

УДК 553.611

## К вопросу об оценке энергетического потенциала глинистых частиц

**В.В. Середин, Т.Ю. Паршина, Г.А. Исаева**

Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614990, Пермь, ул. Букирева, 15, E-mail: seredin@nedra.perm.ru  
(Статья поступила в редакцию 28 августа 2017 г.)

Глины являются природным материалом, поверхность частиц которого энергетически активна. Выбран и обоснован комплексный показатель  $M_k$ , характеризующий энергетический потенциал поверхности глинистой частицы: чем меньше значение  $M_k$ , тем он выше. В монтмориллонитовой глине при давлениях 125 МПа энергетический потенциал принимает максимальные значения ( $M_k = 14,7$ ), а с увеличением давления до 2200 МПа, наоборот, наблюдается его уменьшение ( $M_k = 17,7$ ). В каолиновой глине выявлена иная закономерность: с увеличением давления наблюдается рост энергетического потенциала на поверхности частиц от  $M_k = 26,3$  (исходная проба) до  $M_k = 18,8$  ( $P = 2000$  МПа). На основании выявленных статистических связей разработаны математические модели, позволяющие прогнозировать энергетический потенциал поверхности монтмориллонитовой и каолиновой частиц в зависимости от давления.

Ключевые слова: *глина каолиновая и монтмориллонитовая, поверхностная энергия частиц, высокое давление.*

DOI: 10.17072/psu.geol.16.4.370

### Введение

Глины являются природным материалом, поверхность частиц которого энергетически активна. Это свойство глин позволяет их достаточно широко использовать в промышленности в качестве сорбентов (Пушкарева, 2000; Сапронова и др., 2015; Середин и др., 2017; Pić et al, 2016; Leroitevin et al, 2014). Однако сорбционная активность глин для различных загрязнителей не одинакова, поэтому ведутся работы по ее повышению. Термическая технология предполагает обработку глин теплом в диапазоне температур 400-600°C. В результате происходит удаление большей части поверхностной и кристаллизационной воды из структуры минерала и, как следствие, освобождение высокоэнергетических адсорбционных центров,

что приводит к повышению сорбционной активности глин (Пушкарева, 2000). Для этого применяют совмещенную технологию, включающую в себя прокаливание каолина, обработанного щелочью и кислотой, что позволяет увеличить удельную поверхность каолинита и создать поры размером до 4 нм, что повышает сорбционную активность глины. В этих же целях применяется способ ультрафиолетовой активации глин, основанный на обработке грунта УФ-лучами (Сапронова и др., 2015). Облучение ослабляет связи в кристаллической решетке минералов, в результате ионы металлов выходят из октаэдрических и тетраэдрических позиций минерала, что способствует увеличению сорбционной активности глин в 1,3 раза. Создание бионанокompозитов на основе вермикулита, обработанного ультразву-

ком, способствует удалению из октаэдрических позиций катионов, что также вызывает активизацию адсорбционных центров и, как следствие, повышает сорбционную активность в 3 раза. Из приведенного выше видно, что большинство технологий, направленных на повышение сорбционной активности глин, можно разделить на две группы. В первую можно включить способы, повышающие площадь активной поверхности глин, во вторую – технологии, направленные на повышение энергетической активности этих поверхностей. Однако, несмотря на значительное количество технологий, способствующих повышению сорбционной способности глин, экспериментальных исследований недостаточно (Friedlander et al, 2016; Sun et al, 2015; Stefani et al, 2014). Особый интерес представляют исследования, связанные с воздействием на глинистый грунт давления, посредством которого должны изменяться структурно-текстурные особенности грунтов, их состав, состояние и физико-химические свойства и, как следствие, сорбционные способности глин.

**Цель работы** – изучение влияния давления на энергетическую активность поверхности глинистых частиц. **Объектом исследования** явились лобановская монтмориллонитовая и челябинская каолинитовая глины.

### Методика исследований

Из глинистой породы выделялась фракция менее 0,01 мм седиментационным способом. Полученный материал подвергался сжатию со сдвигом под давлением до 2200 МПа на специально сконструированном и изготовленном приборе по методике, изложенной в работе (Seredin et al., 2017). На подготовленных таким образом образцах проводились дифрактометрические исследования. Дифрактометрический анализ образцов выполнялся с применением рентгеновского порошкового дифрактометра D2 Phaser по методике (Рентгенографический ..., 1999).

Характеристики прибора: рентгеновская трубка с медным анодом (излучение –  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda=1,54060 \text{ \AA}$ ), генератор с напряжением – 30 кВ, силой тока – 10 мА; детектор линейный – LYNXEYE; фильтр – Ni. Для дифрактометрического анализа проба глины в виде уплотненных прессованных «таблеток» истиралась в агатовой ступке со спиртом. Затем навеска пробы помещалась в кювету, производилась съемка дифрактограммы. Условия съемки: расходящаяся щель 0,2 мм, щели Соллера – первичная  $2,5^\circ$ , вторичная  $2,5^\circ$ ; скорость набора импульсов в каждой точке 1,0 с; шаг –  $0,02^\circ$ . Съемка на первом этапе исследований проводилась на угловом диапазоне от  $5$  до  $70^\circ 2\theta$ , на втором этапе – от  $4,5$  до  $15^\circ 2\theta$ . Данный сокращенный диапазон позволяет выявить наиболее интенсивные базальные отражения глинистых минералов, в частности, на углах  $14 \text{ \AA}$  для монтмориллонита и  $7,15 \text{ \AA}$  для каолинита. Съемка производилась три раза для каждой пробы после перенабивки кюветы.

Содержания минералов в пробах рассчитывались по интегральным характеристикам их наиболее интенсивных отражений с применением корундовых чисел.

С помощью программы DiffraC Eva измерялись следующие характеристики дифрактометрического спектра: полуширина рефлекса ( $h_1$ ), интегральная интенсивность-площадь пика ( $s_1$ ), межплоскостное расстояние ( $d_1$ ) и угол  $2\theta$  ( $a_1$ ) дифракционного максимума отражения.

