varepsilon = \pm 0,001$ г/см³, $\delta = 0,04\%$ и экспериментально-расчетные значения ПТФ для техногенных грунтов с учетом приращения поглощения тяжелых металлов по изотерме сорбции при значениях концентрации C₂ и C₃, $\varepsilon = \pm 0,02$ г/см³, $\delta = 0,74\%$; 2 — экспериментальные значения ПТФ грунтов (ГОСТ 5180-84) при соотношении Т:Ж = 2:10, для исходных природных грунтов и техногенных грунтов $\varepsilon = \pm 0,001$ г/см³, $\delta = 0,04\%$; 3 — экспериментальные значения ПТФ грунтов по методу В.Я. Калачева, $\varepsilon = \pm 0,01$ г/см³, $\delta = 0,38\%$; 4 — экспериментальные значения ПТФ грунтов (ГОСТ 5180-84) при соотношении Т:Ж = 4:10, $\varepsilon = \pm 0,04$ г/см³, $\delta = 1,5\%$; 5 — экспериментальные значения ПТФ грунтов (ГОСТ 5180-84) при соотношении Т:Ж = 1:10, $\varepsilon = \pm 0,05$ г/см³, $\delta = 1,9\%$ (точность взвешивания для 1 и 2 составляет 0,0001 г, а для 3, 4, 5 — 0,01 г).

Основную ошибку в точность определения ПТФ дисперсных грунтов вносит точность определения плотности керосина. При этом увеличение точности взвешивания грунта и точности определения плотности керосина нивелирует эти изменения, сводя их к минимуму. Изменение соотношения Т: Ж до 4:10 при насыщении керосином приводит к увеличению точности определения в 1,3 раза, а при определении ПТФ грунтов с водой — точность возрастает в 3 раза (табл. 1).

Проведена оценка абсолютных и относительных ошибок определения ПТФ глинистых грунтов по экспериментальной методике В.Я. Калачева [Макеева и др., 2006].

Таблица 1

Оценка абсолютных и относительных ошибок при определении плотности твердой фазы дисперсных грунтов при насыщении керосином и водой по стандартной методике (ГОСТ 5180-84) при различных соотношениях твердой и жидкой фаз

Навеска грунта, г	Точность плотности керосина Δρ _к , г/см ³	Величина абсолютной ошибки ε, г/см ³	Величина относительной ошибки δ, %	Величина точности взвешивания грунта Δq, г
10	Точная, Δρ _к =0	0,017	0,6	0,01
40	Точная, Δρ _к =0	0,006	0,2	0,01
10	0,01	0,050	1,9	0,01
40	0,01	0,04	1,5	0,01
10	0,01	0,0346	1,3	0,001
40	0,01	0,0342	1,3	0,001
10	0,001	0,02	0,7	0,01
40	0,001	0,01	0,4	0,01
10	0,001	0,005	0,19	0,001
40	0,001	0,004	0,15	0,001
10	0,0001	0,0005	0,019	0,0001
40	0,0001	0,0004	0,015	0,0001

Расчеты выполнены по формуле [Калачев и др., 1997]

$$\rho_s = \frac{G - g}{1 + W_g} \cdot \frac{1}{V_1 \frac{P_1}{P_t} + \left(\frac{V_1 P_1 - V_2 P_2}{P_1} \cdot \frac{P_t - P_1}{P_1 - P_2} \right) - \frac{(G - g)W_g}{(1 + W_g)\rho_{св}}}, \quad (4)$$

где G — масса грунта со стаканчиком, г; g — масса стаканчика (2,88 г); W_g — гигроскопическая влажность в долях единицы; V₁ — объем эталонного образца большего размера (10 см³), V₂ — объем эталонного образца меньшего размера (6 см³), P₁ — показания избыточного давления воздуха при испытании эталонном объемом V₁, атм, P₂ — показания избыточного давления воздуха при испытании эталонном объемом V₂, атм, P_t — показания давления воздуха при испытании образца грунта, атм, ρ_{св} — плотность прочносвязанной воды, г/см³. Отметим, что в числителе стоит масса абсолютно сухого грунта, а в знаменателе — объем грунта V_v, измеренный в приборе.

