

## ИНЖЕНЕРНАЯ ГЕОЛОГИЯ, МЕРЗЛОТОВЕДЕНИЕ И ГРУНТОВЕДЕНИЕ

УДК 552.525

### **Закономерности изменения содержания связанной воды в каолинитовой глине при ее сжатию высокими давлениями**

**В.В. Середин, Н.А. Медведева, А.В. Анюхина, А.В. Андрианов**

Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614990, Пермь, ул. Букирева, 15. E-mail: seredin@nedra.perm.ru

*(Статья поступила в редакцию 20 сентября 2018 г.)*

Целью работы является изучение изменения потери масс связанной воды каолинитовой глины, подверженной сжатию высоким давлением. В процессе экспериментальных исследований установлено, что давление оказывает разнонаправленное влияние на потерю массы связанной воды в глинах. До 125 МПа оно оказывает более существенное воздействие на потерю массы связанной воды. Это обусловлено тем, что на поверхности частиц формируются дефекты, которые являются энергетически активными «центрами». При этом наиболее значительное влияние на формирование энергетических «центров» оказывает давление в диапазоне 0-125 МПа. При увеличении давления на глину от 150 до 700 МПа установить его влияние на формирование энергетически активных «центров» достаточно сложно. Активность энергетических «центров» контролируется величиной шероховатости ( $R_c$ ) поверхности частиц. Таким образом, при техногенном воздействии на глину изменяется ее энергетический потенциал и, как следствие, физико-химические свойства, в том числе и содержание связанной воды.

Ключевые слова: *каолиновая глина, связанная вода, давление, энергия на поверхности частицы.*

DOI: 10.17072/psu.geol.17.4.359

#### **Актуальность исследования**

Содержание связанной воды в природных глинах обусловлено составом и строением твердой и жидкой компонент грунта (Злочевская и др. 1977; Кривошеева и др., 1977; Осипов, Соколов, 2013). В работе Куприной и др. (1973) описано влияние минерального состава глин, их начальной влажности и состава обменных катионов на термическую дегидратацию связанной воды. Sun и др. (2015) исследовали влияние размера частиц на вид кривых дегидратации. Выявлено, что чем меньше размер глинистых частиц, тем существеннее расхождение между кривыми дегидратации в области высоких температур. Сделан вывод о том, что в значениях энергий,

соответствующих активным центрам на базальных гранях и на сколах кристаллов, нет большого разрыва.

При решении вопросов управления свойствами грунтов разработаны технологии, основанные на техногенном воздействии на глинистый грунт. Представлены результаты исследований изменения свойств связанной воды в глинах под действием высоких температур и давлений (Злочевская и др., 1977, Sun и др., 2015). По мнению указанных авторов, при уплотнении водонасыщенных глин в первую очередь удаляется свободная вода крупных пор, затем при нагрузках 1-3 МПа осмотическая вода, а при давлениях более 10 МПа начинается удаление структурированных гидратных слоев ад-

сорбционно-связанной воды. Ближайшие к твердой поверхности слои воды не сжимаются при нагрузках в десятки МПа, а монослой – при нагрузках в сотни МПа (Кривошеева и др., 1977, Stefani и др., 2014). Давление на глину повышает их сорбционную активность (Seredin и др., 2017).

По мнению авторов многих работ (Zhu и др., 2016, Шлыков, 2006, Seredin и др. 2018, Осипов, 2011), содержание связанной воды в глинах во многом определяется энергетическим потенциалом поверхности глинистых частиц. В.В Болдырев в своей обзорной работе отмечал, что высокие давления влияют на изменения структуры твердой частицы и прежде всего вызывают концентрации различного рода дефектов, изменения межатомного расстояния, углов связей и изменения, происходящие в атомах и ионах (2006). Исследуя реакции твердого вещества, в основном металлов и жидкостей, он подчеркнул, что наиболее важную роль в физико-химических процессах между ними играют дефекты – дислокации на поверхности твердой частицы.

Из приведенного выше видно, что, несмотря на имеющиеся исследования, вопросы влияния высокого давления на изменения физико-химических свойств глин изучены недостаточно полно. Поэтому целью работы является изучение изменения потери масс связанной воды каолиновой глины, подверженной сжатию высоким давлением.

Объектом исследования стал каолинит Челябинского месторождения.

По результатам дифрактометрического анализа каолиновая глина содержит минерал группы каолинита – 74%, иллит 7%, а также кварц – 19%. По гранулометрическому составу глина сложена следующими фракциями (Ф):  $\Phi_{<0,005}$  – 44,5%,  $\Phi_{0,005-0,01}$  – 15,5%,  $\Phi_{0,01-0,05}$  – 30,2%,  $\Phi_{>0,05}$  – 9,8% (Seredin и др., 2017). Плотность минеральных частиц  $\rho=2,68\text{г/см}^3$ , число пластичности  $I_L=36,7$ .