Полученные экспериментальные данные обрабатывались с использованием программ Statistica и MS Excel и с учетом данных Н.И. Горбунова и др. (1952).

### Результаты исследований

Исследования проводились в несколько этапов. На **первом этапе** изучалось влияние давления на изменения минерального состава глин. По данным дифрактометрического анализа в исходной пробе монтмориллонитовой глины основным компонентом является монтмориллонит

(75%), кварц (11,4%), альбит (6,7%) и кальцит (3,3%). Среди глинистых минералов присутствует каолинит (3,6%) (табл. 1).

**Таблица 1.** Минеральный состав глин, мас. %

Давление, МПа	Монтмориллонитовая глина				Каолинитовая глина				
	Кварц	Альбит	Кальцит	Сумма глинистых минералов	Кварц	Калиевый полевой шпат	Каолинит	Монтмориллонит	Сумма глинистых минералов
0	11,4	6,7	3,3	78,6	7,6	0,1	76,7	15,6	94,3
1000	15,3	10,3	3,7	70,8	21,8	0,7		-	77,5
1500	14,7	9,3	3,4	72,7	23,0	0,3		-	76,7
2000	13,5	6,9	2,0	77,6	25,4	0,6		-	74,0

Анализ изменения минерального состава монтмориллонитовых глин при их сжатии показал, что с увеличением давления до 1000 МПа наблюдается увеличение содержания в глине кварца, альбита и кальцита. При этом содержание глинистых минералов снижается с 78,6 до 70,8%. С увеличением давления до 2000 МПа наблюдается инверсия, содержания кварца, альбита и кальцита уменьшаются, а суммарное содержание глинистых минералов, наоборот, возрастает.

Для глинистой фракции каолинитовой глины (исходных проб) отмечено преобладание каолинита (76,7%) и кварца (7,6%). Из глинистых минералов присутствует монтмориллонит (15,6%), из прочих минералов – только калиевые полевые шпаты (0,1%) (табл. 1).

Анализ изменения содержания минералов от давления показал, что с увеличением давления содержание кварца и калиевых полевых шпатов закономерно увеличивается, глинистых минералов, наоборот, уменьшается. Выявленная закономерность характерна и для монтмориллонитовой глины, где наряду с кварцем возрастает и содержание альбита. Причиной такого изменения может быть разрушение микрозерен кварца, а также альбита из агрегатов глин.

Таким образом, экспериментально установлено, что с увеличением давления содержание глинистых минералов умень-

шается, а прочие минералы изменяются разнонаправленно.

Следует отметить, что технология определения содержания минералов в глинах является результатом обработки дифрактограмм. Поэтому для дальнейшего анализа влияния давления на изменение минерального состава глины следует использовать первичный материал, который отражен на дифрактограммах. Замеры основных рефлексов монтмориллонита в первом случае и каолинита – во втором показали, что наиболее чувствительными к изменениям являются первые базальные рефлексы минералов. Поэтому был сокращен диапазон съемки для увеличения количества измерений с целью повышения надежности результатов экспериментов.

*Выбор и обоснование дифрактометрических критериев.* Анализ дифрактограмм показал, что наиболее чувствительными показателями, характеризующими изменения структуры минералов при давлении, являются: полуширина рефлекса ( $h_1$ ), интегральная интенсивность – площадь пика ( $s_1$ ), межплоскостное расстояние ( $d_1$ ) и угол  $2\theta$  ( $a_1$ ) дифракционного максимума отражения (Шлыков, 2006). Рассмотрим эти показатели с позиций формирования дефектов кристаллической структуры глинистых частиц. Полуширина рефлекса ( $h_1$ ) является одним из основных показателей, характеризующих сте-