Соотношения для вычисления абсолютной (Δ) и относительной (δ) ошибок при определении ρ_s, связанных с погрешностями определения входящих в (4) величин:

$$\begin{aligned} \Delta &= dG\Delta g + dg\Delta g + dW\Delta W + dP_1\Delta P + \\ &+ dP_2\Delta P + dP_t\Delta P + dV_1\Delta V + dV_2\Delta V, \\ \delta &= \frac{\Delta}{\rho_s(P_1, P_2, P_t, V_1, V_2, G, q, W)} \cdot 100\%, \end{aligned} \quad (5)$$

где Δg, ΔW, ΔP, ΔW — погрешности определения соответствующих величин, а

$$dG = \left| \frac{\partial}{\partial G} \rho_s \right|, dP_2 = \left| \frac{\partial}{\partial P_2} \rho_s \right|, dg = \left| \frac{\partial}{\partial g} \rho_s \right|, dP_t = \left| \frac{\partial}{\partial P_t} \rho_s \right|,$$

$$dW = \left| \frac{\partial}{\partial W} \rho_s \right|, dV_1 = \left| \frac{\partial}{\partial V_1} \rho_s \right|, dP_1 = \left| \frac{\partial}{\partial P_1} \rho_s \right|, dV_2 = \left| \frac{\partial}{\partial V_2} \rho_s \right|.$$

При этом считается, что все величины приближенные, кроме плотности связанной воды. Выполнена серия расчетов и оценки абсолютных и относительных ошибок определения плотности твердой фазы дисперсных грунтов при точности взвешивания от 0,01 до 0,0001 г и дана соответствующая оценка точности определения гигроскопической влажности. Оценено влияние параметров и точности их определения на величину погрешности нахождения плотности твердой фазы грунтов (табл. 2).

Таблица 2

Оценка абсолютных и относительных ошибок при определении плотности твердой фазы дисперсных грунтов по стандартной методике ГОСТ 5180-84 и по экспериментальной методике В.Я. Калачева

Метод В.Я. Калачева						ГОСТ 5180-84	
Δq	ΔW	ΔP	ΔV	$\epsilon \pm$	$\delta, \%$	$\epsilon \pm$	$\delta, \%$
0,01	0,001	1	0,001	0,01	0,34	0,05	1,9
0,01	0,001	10	0,001	0,029	1,09	0,05	1,9
0,001	0,0001	1	0,001	0,003	0,11	0,005	0,19
0,001	0,0001	10	0,001	0,023	0,86	0,005	0,19
0,0001	0,00001	1	0,001	0,003	0,10	0,0005	0,019
0,0001	0,00001	10	0,001	0,023	0,86	0,0005	0,019

Если давление измерено наименее точно, то погрешности определения давления вносят основную ошибку в точность определения ПТФ грунта. Ошибки в параметрах, связанных с взвешиванием, менее значимы, и, наконец, наименьшая ошибка вносится за счет объема эталонных образцов. При максимальных ошибках определения давления ($\Delta p = 10$) ошибки составят $\epsilon = \pm 0,029$ г/см³, $\delta = 1,1\%$, при минимальных ($\Delta p = 1$) — погрешности составят $\epsilon = \pm 0,01$ г/см³, $\delta = 0,34\%$ при взвешивании до 0,01 г и точности определения влажности 0,001. При увеличении точности взвешивания до 0,001 г и влажности 0,0001 точность определения ПТФ возрастает соответственно в 1,3 раза при максимуме и в 3,1 раза при минимуме и составляет при максимальной ошибке определения давления $\epsilon = \pm 0,02$ г/см³, $\delta = 0,86\%$ и при минимальной — $\epsilon = \pm 0,003$ г/см³, $\delta = 0,11\%$. Дальнейшее повышение точности взвешивания до четвертого знака не приводит к заметному увеличению точности определения ПТФ грунтов, что обусловлено равным влиянием других факторов.

Расчетами установлено, что точность определения ПТФ грунтов по экспериментальной методике В.Я. Калачева при минимальных ошибках определения давления в 5,6 раза превышает стандартную методику, при максимальных ошибках — в 1,7 раза.

Методика В.Я. Калачева значительно превосходит по чувствительности стандартный метод (при минимальных ошибках определения ΔP в 5 раз, при максимальных — в 1,7 раза). При этом можно повысить точность определения ПТФ дисперсных грунтов по методу В.Я. Калачева на приборе ЭЛА-2М в 1,7 раза по сравнению со стандартным методом при повышении точности взвешивания грунта до 0,001 г (табл. 2). Оценка погрешности определения плотности твердой фазы глинистых грунтов разными методами при равной точности взвешивания грунта $q = 0,01$ г позволила подтвердить мнение В.Я. Калачева [Калачев и др., 1997]: «...новый прибор ЭЛА-2 и экспресс-методика по чувствительности не уступают стандартному методу, а по точности и достоверности получаемых результатов значительно его превосходят». Утверждение о достоверности данных верно при условии введения достоверных поправок на плотность связанной воды в пределах области применимости метода.