## Методика исследований

Изменения содержания (массы) воды в глинах в условиях высоких давлений изучались пошагово. На первом этапе подготовили образцы для термогравиметрического анализа. Для этого исходный каолиновый грунт растирали в ступке пестиком, после чего грунт навеской до 1 г помещался в прессовый прибор, где он подвергался сжатию давлениями от 0 до 1700 МПа. Для эксперимента было изготовлено 69 проб, по 3 образца для каждой ступени давлений. Готовые образцы были выдержаны в эксикаторе с силикагелем в качестве наполнителя в течение 7 суток для выравнивания влажности образцов при постоянной температуре.

Следующим шагом было проведение термического анализа образцов с помощью термоанализатора STA 409 PC Luxx (Netzsch-Geratebau GmbH, Германия). Данный прибор позволяет одновременно проводить термогравиметрию (ТГ) и дифференциальный термический анализ (ДТА). В ходе проведения эксперимента получены термограммы, на которых показано изменение первоначальной массы образца (в %) при нагревании от 18 до 1000°C. Нагрев проводился со скоростью 10°C в минуту в атмосфере аргона.

Шероховатость ( $R_c$ ) определяли по следующей методике (Середин и др., 2018): на АСМ изучаемые образцы глины, подверженные давлению, сканировали в полуконтактном режиме для определения их топологии. Выбирали три сканируемые области: одна в центре образца и две на периферии. Затем рассчитывалась шероховатость по формуле

$$R_c = (\sum R_i)/N,$$

где  $\sum R_i$  – сумма измерений неровностей поверхности образца;  $N$  – число точек измерений.

Удельную поверхностную энергию частиц находили следующим образом (Кузнецова и др., 2013): первоначально вычисляли силу адгезии по формуле

$$F_a = k \times \Delta \text{Height},$$

где  $k$  – жесткость кантиливера, равная

0,01 Н/м,  $\Delta$  Height – величина отклонения консоли.

Затем определяли удельную поверхностную энергию (работа адгезии) согласно теории Дерягина–Муллера–Топорова для контакта жестких материалов по формуле

$$\gamma = F_a / (2\pi R),$$

где  $F_a$  – сила адгезионного взаимодействия между наконечником зонда и поверхностью, нН (наноНьютон);  $R$  – радиус наконечника зонда, равный 10 нм.

Информация обрабатывалась геологическими и вероятностно-статистическими методами.

### Результаты исследований

Результаты экспериментальных исследований представлены на термограммах (рис.1) в виде кривой ТГ, которая отражает изменения (потери) массы вещества ( $m, \%$ ) и скорости потери масс ( $V_m, \%$  в минуту), как первой производной от ТГ. По кривой ДСК оценивали величину удельного теплового потока – тепла, затраченного на потерю массы вещества ( $Q, \text{Дж/г}$ ) и скорость теплового потока ( $V_Q, \text{Дж/г}$  в минуту), как первую производную от ДСК.

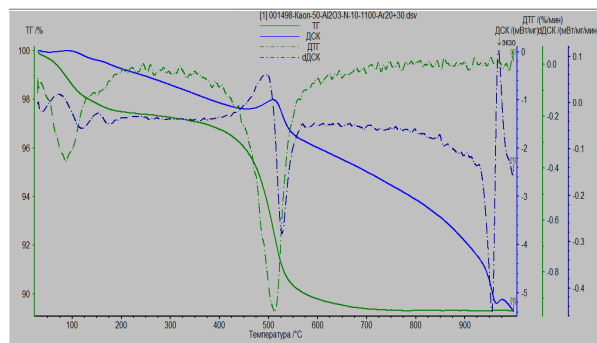


Рис. 1. Термограмма изменения массы образца каолиновой глины

На кривой ДСК можно выделить четыре пика, которые соответствуют трем эндотермическим эффектам и одному экзотермическому эффекту в установленных интервалах температур.

Первый эндотермический эффект соответствует интервалу температур  $t=85-125^\circ\text{C}$  и связан с потерей массы рыхлосвязанной формы воды ( $m_p$ ). Второй – при

$t=150-200^\circ\text{C}$  – обусловлен потерей прочносвязанной формы воды ( $m_n$ ).

Третий – при  $t=450-550^\circ\text{C}$  – связан с выделением воды поверхностью кристаллита ( $m_{он}$ ).

Четвертый эффект соответствует интервалу температур  $t=950-1000^\circ\text{C}$  и является экзотермическим, обусловлен потерей массы воды кристаллической решетки минерала ( $m_{пк}$ ).