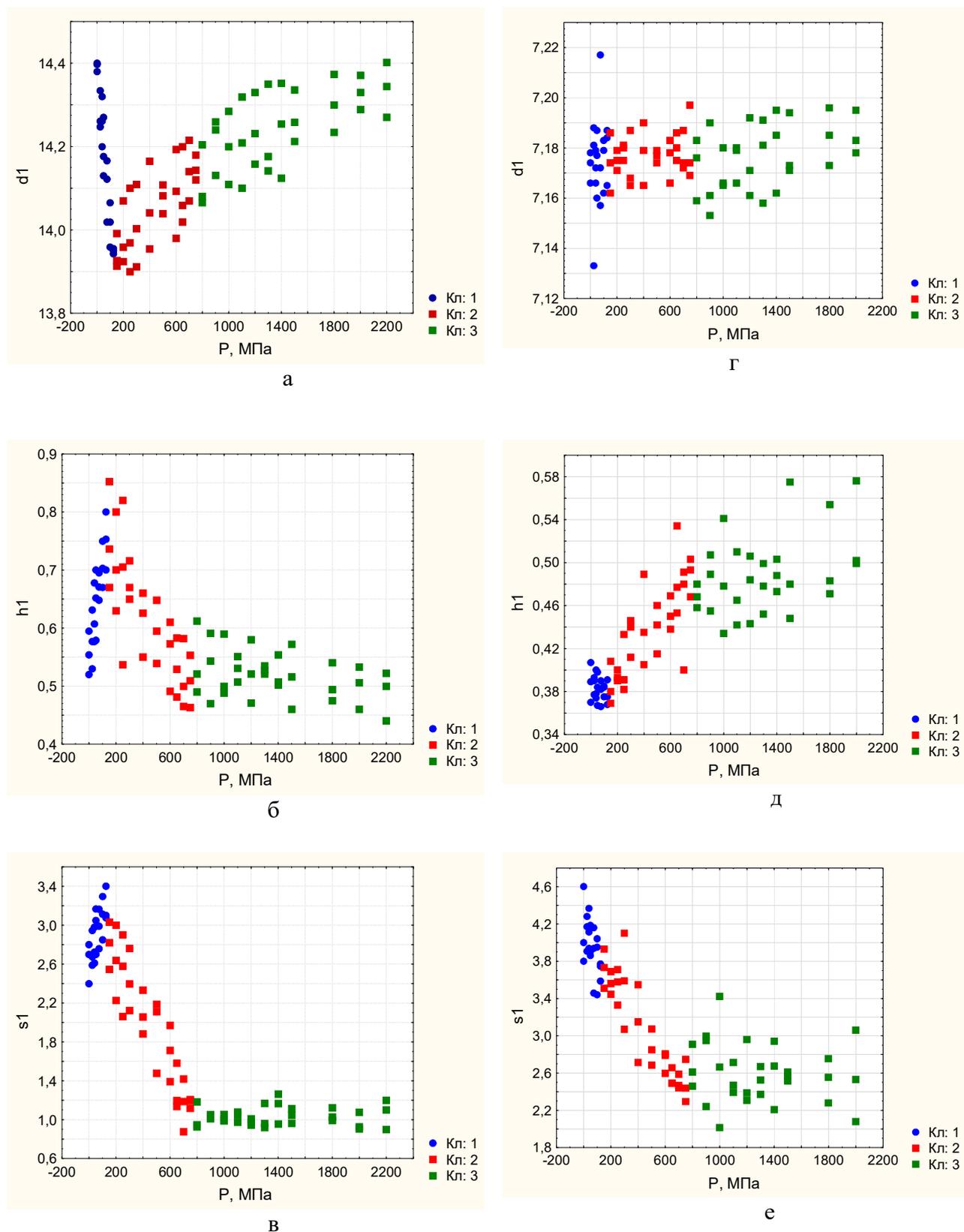
пень кристалличности минерала (размер среднего бездефектного кристаллита). Установлено, чем большее значение принимает  $h_1$ , тем меньше размер кристаллитов. В свою очередь, чем меньше размер кристаллитов, тем выше энергетический потенциал на поверхности частицы (выше дефектность структуры глин) (Франк-Каменецкий, 1983). Интегральная интенсивность ( $s_1$ ) – площадь пика – характеризует количество кристаллитов, которые отражают рентгеновские лучи. Отсюда видно, что чем больше площадь пика, тем больше кристаллитов, которые отражают рентгеновское излучение, и меньше рентгеноаморфной фазы. К рентгеноаморфной фазе относятся частицы с эффективным размером менее 3 нм либо не имеющие дальнего порядка. Процесс «аморфизации» монтмориллонитовой глины как при механическом воздействии, так и под влиянием природных процессов, протекает намного быстрее, чем у каолинита и других минералов. Это объясняется тем, что размер межплоскостного расстояния глинистых минералов по оси С (вертикали) больше, чем параметры элементарной ячейки, например, кварца. Поэтому у монтмориллонита размеры кристаллита, при которых они станут «незаметными» для рентгеновских лучей, в 3-4 раза больше, чем у кварца, и в 2 раза больше, чем у каолинита (Шлыков, 2006). Так как наиболее интенсивное дробление частицы на мелкие индивиды происходит по зонам с дефектами кристаллита, то наблюдаемый процесс «аморфизации» будет свидетельством увеличения дефектности структуры глинистого минерала. Кроме того, разделение на меньшие по размеру частицы с увеличением их количества приведет к росту поверхности и повышению поверхностной энергии. Таким образом, чем меньше площадь базального пика глинистого минерала, тем больше дефектность структуры и выше энергетический потенциал на поверхности частиц.

Межплоскостное расстояние ( $d_1$ ) дифракционного максимума базального отражения показывает толщину пакета

(слой из 2 или 3 сеток и межслоевой промежуток). Изменения данного показателя зависят не от изменений толщины пакета, а от размера (толщины) кристаллита. Это связано с особенностями рассеивания рентгеновских лучей кристаллитами различного размера (Шлыков, 2006). Увеличение межплоскостного расстояния ( $d_1$ ) свидетельствует об уменьшении среднего размера кристаллитов, а его уменьшение, наоборот, об увеличении. Как уже отмечалось, существует обратная зависимость между размером кристаллита и дефектностью структуры минерала. Поэтому увеличение межплоскостного расстояния ( $d_1$ ) отражает увеличение дефектности структуры и повышение энергетического потенциала на поверхности частиц.

На **втором этапе** изучалось влияние давления на изменение дифрактометрических характеристик глин. Для этого проведено  $n = 84$  опыта монтмориллонитовой и  $n = 81$  каолинитовой глин. Результаты экспериментальных исследований приведены на рис. 1, где на всех графиках отмечается закономерное изменение дифрактометрических характеристик в трех диапазонах давлений. В первом диапазоне (от 0 до 125 МПа) наблюдается снижение величины межплоскостного расстояния базального рефлекса ( $d_1$ ) в монтмориллоните и увеличение – в каолините. Полуширина ( $h_1$ ) интегральной интенсивности ( $s_1$ ) в монтмориллоните возрастает, а в каолините, наоборот, – уменьшается. Таким образом, можно предположить, что существуют граничные значения давлений, при которых характер изменения дифрактометрических показателей специфичен.

Для подтверждения предположения о наличии граничных давлений  $P=125$  МПа и  $P=750$  МПа воспользуемся линейным дискриминантным анализом (ЛДА), суть которого сводится к тому, что если границы между классами установлены правомерно, то между ними (классами) должна наблюдаться максимальная распознаваемость. Для этого по критерию «давление» всю выборочную совокупность разделили на три класса.