Анализ литературных данных определения ПТФ глинистых грунтов разными методами [Калачев и др., 1997; Шлыков, Трапезников, 2002; Олодовский, 1989], полученные нами данные определения ПТФ грунтов по стандартному методу при различных способах подготовки проб к анализу и по методу В.Я. Калачева, а также оценка абсолютных и относительных ошибок позволили сделать вывод, что рекомендуемые поправки, которые основаны на исследованиях, проведенных П.П. Олодовским, на плотность связанной воды в глинистых грунтах недостаточно обоснованы. В связи с этим разработана расчетная методика определения плотности связанной воды в полиминеральных грунтах [Макеева и др., 2007]. Новый результат, предложенный в основу методики, достигается тем, что в предлагаемом способе плотность связанной воды с точностью 0,01–0,03 г/см³ определяется по энергии связи воды, соответствующей величине слоевого заряда гетерогенной поверхности, для дисперсных систем с фазовым переходом связанной воды I рода согласно формуле

$$\rho_{св} = \frac{W_{ат} z F}{S} \cdot \sqrt{\frac{8\pi C \epsilon}{RT}}, \quad (5)$$

где $W_{ат}$ — влажность одного слоя связанной воды (точка Кюри); S — удельная поверхность; z — валентность катиона; F — число Фарадея; ϵ — диэлектрическая проницаемость связанной воды; T — абсолютная температура; $RT = \text{const}$; C — концентрация катионов (ионов гидроксония) и анионов (гидроксидов) воды в пределах ДЭС¹³. Это позволяет в полной мере получать значения плотности связанной воды в дисперсных системах с достаточной степенью точности (в отличие от других способов, предложенных в ра-

¹³ Установлено, что плотность связанной воды дисперсных систем не зависит от температуры, а определяется энергией связи с гетерогенной поверхностью, соответствующей величине слоевого заряда, при отсутствии трансляционного перекрытия в слое связанной воды для дисперсных систем с фазовым переходом связанной воды I рода [Макеева и др., 2008]. Температура структурной неустойчивости пленки связанной воды глинистых полиминеральных грунтов монтмориллонитового состава (глина легкая, аQ_{III}) составляет 320 °С.

ботах [Anderson, Low, 1950; Bradley, 1959; Баранова и др., 1983; Олодовский, 1989; Серебряков, 1988].

В глинистых грунтах с преобладанием монтмориллонита (сметит 50%, иллит 40%, глина легкая, aQ_{III}) плотность связанной воды¹⁴ устанавливается равной $0,63 \text{ г/см}^3$ ($\epsilon = \pm 0,01 \div 0,03$). В более легких глинистых грунтах с преобладанием гидрослюды (суглинок легкий, edQ_{III} , г. Нижний Новгород, сметит 30%, иллита 59%) величина плотности связанной воды равна $1,11 \text{ г/см}^3$ ($\epsilon = \pm 0,01 \div 0,03$), а в суглинке тяжелом (dQ_{III} , г. Звенигород) при содержании сметита 40%, иллита 49% плотность связанной воды — $0,75 \text{ г/см}^3$ ($\epsilon = \pm 0,01 \div 0,03$). Плотность связанной воды в полиминеральных глинистых грунтах зависит от соотношения иллита и сметита (a) в глинистой фракции и может быть описана уравнением регрессии вида: $\rho_{св} = 0,4201e^{0,4891a}$. Такого технического результата не удается достичь с помощью любого способа определения плотности связанной воды, поскольку предлагаемый метод отвечает сложному физическому явлению. Для дисперсных систем с фазовым переходом связанной воды I рода, близкого ко II, когда энергия связи превышает величину слоевого заряда, никакими методами невозможно извлечь достоверных значений плотности связанной воды; в этом случае величина плотности связанной воды также соответствует величине слоевого заряда дисперсных систем [Макеева и др., 2008]. Определить величину слоевого заряда поверхности возможно другими методами, в том числе: по кристаллохимической формуле, по точке нулевого заряда поверхности потенциометрическим титрованием, по значениям ζ -потенциала при расчете по формуле Гуи—Чепмена, а также используя современные численные методы зонных расчетов и т.д. [Макеева, 2009].