Однако стоит отметить, что при нагревании глины до  $900^\circ\text{C}$  и выше (4 класс) в ней протекают процессы перекристаллизации, приводящие к перестройке кристаллической решетки с образованием муллита. Поэтому потеря массы  $m_{пк}$  складывается из массы воды кристаллической решетки и продуктов перекристаллизации глины.

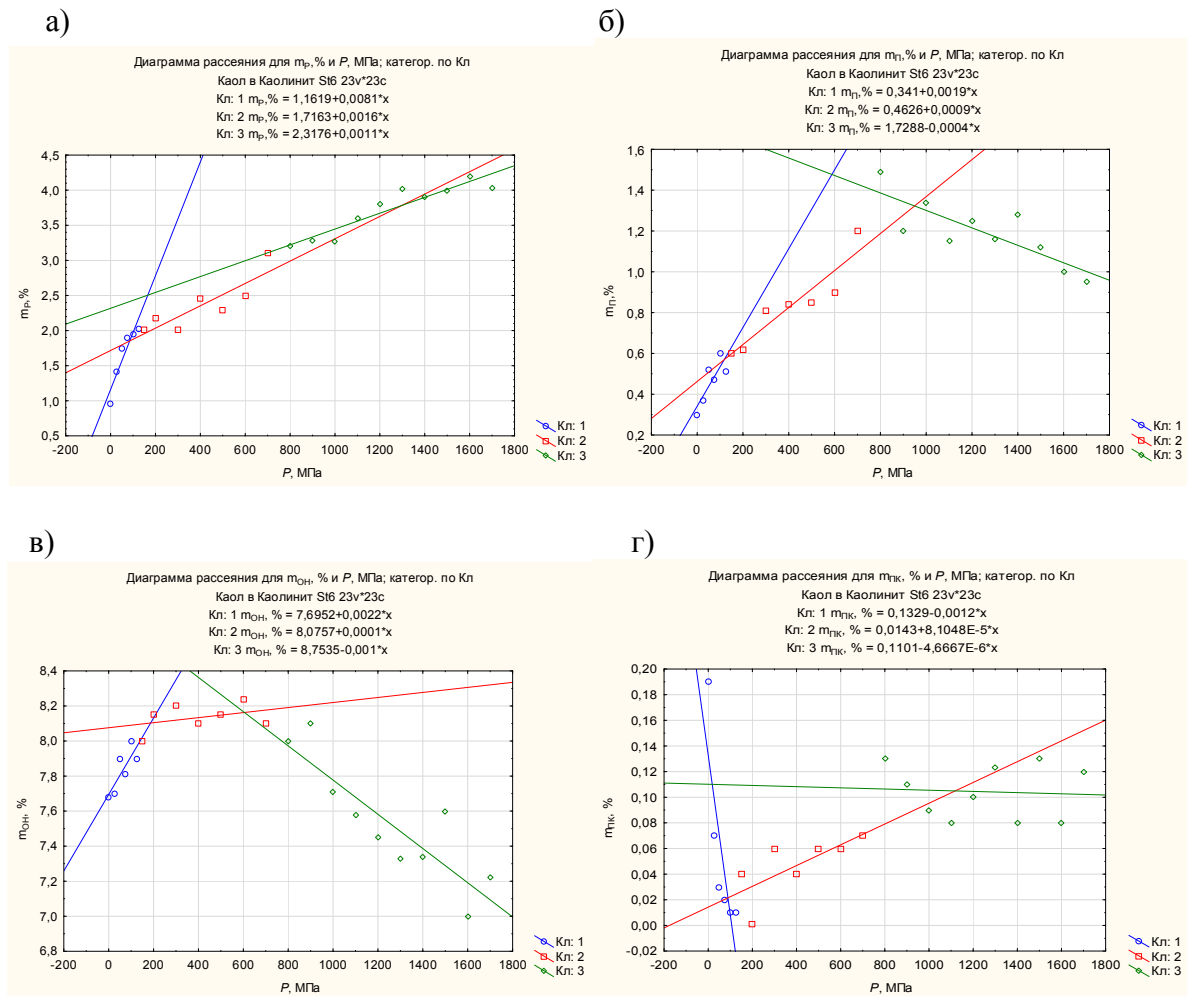
Таким образом, благодаря термограммам получены исходные данные по потерям масс связанной воды в образцах каолиновой глины, подверженной сжатию высоким давлением. Ниже рассмотрим степень влияния давления на изменение потери масс связанной воды.

### Обсуждение результатов исследований

#### Влияние давления на изменения потерь масс связанной воды

Для оценки степени влияния давления ( $P$ ) на потерю масс связанной воды ( $m_p, m_n, m_{он}, m_{пк}$ ) использованы статистические методы. На рис. 2 приведены диаграммы рассеивания между давлением ( $P$ ) и потерей масс рыхлосвязанной ( $m_p$ ), прочносвязанной ( $m_n$ ) вод, воды поверхности кристаллита ( $m_{он}$ ) и кристаллической решетки минерала ( $m_{пк}$ ).