**Рис. 1.** Изменение межплоскостного расстояния ( $d_1$ ), полуширины ( $h_1$ ), интегральной интенсивности ( $s_1$ ) монтмориллонитовой (а, б, в) и каолиновой (г, д, е) глин от давления

Для монтмориллонита. В класс 1 входят экспериментальные данные (n=21), полученные при P=0÷125 МПа включительно, в класс 2 – данные (n=30) при P=150÷750 МПа включительно и в класс 3 – данные (n=33) при P=800÷2200 МПа. Составлено по две дискриминантных функции: первая – для обоснования границы между классами 1 и 2 (Z<sub>1-2</sub>), вторая – между классами 2 и 3 (Z<sub>2-3</sub>). ЛДФ имеют следующий вид:

$$Z_{M\text{ кл.1-2}} = 100,9097 - 7,5346 d_1 + 9,7920 h_1 - 2,3742 s_1;$$

многомерные центры классов:

$$Z_{Kл1} = -1,8337 \text{ и } Z_{Kл2} = 1,2836, R = 0,84, \chi^2 = 58,20;$$

$$Z_{M\text{ 2-3}} = -115,779 + 6,533d_1 + 25,424 h_1 - 2,019 s_1;$$

многомерные центры классов:

$$Z_{Kл2} = -1,3478 \text{ и } Z_{Kл3} = 1,2253, R = 0,79, \chi^2 = 58,73.$$

Для каолинита. В класс 1 входят экспериментальные данные (n=21), полученные при P=0÷125 МПа включительно. В класс 2 – данные (n=30) при P=150÷750 МПа включительно и в класс 3 – данные (n=30) при P=800÷2200 МПа. Составлено по две дискриминантных функции: первая – для обоснования границы между классами 1 и 2 (Z<sub>к1-2</sub>), вторая – между классами 2 и 3 (Z<sub>к2-3</sub>). ЛДФ имеют следующий вид:

$$Z_{K^{1-2}} = 93,69 - 9,28d_1 - 18,78h_1 - 1,73s_1 - 0,062 N_{0,5};$$

многомерные центры классов:

$$Z_{Kл1} = -1,23 \text{ и } Z_{Kл2} = 0,86, R = 0,73, \chi^2 = 35,16;$$

$$Z_{K\text{ 2-3}} = 106,93 - 32,10d_1 + 142,56h_1 - 1,50s_1 + 0,31N_{0,5};$$

многомерные центры классов:

$$Z_{Kл2} = -1,39 \text{ и } Z_{Kл3} = 1,39, R = 0,81, \chi^2 = 61,72.$$

Выполненные расчеты по дискриминантным функциям показали, что правильная распознаваемость всех выборок составляет 90 %.

Таким образом, доказано, что граничные значения давления P=125 МПа и P=750 МПа выбраны обоснованно. Это свидетельствует о том, что в каждом классе интенсивность протекания процессов формирования минерального состава глин имеет свою индивидуальную специфику.

На третьем этапе исследовалось влияние давления на изменение дифрактометрических показателей глин по выделенным классам. Для этого применялся корреляционный анализ, суть которого сводится к тому, что если между дифрактометрическими показателями (ДП) глин и давлением наблюдаются статистические связи ( $r_p > r_r$ ), то можно считать, что давление оказывает влияние на формирование минерального состава глин.

Таблица 2. Оценки коэффициентов корреляции глин

Показатель	Класс 1				Класс 2				Класс 3			
	d <sub>1</sub>	h <sub>1</sub>	s <sub>1</sub>	Мк	d <sub>1</sub>	h <sub>1</sub>	s <sub>1</sub>	Мк	d <sub>1</sub>	h <sub>1</sub>	s <sub>1</sub>	Мк
P	-0,95 0,18	0,86 -0,30	0,72 -0,56	-0,86 0,30	0,69 0,19	-0,80 0,76	-0,91 -0,90	0,81 -0,77	0,63 0,42	-0,38 0,41	0,05 -0,14	0,38 -0,46
d <sub>1</sub>	1,00 1,00	-0,89 -0,17	-0,82 -0,28	0,88 0,17	1,00 1,00	-0,72 0,34	-0,69 -0,23	0,71 -0,33	1,00 1,00	-0,15 0,58	-0,08 -0,11	-0,15 -0,61
h <sub>1</sub>		1,00 1,00	0,73 -0,05	-0,99 -0,99		1,00 1,00	0,79 -0,69	-0,99 -0,99		1,00 1,00	0,13 0,24	-0,99 -0,98
s <sub>1</sub>			1,00 1,00	-0,70 0,05			1,00 1,00	-0,79 0,69			1,00 1,00	-0,11 -0,20

Примечание: коэффициенты корреляции для монтмориллонита в числителе, для каолинита – в знаменателе; -0,95 – статистически значимые корреляционные связи

Связь между P и ДП оценивалась посредством коэффициента парной корреля-

ции (r). Следует отметить, что табличное значение коэффициента корреляции со-

ставляет  $r_1=0,44$  при  $\alpha=0,05$  и  $n=21$  для класса 1,  $r_1=0,35$  при  $\alpha=0,05$  и  $n=30$  для класса 2 и  $r_1=0,41$  при  $\alpha=0,05$  и  $n=33$  для класса 3.

Результаты расчета статистических характеристик для класса 1 (при  $P=0\div 125$  МПа) приведены в табл. 2. Из неё видно, что с увеличением давления наблюдается увеличение ширины базального рефлекса  $h_1$  ( $r=0,86$ ) и площади пика  $s_1$  ( $r=0,72$ ) *монтмориллонита*. Это свидетельствует о том, что при нагружении и сдвиге в глине протекают процессы дробления частиц (кристаллитов), что приводит, с одной стороны, к уменьшению толщины кристаллов, а с другой – к увеличению их количества. Отсюда видно, что процесс сжатия глины повышает энергетический потенциал на поверхности кристаллитов. Следует отметить, что сжатие глины вызывает уменьшение межплоскостного расстояния  $d_1$  ( $r=-0,95$ ) *монтмориллонитового* пакета, поэтому этот показатель также можно использовать в качестве критерия оценки энергии на поверхности частиц. Чем меньше значение принимает  $d_1$ , тем больше энергетический потенциал на поверхности кристаллитов.

С увеличением давления наблюдается уменьшение интегральной интенсивности ( $s_1$ ) базального рефлекса ( $r=-0,56$ ) *каолинита*. Это говорит о том, что количество кристаллитов уменьшается, и, как следствие, уменьшается энергетический потенциал на поверхности частиц. Между давлением и  $h_1$  ( $r=-0,30$ ), а также  $d_1$  ( $r=0,18$ ) взаимосвязей установить не удалось.