Полученные результаты позволили рассчитать по независимой формуле толщину водной пленки насыщенных разными катионами глинистых грунтов, которая совпала с важными чертами κ^{-1} — дебаевского радиуса экранирования. В работе [Макеева, 2009] показано, что адсорбционные свойства связанной воды определяются положением уровня Ферми. Это принципиально новое положение о гидратации гетерогенной поверхности дисперсных систем:

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{\frac{2}{3}}, \quad 09,$$

где E_F — энергия Ферми (энергия активации) кристаллической решетки; m — масса электрона, N — число свободных электронов; V — объем элементарной ячейки.

Установлено, что в слое связанной воды при изменении температуры и влажности при уменьшении энергии связи возрастает концентрация подвижных ионов, в связи с этим связанную воду в дисперсных системах можно рассматривать как несобственные

сегнетоэлектрики, фазовые переходы в таких системах могут быть описаны с помощью теории Ландау [Макеева, 2009]. Вопрос о плотности связанной воды дисперсных систем — это вопрос о толщине водной пленки связанной воды. По сути решение этой проблемы восходит к теоретическим представлениям об эффективном заряде электрона на гетерогенной поверхности [Гинзбург, 2004]. Экспериментально установлено и теоретически обосновано мнение Л.Д. Ландау, что эффективный заряд равен заряду электрона, в отличие от представлений В.Л. Гинзбурга, $e^* = (2 \div 3)e$, а также представлений теории БКШ, что эффективный заряд не равен свободному заряду электрона e , а $e^* = 2e$. В связи с этим представления многих исследователей о толщине пленки связанной воды и смектических жидких кристаллов базировались на этих двух представлениях.

Разработанная расчетная методика [Макеева и др., 2007], установленные закономерности изменения плотности связанной воды в дисперсных системах в различных интервалах влажности связанной воды и температуры [Макеева и др., 2008], а также обобщенная теория процесса гидратации гетерогенной поверхности дисперсных систем, в основе которой лежат фундаментальные понятия и законы, сформулированные в теоретической физике, хорошо описывают полученные экспериментальные данные и позволяют объяснить ранее нерешенные вопросы, а также дают возможность контролировать ряд параметров плотности связанной воды на различных границах и в пленках связанной воды, а также воды с переходным состоянием. В отличие от теории фазовых переходов Ландау, установлены простые определяемые параметры, связанные с плотностью связанной воды: величина слоевого заряда контролирует плотность связанной воды, а диэлектрическая проницаемость — концентрацию подвижных ионов, диэлектрические потери — энергию связи во времени и пространстве [Макеева, 2009].

Полученные результаты позволяют считать, что рекомендуемые значения поправки на плотность связанной воды в глинистых грунтах более обоснованы, чем предлагавшиеся ранее другими авторами.

Заключение. Оценка точности и достоверности определения ПТФ дисперсных грунтов, а также введение достоверных поправок на плотность связанной воды в пределах области применимости метода позволит повысить достоверность определения ПТФ дисперсных грунтов по экспресс-методу В.Я. Калачева и стандартному методу, а также расширить границы применимости экспресс-метода В.Я. Калачева. Полученные результаты могут служить основой для осуществления патентоспособности метода В.Я. Калачева и устройства для его осуществления, а также для составления рекомендаций по введению поправок в ГОСТ 5180-84 и ГОСТ 25100-82.