Видно, что для рыхлосвязанной формы воды (рис. 2,а) с увеличением давления  $m_p$  возрастает. При этом максимальная скорость увеличения потерь масс наблюдается в диапазоне давлений 0-125 МПа. В интервале давлений от 125 до 700 МПа скорость потери массы воды снижается, а при дальнейшем повышении ( $P=700-1650$  МПа) величина  $m_p$  принимает наименьшие значения.



**Рис. 2.** Диаграмма рассеяния между давлением ( $P$ ) и потерей масс рыхлосвязанной ( $m_p$ ), прочносвязанной ( $m_n$ ) вод, воды поверхности кристаллита ( $m_{он}$ ) и кристаллической решетки минерала ( $m_{нк}$ )

Для потери масс прочносвязанной воды наблюдается иная закономерность: с увеличением давления до 700 МПа возрастает  $m_p$ , а при  $P > 700$  МПа, наоборот,  $m_p$  снижается. Подобная тенденция наблюдается для  $m_{он}$  воды поверхности кристаллита. Для потери масс воды кристаллической решетки минералов установлена иная последовательность: с ростом нагружаемого давления до 125 МПа происходит потеря массы воды кристаллической решетки минерала. Дальнейшее увеличение до 700 МПа приводит к тому, что  $m_{нк}$  возрастает. Последующее увеличение до 1650 МПа не оказывает влияния на изменение  $m_{нк}$ .

Таким образом, давление разнонаправленно воздействует на изменение потери

масс связанной воды в образцах каолиновой глины. Выделяется три класса давлений: класс 1 при  $P=0 - 125$  МПа, класс 2 при  $P=125-700$  МПа и класс 3 при  $P=700-1650$  МПа. Ниже рассмотрим закономерности изменения масс связанной воды в каждом классе и на основании выявленных закономерностей попытаемся разработать математические модели, позволяющие прогнозировать потерю масс связанной воды в образцах глины, подверженной высокому давлению.

### **Прогноз потерь масс связанной воды от давления в каждом классе**

Для прогноза потерь масс связанной воды от давления в каждом классе ис-

пользовали корреляционный и регрессионный анализы. Суть их заключается в том, что если между давлением и потерей масс связанной воды наблюдаются статистические связи ( $r_p > r_k$ ), то это дает возможность рассчитать математические модели, позволяющие прогнозировать изменения масс связанной воды от давления, прилагаемого к глинам.

Для реализации поставленной задачи рассчитаны коэффициенты парной корреляции и построены диаграммы рассеива-

ния между  $P$  и  $m$  для каждого выделенного класса давлений. Следует отметить, что экспериментальные данные по показателям величина шероховатости поверхности частиц ( $R_c$ ), удельная энергия на поверхности частиц ( $\gamma_n$ ) и между частицами ( $\gamma_m$ ) получены в диапазоне давлений 0-800 МПа, т.е. для классов 1 и 2. Поэтому в дальнейшем анализе принимали участие экспериментальные данные классов 1 и 2. Результаты приведены в таблице и на рис. 2.

#### Статистики каолиновой глины

Показатели	Коэффициент корреляции ( $r_p$ )							
	Класс 1				Класс 2			
	$P$ , МПа	$R_c$ , нм	$\gamma_n$ , Н/м	$\gamma_m$ , Н/м	$P$ , МПа	$R_c$ , нм	$\gamma_n$ , Н/м	$\gamma_m$ , Н/м
$P$ , МПа	1	0,89	0,62	0,75	1,0	-0,40	0,19	-0,03
$R_c$ , нм	0,89	1	0,61	0,71	-0,40	1,0	-0,03	0,22
$m_p$ , %	0,89	0,73	0,52	0,61	0,68	-0,03	0,46	0,27
$m_n$ , %	0,72	0,66	0,66	0,72	0,59	-0,18	0,38	0,37
$m_{он}$ , %	0,78	0,74	0,31	0,73	0,06	-0,19	-0,04	-0,08
$m_{пк}$ , %	-0,63	-0,36	-0,47	-0,46	0,75	-0,29	0,26	0,21

Из таблицы видно, что в классе 1 между потерей масс связанной воды и давлением наблюдаются статистические связи, о чем свидетельствуют значимые расчетные коэффициенты парной корреляции. Так, между  $m_p$  и  $P$  расчетное значение коэффициента корреляции ( $r_p=0,89$ ) больше критического  $r_{к1}=0,55$  при уровне значимости  $\alpha=0,05$  и числе степеней свободы  $n_1=11$ . Для  $m_n$ ,  $m_{он}$ ,  $m_{пк}$  получены аналогичные результаты. Наличие статистических связей позволило разработать математические модели, позволяющие прогнозировать потерю масс связанной воды от давления, прилагаемого к глинам.