Наличие статистических связей позволило разработать математические модели для прогноза зависимости дифрактометрических показателей глин от давления.

Для *монтмориллонита* уравнения регрессии имеют следующий вид:

$$\begin{aligned}d_1 &= 14,3830 - 0,00359P, \\h_1 &= 0,5537 + 0,001576P, \\s_1 &= 2,6421 + 0,004498P.\end{aligned}$$

Для *каолинита*:

$$s_1 = 4,1932 - 0,0039P.$$

С увеличением давления в классе 2 (при  $P=150\div 750$  МПа) возрастает межплоскостное расстояние  $d_1$  ( $r=0,69$ ), а значения показателей  $h_1$  ( $r=-0,80$ ) и  $s_1$  ( $r=-0,91$ ) *монтмориллонита*, наоборот, уменьшаются, об этом свидетельствуют положительные (отрицательные) и значимые коэффициенты корреляции. Выявленные взаимосвязи можно интерпретировать следующим образом: при давлениях от 125 до 750 МПа размер среднего бездефектного кристаллита увеличивается, число таких кристаллитов уменьшается и размер «пакетов» увеличивается, что приводит к уменьшению энергетического потенциала частиц. То есть в этом классе по сравнению с классом 1 наблюдается инверсия взаимосвязей между давлением и дифрактометрическими показателями и, как следствие, давление снижает энергетический потенциал глинистых частиц.

С увеличением давления наблюдается уменьшение интегральной интенсивности ( $s_1$ ) базального рефлекса ( $r=-0,90$ ) и увеличение *полуширины рефлекса*  $h_1$  ( $r=0,76$ ) *каолинита*. Это говорит о том, что количество кристаллитов увеличивается, а толщина кристаллов уменьшается. Отсюда видно, что процесс сжатия глин повышает энергетический потенциал частиц. В результате были разработаны математические модели.

Для *монтмориллонита* уравнения регрессии имеют следующий вид:

$$\begin{aligned}d_1 &= 13,9135 + 0,0003P, \\h_1 &= 0,7929 - 0,00040P, \\s_1 &= 3,2264 - 0,00279P.\end{aligned}$$

Для *каолинита*:

$$\begin{aligned}h_1 &= 0,3696 + 0,0002P, \\s_1 &= 4,0793 - 0,0022P.\end{aligned}$$

С увеличением давления в классе 3 (при  $P=800\div 2200$  МПа) наблюдается увеличение межплоскостного расстояния  $d_1$  ( $r=0,63$ ), а значение показателя  $h_1$  ( $r=-0,38$ ) *монтмориллонита*, наоборот, уменьшается, об этом свидетельствуют положительные (отрицательные) и значимые коэффициенты корреляции. Связи между  $P$  и  $S_1$  установить не удалось. Выявленные связи свидетельствуют о том, что, как и в классе

2, при сжатии глины размер среднего бездефектного кристаллита увеличивается, число таких кристаллитов уменьшается, что приводит к уменьшению энергетического потенциала частиц.

Для каолинита с возрастанием давления наблюдается увеличение *полуширины рефлекса*  $h_1$  ( $r=0,41$ ). Это говорит о том, что толщина кристаллов уменьшается. Отсюда процесс сжатия глин повышает энергетический потенциал частиц. Наличие связей позволило разработать математические модели для прогноза дифрактометрических показателей в зависимости от давления.

Для монтмориллонита уравнения регрессии имеют следующий вид:

$$d_1=14,0581+0,0001342P,$$

$$h_1=0,5673-0,00003492P.$$

Для каолинита:

$$h_1=0,4366+3,9517 \cdot 10^{-5}P,$$

$$d_1=7,1584+1,4104 \cdot 10^{-5}P.$$

Таким образом, экспериментально установлено, что на формирование энергетического потенциала поверхности глинистых частиц давление оказывает разнонаправленное действие.

**На четвертом этапе изучались** закономерности изменения комплексного показателя, характеризующего энергетическую активность глин.

Для повышения надежности и достоверности энергетической активности грунтов необходимо выбрать обобщенный (комплексный) критерий. Анализ результатов исследований (Франк-Каменецкий, 1983; Шлыков, 2006) показал, что в качестве такого критерия можно использовать показатель «размер области когерентного рассеяния» (ОКР). Областью когерентного рассеяния называется микроблок кристалла (в данном случае глинистой частицы) без дефектов структуры. Для глинистых минералов информативен размер ОКР в направлении, перпендикулярном базальным плоскостям, который характеризует среднее количество элементарных слоев в бездефектных блоках. Этот показатель коррелирует с энергетической активностью частиц. Малые значения ОКР

свидетельствуют о том, что микроблоки имеют небольшие размеры и характеризуются высокими значениями емкости катионного обмена (Шлыков, 2006), энергетический потенциал частицы высок. Кроме того, в работе Шлыкова (2000) отмечено, что при малой величине ОКР между микроблоками, как правило, находятся молекулы воды, которые облегчают произвольное смещение субупаковок относительно друг друга, что приводит к возрастанию энергетической активности на поверхности частиц. Так, при ОКР, выраженной через показатель  $M_k > 40$  (количество элементарных слоев в бездефектных блоках), емкость катионного обмена (ЕКО, показатель энергетической активности поверхности частицы) составляет 2-5 мг-экв/100 г, при  $M_k = 40-25$  емкость увеличивается до 6-12 мг-экв/100 г, а при  $M_k < 25$  принимает наибольшие значения –  $EKO > 12$  мг-экв/100 г (Шлыков, 2006).

Отсюда видно, что в качестве комплексного показателя можно использовать критерий ( $M_k$ ), связывающий полуширину рефлекса, угол дифракционного максимума отражения и длину волны рентгеновского излучения.  $M_k$  рассчитывается с помощью формулы Шеррера по ширине первого базального рефлекса (Франк-Каменецкий, 1983):

$$M_k = \lambda / \cos \Theta h_1,$$

где  $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$  – длина волны рентгеновского излучения;  $\Theta$  – угол дифракции;  $h_1$  – полуширина базального рефлекса.