¹⁴ Энергия связи молекул воды, образующей водородные связи с двумя атомами кислорода тетраэдров внешней поверхности кристаллической решетки гидрослюды, приблизительно в два раза (1,75) больше энергии адсорбции молекул, атомы которых вступают во взаимодействие одновременно с двумя ОН-группами октаэдров внутренней поверхности монтмориллонита [Олодовский, 1984], плотность связанной воды *монослойной* адсорбции на гидрослюде будет примерно в 1,75 раза больше, чем на монтмориллоните, что и установлено по расчетной методике.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Баранова В.И., Гончарова Л.В., Егоров Ю.М.* и др. Способ определения плотности жидкой фазы в дисперсной системе: Авторское свидетельство SU(179330 А) // Б.И. 1993. № 5.
- Блинов Л.М., Фридкин В.М., Палто С.П.* и др. Двумерные сегнетоэлектрики // Успехи физ. наук. 2000. Т. 170, № 3. С. 247–262.
- Васильев А.М.* Основы современной методики и техники лабораторных определений физических свойств грунтов. Л.: Машстройиздат, 1949. 216 с.
- Гинзбург В.Л.* О сверхпроводимости и сверхтекучести (что мне удалось сделать, а что не удалось), а также о «физическом минимуме» начало XXI века // Успехи физ. наук. 2004. Т. 174, № 11. С. 1240–1255.
- Добня Ю.И., Кудяков А.И.* Способ определения капиллярно-пористых неорганических материалов: Патент SU 200211604 // Б.И. 2002. № 28.
- Дмитриев В.В., Ярг Л.А.* Методы и качество лабораторного изучения грунтов. М.: КДУ, 2008. 542 с.
- Еременко В.П., Серебряков Г.И.* Способ определения плотности жидкости в дисперсных телах и способ определения плотности твердой фазы дисперсной системы: Авторское свидетельство SU(1303894 А) // Б.И. 1987. № 14.
- Зиангиров Р.С.* К выбору методики определения удельного веса грунтов // Изв. вузов. Геология и разведка. 1964. № 5. С. 141–142.
- Калачев В.Я., Воловик М.Е., Ладыгин В.М.* Экспресс-методика определения плотности твердой фазы горных пород. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 1997. № 2. С. 51–55.
- Макеева Т.Г., Гончарова Л.В., Егоров Ю.М.* и др. Особенности определения плотности твердой фазы техногенных глинистых грунтов различными методами // Тез. докл. «Ломоносовские чтения». М., МГУ, 2006.
- Макеева Т.Г., Гончарова Л.В., Трофимов В.А., Егоров Ю.М.* Расчетная методика определения плотности жидкой фазы в полиминеральных глинистых грунтах // Докл. VIII Междунар. конф. «Новые идеи в науках о Земле». М., РГГРУ, 2007. С. 83–86.
- Макеева Т.Г., Гончарова Л.В., Трофимов В.А., Егоров Ю.М.* Природа и закономерности изменения плотности связанной воды в дисперсных системах // Тез. докл. «Ломоносовские чтения». М., МГУ, 2008.
- Макеева Т.Г.* Методические новации для уменьшения погрешности определения плотности твердой фазы дисперсных грунтов стандартным методом // Естественные и технические науки. 2009. № 5. С. 179–188.
- Макеева Т.Г.* О сходимости существующих методов определения плотности твердой фазы дисперсных грунтов // Там же. 2009. № 6. С. 170–180.
- Методы лабораторного определения физических характеристик грунтов. ГОСТ 5180-84. М.: Стандарт, 1984. 24 с.
- Олодовский П.П.* Плотность адсорбированной воды // Инженерная геология. 1989. № 1. С. 9-18.
- Олодовский П.П., Ивковская Г.А.* Об оценке энергии связи адсорбированных молекул воды с поверхностью твердой фазы в дисперсных системах методом ИК-спектроскопии. III. γ - Al_2O_3 // Инженерно-физический журн. 1984. Т. 47, № 1. С. 111–116.
- Ревелис И.Л.* Определение удельного веса грунтов без выравнивания температур воды и суспензии // Инф. бюл. ЦТИСИЗ. 1962. № 2.
- Серебряков Г.И., Еременко В.П.* Способ определения плотности жидкости в дисперсных телах: Авторское свидетельство SU(142064 А) // Б.И. 1988. № 32.
- Столяров В.Г.* Степень влажности глинистых грунтов: влияние плотности минеральных частиц и прочносвязанной воды, ошибки при их лабораторном определении, предложения по исправлению // Вестн. Сев.-Кавк. техн. ун-та. 2007. Сер. 12. № 3. С. 12–18.
- Трофимов В.Т., Королев В.А.* Лабораторные работы по грунтоведению. М.: Высш. школа, 2008. 519 с.
- Шлыков В.Г., Трапезников П.В.* Утерянный классификационный признак глинистых грунтов // Геоэкология. 2002. № 2. С. 156–162.
- Anderson D.M., Low P.F.* Density of Water absorbed on Wyoming Bentonite // Nature. 1957. Vol. 180, N 30. P. 1194.
- Bradley W.F.* Density of Water sorbed on Montmorillonite // Nature. 1959. Vol. 183. N 6. P. 1614–1615.
- Makeeva T.G.* Theoretical substantiation of adhesive water density change in the dispersal system // Abstr. Intern. conference «Clays, Clay Minerals and Layered Materials». Zvenigorod, 2009. P. 209.
- Kulyapin P.S., Strelchenko V.V., Moiseenko A.S.* Clay minerals composition as a key to understanding of reservoir rock properties // Ibid. P. 231.

Поступила в редакцию
18.06.2009