Для класса 1 построены следующие модели:

$$\begin{aligned} m_p &= 1,1619 + 0,0081 \cdot P & r_p &= 0,89 \\ m_n &= 0,3410 + 0,0019 \cdot P & r_p &= 0,72 \\ m_{он} &= 7,6952 + 0,0022 \cdot P & r_p &= 0,89 \\ m_{пк} &= 0,1329 - 0,0012 \cdot P & r_p &= 0,89 \end{aligned}$$

Для класса 2 установлены корреляционные связи между давлением ( $P$ ) и  $m_p$ ,  $m_n$ ,  $m_{пк}$ , что также позволило рассчитать прогнозные уравнения связи:

$$m_p = 1,7163 + 0,0016 \cdot P \quad r_p = 0,68$$

$$\begin{aligned} m_n &= 0,4626 + 0,0009 \cdot P & r_p &= 0,59 \\ m_{пк} &= 0,0143 - 4,6667 \cdot P & r_p &= 0,75 \end{aligned}$$

В классе 3 установлены статистические связи между давлением ( $P$ ) и  $m_p$ ,  $m_n$ ,  $m_{он}$ , что также позволило рассчитать прогнозные уравнения связи:

$$\begin{aligned} m_p &= 2,3176 + 0,0011 \cdot P & r_p &= 0,93 \\ m_n &= 1,7288 - 0,0004 \cdot P & r_p &= -0,78 \\ m_{он} &= 8,7535 - 0,0010 \cdot P & r_p &= -0,87 \end{aligned}$$

Таким образом, давление оказывает разнонаправленное влияние на потерю массы связанной воды в глинах. Следует отметить, что в классе 1 давление более существенно воздействует на потерю массы связанной воды, чем в классах 2 и 3. Описанные закономерности – внешнее проявление внутренних изменений в глинах, подверженных внешнему техногенному воздействию (давлению). Поэтому закономерно возникает вопрос о том, какие изменения в структуре глины вызывает внешнее давление и как эти изменения влияют на свойства глин. На потерю масс связанной воды наибольшее влияние оказывают два фактора – площадь удельной (активной) поверхности глин и величина

энергетического потенциала на этой поверхности. Влияние давления на изменение удельной поверхности глин и величина энергетического потенциала на этой поверхности достаточно детально изучены и представлены (Seredin и др., 2017, 2018). Ниже рассмотрим влияние энергетического потенциала на поверхности глинистых частиц, подверженных внешнему воздействию, на потерю масс связанной воды.

### **Влияние энергетического потенциала на формирование связанной воды в глинах, подверженных сжатию**

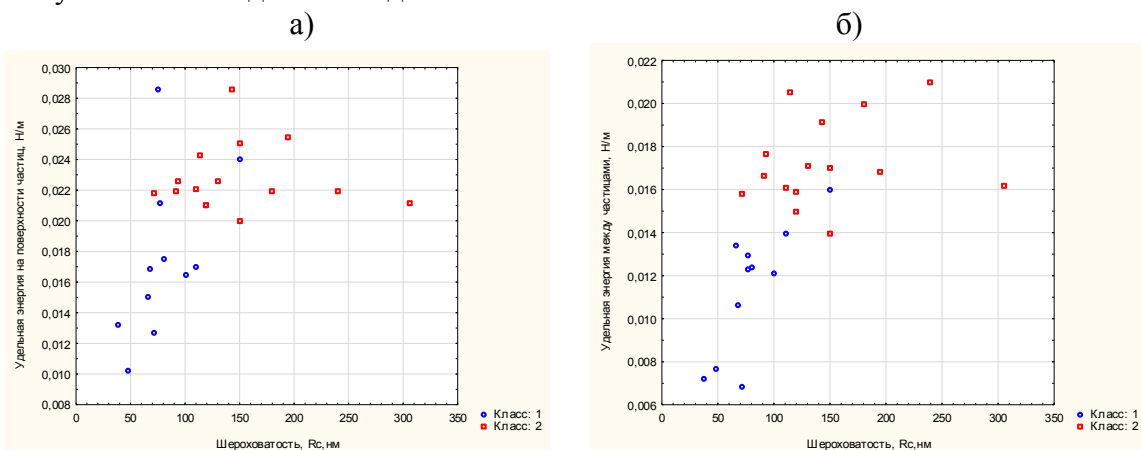
В качестве критериев оценки энергетического потенциала поверхности частицы В.В. Болдырев, предлагает использовать концентрацию различного рода дефектов, изменения межатомного расстояния, углов связей (2006), Б.К. Кара-Сал – интенсивность и уширение спектральных линий, В.В. Середин с соавторами – область когерентного рассеивания (Seredin и др., 2017, 2018), дефектность поверхности минерала, оценную через показатель шероховатости ( $R_c$ ). Авторы данной работы установили, что с увеличением давления до 125 МПа