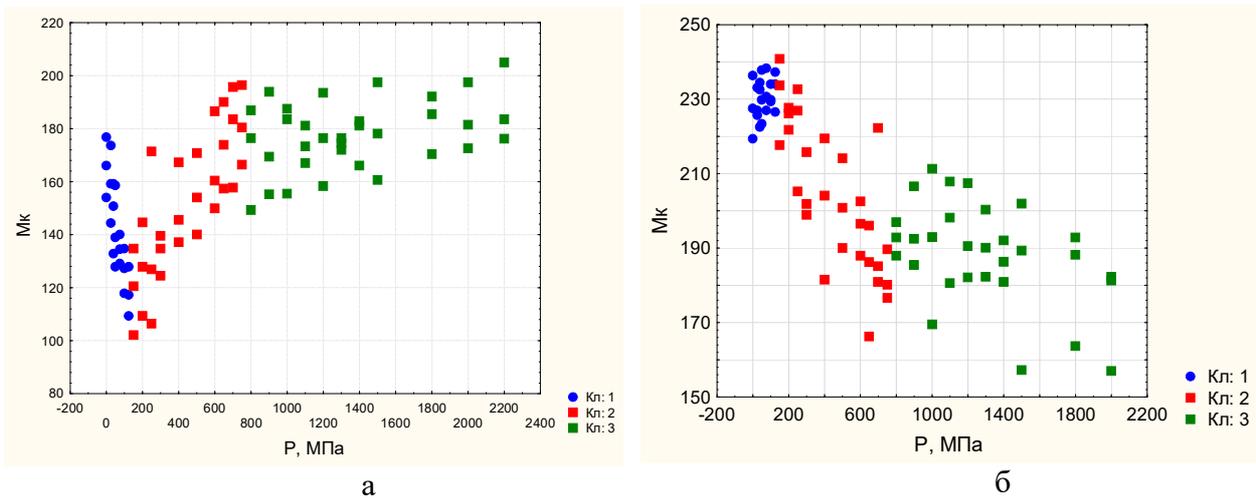
На рис. 2 приведено поле корреляции между показателями  $M_k$  и  $P$  в монтмориллонитовой и каолинитовой глинах.

Из рисунка видно, что в монтмориллонитовой глине с увеличением давления до 125 МПа наблюдается уменьшение  $M_k$ , при его дальнейшем возрастании до 750 МПа фиксируется увеличение  $M_k$ , которое сохраняется при росте давления до 2200 МПа. В каолинитовой глине наблюдается иная закономерность: с увеличением давления уменьшаются значения  $M_k$ .

В табл. 2 приведены результаты корреляционного анализа между  $P$  и  $M_k$ . Из таблицы видно, что для монтмориллони-

товой глины в классе 1 расчетное значение коэффициента корреляции больше табличного –  $r_p = -0,86 > r_T = 0,44$  и в классе 2 –  $r_p = 0,81 > r_T = 0,44$ . Это свидетельствует о том, что в этих классах давление оказывает существенное влияние на формирование энергетического потенциала на поверхности монтмориллонитовых кристал-

лов. При этом в классе 1 с увеличением давления энергетический потенциал возрастает, а в классе 2, наоборот, – уменьшается. Связь между  $P$  и  $M_k$  в классе 3 выявить не удалось ( $r_p = 0,38 < r_T = 0,44$ ), хотя тенденция понижения энергетического потенциала на поверхности кристаллитов наблюдается.



**Рис. 2.** Изменение области когерентного рассеивания  $M_k$  монтмориллонитовой (а) и каолиновой (б) глин от давления

Для каолиновой глины в классе 1 связь между  $P$  и  $M_k$  выявить не удалось. В классе 2 расчетное значение коэффициента корреляции между  $P$  и  $M_k$  больше табличного –  $r_p = -0,77 > r_T = 0,44$  и в классе 3  $r_p = -0,46 > r_T = 0,44$ . Это свидетельствует о том, что в этих классах с увеличением давления энергетический потенциал возрастает.

На основании выявленных статистических связей разработаны математические модели, позволяющие прогнозировать энергетический потенциал на поверхности частицы в зависимости от давления.

Для монтмориллонитовой глины уравнения имеют следующий вид:  
класс 1 –  $M_k = 164,8481 - 0,3869P$ ,  
класс 2 –  $M_k = 105,8734 + 0,1022P$ ,  
класс 3 –  $M_k = 162,0443 + 0,0113P$  (оценочная).

Для каолиновой глины:  
класс 1 –  $M_k = 228,0514 + 0,377P$  (оценочная),

класс 2 –  $M_k = 236,4179 - 0,0714P$ ,  
класс 3 –  $M_k = 210,1848 - 0,0169P$ .

### Заключение

1. Экспериментально установлено, что с увеличением давления содержание глинистых минералов уменьшается, а прочие минералы изменяются разнонаправленно.

2. Статистически доказано, что давления  $P = 125$  МПа и  $P = 750$  МПа являются граничными, поэтому можно выделить три класса: 1-й – при давлениях до 125 МПа, 2-й – от 125 до 750 МПа и 3-й – больше 750 МПа. В каждом классе интенсивность и направленность процессов формирования минерального состава глин имеют индивидуальную специфику.

3. Выбран и обоснован комплексный показатель  $M_k$ , характеризующий энергетический потенциал поверхности глинистой частицы. Он интерпретируется следующим образом: чем меньше значение

Мк, тем выше энергетический потенциал поверхности частицы.

4. В монтмориллонитовой глине при давлениях до 125 МПа энергетический потенциал возрастает и принимает максимальные значения ( $M_k = 14,7$ ). С увеличением давления от 125 до 2200 МПа наблюдается уменьшение энергетического потенциала, о чем свидетельствует более высокое значение  $M_k = 17,7$ . В каолинитовой глине выявлена иная закономерность: с увеличением давления от 0 до 2000 МПа наблюдается рост энергетического потенциала на поверхности частиц, о чем свидетельствуют более низкие значения комплексного показателя  $M_k$ . Так, в исходной пробе ( $P=0$  МПа)  $M_k = 26,3$ , а при давлении 2000 МПа значения этого критерия уменьшаются до  $M_k = 18,8$ .

5. На основании выявленных статистических связей разработаны математические модели, позволяющие прогнозировать энергетический потенциал на поверхности монтмориллонитовой и каолинитовой частиц в зависимости от давления.

Дифрактометрический анализ проб глин проводился на оборудовании Сектора наноминералогии Пермского государственного национального исследовательского университета под руководством д-ра геол.-мин. наук, профессора Б.М. Осовецкого, которому авторы выражают свою глубокую признательность.

#### Библиографический список

Горбунов Н.И., Цюрупа И.Г., Шурыгина Е.А. Рентгенограммы, термограммы и кривые обезвоживания минералов, встречающихся в почвах и глинах. М.: Из-во АН СССР, 1952. 187 с.

Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1985. 398 с.

Осинов В.И. Кристаллохимические закономерности гидрофильности глинистых минералов // Вестник МГУ. Сер. 4. Геология. 1976. №5. С.107–110.

Осинов В.И., Соколов В.Н. Глины и их свойства. Состав, строение и формирование свойств. М.: ГЕОС, 2013. 576 с.

Пушкарева Г.И. Влияние температурной обработки брусита на его сорбционные свойства // ФТПРПИ. 2000. №6. С.90–93.

Pecharsky V., Zavalij P. Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials, Second Edition. Springer US, 2009. 744 p.

Рентгенографический количественный фазовый анализ (РКФА) глинистых минералов (каолинита, гидрослюда, монтмориллонита): метод. рекомендации №139. НСОМ-МИ ВИМС.1999.

Сапронова Ж.А., Лесовик В.С., Гомес М.Ж., Шайхиева К.И. Сорбционные свойства УФ-активированных глин Ангольских месторождений // Вестник КазНУ. 2015. Т.18, №1. С.91–93.

Середин В.В., Красильников П.А., Медведева Н.А. Изменение электрокинетического потенциала глинистых коллоидов в водной и углеводородной средах // Геоэкология, инженерная геология, гидрогеология, геокриология. 2017. №1. С.66–74.

Seredin V.V., Rastegayev A. V., Panova E. G., Medvedeva N. A. Changes in Physical-Chemical Properties of Clay under Compression// International Journal of Engineering and Applied Sciences (IJEAS). 2017. March.

Франк-Каменецкий В.А. Рентгенография основных типов порообразующих минералов (слоистые и каркасные силикаты). Л.: Недра, 1983. 359 с.

Шлыков В.Г. Рентгеновский анализ минерального состава дисперсных грунтов. М.: ГЕОС, 2006. 176 с.

Шлыков В.Г. Использование структурных характеристик глинистых минералов для оценки физико-химических свойств дисперсных грунтов // Геоэкология. 2000. №1. С.43–52.

Plić B., Mitrović A., Radonjanin V., Malešev M., Zdujić M. Effects Of Mechanical And Thermal Activation On Pozzolanic Activity Of Kaolin Containing Mica// Applied Clay Science. 2016. Т.123. S.173–181.

Zhu X., Zhu Z., Lei X., Yan C. Defects in structure as the sources of the surface charges of kaolinite// Applied Clay Science. 2016. Т.124-125. S.127–136.

Friedlander L.R., Glotch T.D., Phillips B.L., Vaughn J.S., Michalski J.R. Examining structural and related spectral change in marsrelevant phyllosilicates after experimental impacts between 10-40 Gpa// Clays And Clay Minerals. 2016. Т.64.№3. S. 189–209

- Sun D., Zhang L., Zhang B., Li J. Evaluation and prediction of the swelling pressures of Gmz bentonites saturated with saline solution// Applied Clay Science. 2015. T. 105–106. C. 207–216.
- Cora I., Dódonoy I., Pekker P. Electron crystallographic study of a kaolinite single crystal// Applied Clay Science. 2014. T. 90. C. 6–10.
- Stefani V.F., Conceição R.V., Balzaretto N.M., Carniel L.C. Stability of lanthanum-saturated montmorillonite under high pressure and High temperature conditions // Applied Clay Science. T. 102. C. 51–59.
- Lepoitevin M., Janot J.-M., Dejardin P., Balme S., Jaber M., Guégan R., Henn F. Bsa and Lysozyme Adsorption On Homoionic Montmorillonite: Nfluence Of The Interlayer Cation// Applied Clay Science. T. 95.C. 396–402.

## To the Problem of the Clay Particles Energy Potential Assessment

V.V. Seredin, T.U. Parshina, G.A. Isaeva

Perm State University, 15 Bukireva Str., Perm 614990, Russia

E-mail: seredin@nedra.perm.ru

Clay is a natural material, which surface of the particles is energetically active. This clay property is widely used in the industry as sorbents. However, clay sorption activity is different for various pollutants, and work aimed to increase their sorption activity is still under way. This work objective was to study the pressure influences on the activity of the clay particles surface. The experiments showed that increase of pressure results in the decrease in the content of clay minerals, while other minerals change in different manner. It has been statistically proved that pressures  $P = 125$  MPa and  $P = 750$  MPa are bounding values that allows identifying the three classes. The first class is related to the pressures under 125 MPa, the second comprises the range from 125 MPa to 750 MPa, and the third class is for the pressures above 750 MPa. In each class, the intensity and direction of the proceeding of processes of mineral clay composition alteration have specific features. Based on theoretical and experimental studies it was established that the less the value of indicator  $M_k$ , the higher the energy potential of the particle surface. It achieves the maximum values ( $M_k = 14.7$ ) in montmorillonite clay under pressure of 125 MPa, and, conversely, with an increase in pressure up to 2200 MPa the  $M_k$  value decreases ( $M_k = 17.7$ ). A different behavior was observed in kaolinite clay. The energy potential on the particle surface increases with an increase in pressure from  $M_k = 26.3$  to  $M_k = 18.8$  ( $P = 2000$  MPa). Mathematical models, which make it possible to predict energy potential on the surface of montmorillonite and kaolinite particles depending on the pressure, have been developed based on the found statistical relations.