величина шероховатости возрастает, а при дальнейшем увеличении давления  $R_c$  инвариантна к  $P$ . Отсюда следует, что при увеличении давления на каолинитовую глину до 125 МПа происходит дробление частиц, в результате которого повышается шероховатость их поверхности. При дальнейшем повышении давления интенсивное дробление частиц заканчивается, наблюдаются, вероятно, локальные разрушения, которые внешне проявляются в большой дисперсии  $R_c$  (Seredin и др., 2018).

Вышеприведенные критерии качественно отражают величину энергетического потенциала на поверхности частиц. Поэтому ниже переходим к рассмотрению вопроса о количественной оценке энергетического потенциала поверхности частиц путем изучения взаимосвязей между  $R_c$  и  $\gamma$ .

### **Оценка энергетического потенциала глин по шероховатости ( $R_c$ ) поверхности частиц**

Для количественной оценки энергетического потенциала исследовались взаимосвязи между шероховатостью и удельной поверхностной энергией частиц ( $\gamma$ ).



**Рис. 3.** Диаграмма рассеивания между шероховатостью ( $R_c$ ) и удельной энергией на поверхности частицы (а), удельной энергией между частицами (б) по классам

При наличии статистических связей рассчитывались математические модели, позволяющие прогнозировать энергетический потенциал (удельную поверхност-

ную энергию) по  $R_c$ . Результаты экспериментальных исследований представлены на рис. 3.

Из рис. 3 видно, что с увеличением шероховатости поверхности частицы удельная поверхностная энергия возрастает. При этом в классе 1 ( $P=0 - 125$  МПа) влияние шероховатости на удельную энергию поверхности частицы выше, чем в классе 2 ( $P=150 - 700$  МПа). Об этом свидетельствуют коэффициенты парной корреляции (см. таблицу). Так, между  $R_c$  и  $\gamma_n$  в классе 1 коэффициент корреляции составляет  $r_p=0,61$ , а в классе 2  $r_p = -0,22$ . Подобная закономерность характерна для  $R_c$  и  $\gamma_m$ . В классе 1 коэффициент корреляции  $r_p = 0,71$ , а в классе 2  $r_p = -0,26$ . Полученные нами экспериментальные данные не противоречат опубликованным результатам (Середин и др., 2018).

Наличие статистических связей в классе 1 позволило рассчитать следующие математические модели:

$$\gamma_n = 0,0102 + 9,114 \cdot 10^{-5} R_c,$$

$$\gamma_m = 0,0053 + 7,6342 \cdot 10^{-5} R_c$$

Таким образом, при сжатии каолининовой глины с ее последующим сдвигом на поверхности частиц формируются дополнительные дефекты, которые являются энергетически активными «центрами». Активность сформированных центров контролируется величиной шероховатости ( $R_c$ ), о чем свидетельствуют статистические связи между  $R_c$  и  $\gamma$ .

При этом наиболее существенное влияние на формирование активных энергетических центров на поверхности частиц оказывает нагружаемое давление в диапазоне 0-125 МПа (класс 1). При увеличении давления на глину от 150 МПа до 700 МПа (класс 2) установить влияние давления на формирование энергетически активных центров не удалось. Об этом свидетельствуют незначимые коэффициенты парной корреляции между шероховатостью и удельной поверхностной энергией частиц.

Ниже рассмотрим влияние дефектности (шероховатости) поверхности частиц на формирование связанной воды в глине.