Key words: *kaolinite and montmorillonite clay; surface energy of particles; high pressure.*

### References

- Gorbunov N.I., Tsyurupa I.G., Shurygina E.A. 1952. Rentgenogrammy, termogrammy i krivyye obezvozhivaniya mineralov, vstrechayushchikhsya v pochvakh i glinakh [Radiograms, thermograms and curves of dehydration of minerals found in soils and clays]. Moscow, AN USSR Publ., p. 187. (in Russian)
- Deryagin B.V., Churayev N.V., Muller V.M. 1985. Poverkhnostnyye sily [Surface forces]. Moscow, Nauka, p. 398. (in Russian)
- Osipov V.I. 1976. Kristallokhimicheskiye zakonomernosti gidrofilnosti glinistykh mineralov

- [Crystal-chemical regularities of the hydrophilic nature of clay minerals]. Vestnik of MGU. Seriya 4. Geologiya. 5:107-110. (in Russian)
- Osipov V.I., Sokolov V.N.* 2013. Gliny i ikh svoystva. Sostav, stroyeniye i formirovaniye svoystv [Clays and their properties. Composition, structure and formation of properties.]. Moscow, GEOS, p. 576. (in Russian)
- Pushkareva G.I.* 2000. Vliyaniye temperaturnoy obrabotki brusita na ego sorbtionnye svoystva [Influence of temperature processing of brucite on its sorption properties]. FTPrPI – Physical and technical problems of development of mineral resources. 6:90-93. (in Russian).
- Pecharsky V., Zavalij P.* 2009. Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials, Springer, p. 744.
- Rentgenograficheskiy kolichestvennyy fazovyy analiz (RKFA) glinistykh mineralov (kaolinita, gidroslyudy, montmorillonita). Metodicheskiye rekomendatsii [Quantitative Phase Analysis by X-Ray Diffraction (Q-PXRD) of clay minerals (kaolinite, illite, montmorillonite). Guidelines], NSOMMI VIMS, 1999. (in Russian)*
- Sapronova Zh.A., Lesovik V.S., Gomes M.Zh., Shaykhiyeva K.I.* 2015. Sorbtionnye svoystva UF-aktivirovannykh glin Angolskikh mestorozhdeniy [Sorption properties of UV treated clay of Angolan deposits]. Vestnik of KazNRTU, 18(1):91-93. (in Russian)
- Seredin V.V., Krasilnikov P.A., Medvedeva N.A.* 2017. Izmeneniye elektrokineticheskogo potentsiala glinistykh kolloidov v vodnoy i uglevodorodnoy sredakh. [Change in the electrokinetic potential of clay colloids in the aqueous and hydrocarbon media]. Geoekologiya, inzhenernaya geologiya, gidrogeologiya, geokriologiya. 1:66-74 (in Russian).
- Seredin V.V., Rastegayev A. V., Panova E. G., Medvedeva N. A.* 2017. Changes in Physical-Chemical Properties of Clay under Compression// International Journal of Engineering and Applied Sciences (IJEAS). 4(3):22-29.
- Frank-Kamenetskiy V.A.* 1983. Rentgenografiya osnovnykh tipov porodoobrazuyushchikh mineralov (sloistye i karkasnye silikaty) [Radiography of the main types of rock-forming minerals (layered and framework silicates)]. Leningrad, Nedra, p. 359 (in Russian)
- Shlykov V.G.* 2006. Rentgenovskiy analiz mineralnogo sostava dispersnykh gruntov [X-ray analysis of the mineral composition of dispersed soils]. Moscow, GEOS, p. 176. (in Russian)
- Shlykov V.G.* 2000. Ispolzovaniye strukturnykh kharakteristik glinistykh mineralov dlya otsenki fiziko-khimicheskikh svoystv dispersnykh gruntov [The use of structural characteristics of clay minerals for assessment of physical and chemical properties of dispersed soils]. Geoekologiya. 1:43-52. (in Russian)
- Ilić B., Mitrović A., Radonjanin V., Malešev M., Zdujić M.* 2016. Effects of mechanical and thermal activation on pozzolanic activity of kaolin containing mica. Applied Clay Science. 123:173–181.
- Zhu X., Zhu Z., Lei X., Yan C.* 2016. Defects in structure as the sources of the surface charges of kaolinite. Applied Clay Science. 124-125:127–136. doi: 10.1016/j.clay.2016.01.033
- Friedlander L.R., Glotch T.D., Phillips B.L., Vaughn J.S., Michalski J.R.* 2016. Examining structural and related spectral change in mars-relevant phyllosilicates after experimental impacts between 10-40 Gpa. Clays And Clay Minerals. 64(3):189–209. doi: 10.1346/CCMN.2016.0640302
- Sun D., Zhang L., Zhang B., Li J.* 2015. Evaluation and prediction of the swelling pressures of GMZ bentonites saturated with saline solution. Applied Clay Science. 105-106:207–216. doi: 10.1016/j.clay.2014.12.032
- Cora I., Dódonny I., Pekker P.* 2014. Electron crystallographic study of a kaolinite single crystal. Applied Clay Science. 90:6–10. doi: 10.1016/j.clay.2013.12.034
- Stefani V.F., Conceição R.V., Balzaretto N.M., Carniel L.C.* 2014. Stability of lanthanum-saturated montmorillonite under high pressure and high temperature conditions. Applied Clay Science. 102:51–59. doi: 10.1016/j.clay.2014.10.012
- Lepoitevin M., Janot J.-M., Dejardin P., Balme S., Jaber M., Guégan R., Henn F.* BSA and lysozyme adsorption on homoionic montmorillonite: Influence of the interlayer cation. Applied Clay Science. 95:396–402. doi:10.1016/j.clay.2014.05.003