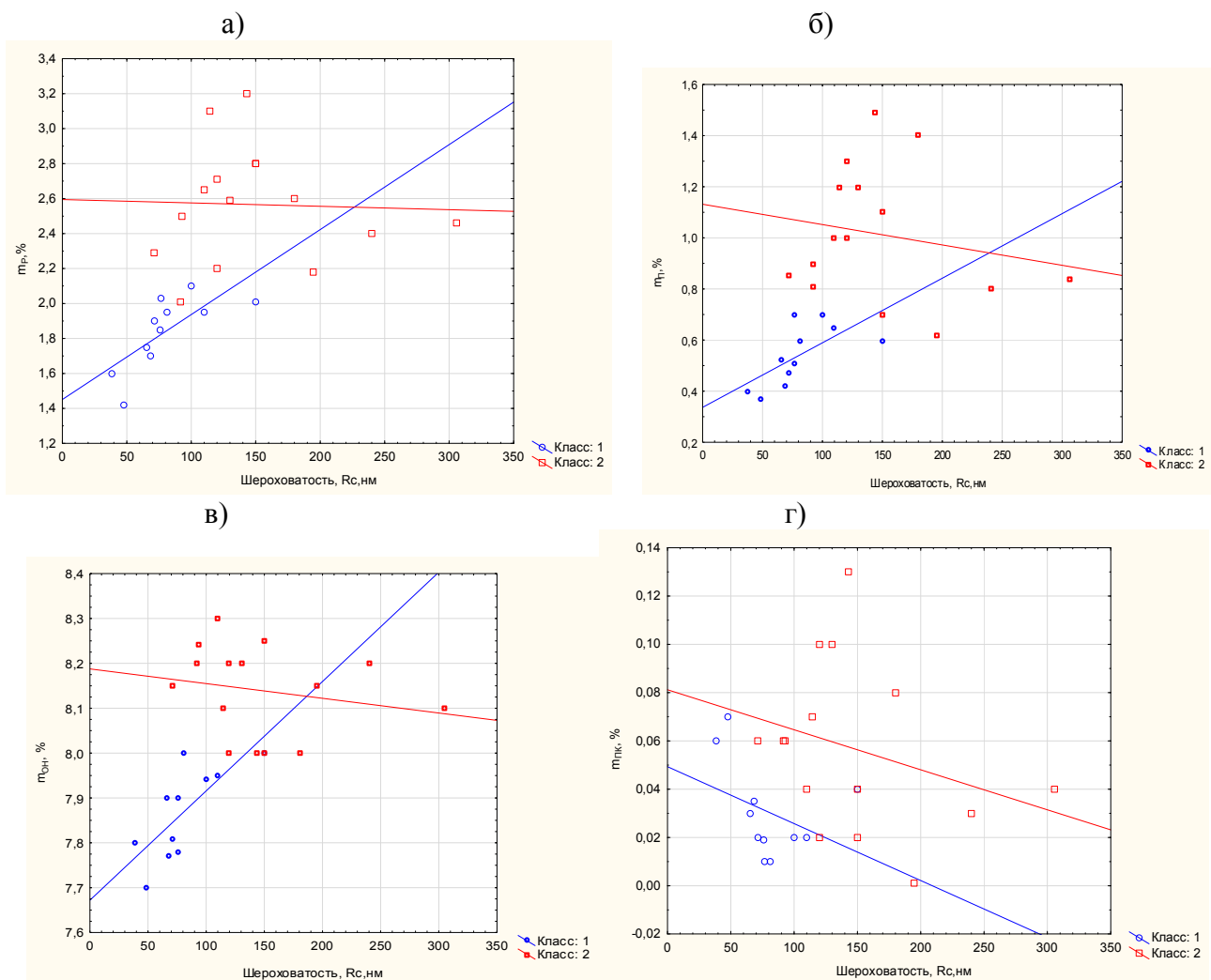
### **Влияние шероховатости (энергетического потенциала) на потерю масс связанной воды в глине**

Для изучения влияния шероховатости (энергетического потенциала) поверхности частицы на потерю масс связанной воды в каолининовой глине использованы корреляционный и регрессионный анализы. На рис. 4 приведены диаграммы рассеивания между  $m$  и  $R_c$  для каждого класса.

Из рис. 4 видно, что в классе 1 с увеличением шероховатости возрастают потери масс рыхло- и прочносвязанной вод, а также воды поверхности кристаллитов. Потеря массы воды кристаллической решетки минерала, наоборот, с увеличением давления уменьшается. В классе 2 выявить взаимосвязь между  $m$  и  $R_c$  не удалось.

Для оценки влияния шероховатости на потерю масс связанной воды в глине использовали коэффициент корреляции, который интерпретировали следующим образом: чем выше значение  $r$  между  $m$  и  $R_c$ , тем большее влияние оказывает шероховатость (дефектность) на изменение масс связанной воды (сорбцию) в глине. Результаты расчетов приведены в таблице. Видно, что в классе 1 шероховатость (дефектность) поверхности частиц оказывает практически одинаковое влияние на формирование масс рыхло- и прочносвязанной вод, а также воды поверхности кристаллитов. Об этом свидетельствуют незначительные изменения коэффициентов корреляции  $r_p=0,66-0,74$ . На потерю массы воды кристаллической решетки шероховатость не оказывает существенного влияния ( $r_p=-0,36 < r_1=0,55$ ). Для класса 2 влияние  $R_c$  на  $m$  выявить не удалось.

Таким образом, обработка глины высоким давлением вызывает изменение структуры, которая формирует энергетический потенциал на поверхности частиц, а последний определяет сорбционную активность глин.



**Рис. 4.** Диаграмма рассеивания между  $m$  и  $R_c$  для классов 1 и 2: а) рыхлосвязанная вода; б) прочносвязанная вода; в) вода поверхности кристаллита; г) вода кристаллической решетки минерала

## Заключение

Установлено, что давление оказывает разнонаправленное влияние на потерю массы связанной воды в глинах. Следует отметить, что до 125 МПа давление оказывает более существенное воздействие на потерю массы связанной воды, чем при больших давлениях.

Это обусловлено тем, что при обработке каолиновой глины давлением на поверхности частиц формируются дефекты, которые являются энергетически активными «центрами». При этом наиболее значительное влияние на формирование энергетических «центров» на поверхности частиц оказывает давление в диапазоне 0–125 МПа. При увеличении давления на глину от 150 МПа до 700 МПа установить

влияние давления на формирование энергетически активных «центров» достаточно сложно. Активность энергетических «центров» контролируется величиной шероховатости ( $R_c$ ) поверхности частиц.

Таким образом, при техногенном воздействии на глину изменяется ее энергетический потенциал и, как следствие, физико-химические свойства, в том числе и содержание связанной воды в каолинитовой глине.

## Библиографический список

Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ // Успехи химии. 2006. Т.75, №3. С.203-216.



- Галкин В.И., Растегаев А.В., Галкин С.В. Вероятностно-статистическая оценка нефтегазоносности локальных структур/ Уро РАН. Екатеринбург, 2001. 277с.
- Григорьев М.В., Молчунова Л.М., Буякова С.П., Кульков С.Н. Влияние механической обработки на структуру и свойства порошка нестехиометрического карбида титана // Изв. высших учебных заведений. Физика. 2013. Т.56, №7/2. С. 206-210.
- Злочевская Р.И., Королев В.А., Кривошеева З.А., Сергеев Е.М. О природе изменения свойств связанной воды в глинах под действием повышающих температур и давлений // Вестник Моск. ун-та. Сер. Геология. 1977. №3. С.80-96.
- Кара-Сал Б.К., Сапелкина Т.В. Повышение адсорбционных свойств глинистых пород Тувы в зависимости от методов активации // Актуальные проблемы современной науки. 2012. №5. С. 158-162.
- Кривошеева З.А., Злочевская Р.И., Королев В.А., Сергеев Е.М. О природе изменения состава и свойств глинистых пород в процессе литогенеза // Вестник Моск. ун-та. Сер. Геология. 1977. №4. С. 60-73.
- Кузнецова Т.А., Чижик Н.В., Ширяева Т.И. Микрозонды для определения силы адгезии и удельной поверхностной энергии методом атомно-силовой микроскопии // Приборы и методы измерений. 2013. №1(6). С. 41-45.
- Куприна Г.А. Особенности термической дегидратации монтмориллонитовой и каолиновой глин и состояния в них связанной воды // Вопросы инженерной геологии и грунтоведения. М.: Изд-во МГУ, 1973. Вып.3, С. 56-67.
- Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии РАН / Институт физики микроструктур. Нижний Новгород, 2004. 110 с.
- Осипов В.И. Внутрикристаллическое разбухание глинистых минералов// Геоэкология. 2011. №5. С.387-398.
- Осипов В.И., Соколов В.Н. Глины и их свойства. М.:ГЕОС, 2013. 576с.
- Сергеев Е.М., Голодковская Г.А., Зиангиров Р.С., Осипов В.И., Трофимов В.Т. Грунтоведение. М.:Изд-во МГУ, 1973. 386с.
- Середин В.В. Способ построения паспортов прочности горных пород//Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 1985. № 5. С. 110.
- Середин В.В., Красильников П.А., Медведева Н.А., Паршина Т.Ю., Пешкова Т.А. Закономерности изменения структурных связей (электрокинетического потенциала) глинистых частиц в водном растворе//Современные проблемы науки и образования. 2015. № 2-2. С. 888.
- Середин В.В., Федоров М.В., Лунегов И.В., Медведева Н.А. Закономерности изменения сил адгезии на поверхности частиц каолиновой глины, подверженной сжатию // Инженерная геология. 2018. Т. 13, №3. С. 8-18.
- Уэндланд У. Термические методы анализа: пер. с англ. М.: Мир, 1978. 526 с.
- Шлык В.Г. Рентгеновский анализ минерального состава дисперсных грунтов. М.: ГЕОС, 2006. 176 с.
- Seredin V.V., Rastegaev A.V., Galkin V.I., Panova E.G., Parshina T.Y. Investigation of Formation Laws of Clays Composition under High Pressures// International Journal of Engineering Research & Science (IJOER). 2017. October.Vol.3, Iss.10. P. 33-42.
- Seredin V.V., Rastegaev A.V., Galkin V.I., Isaeva, G.A., Parshina T. Yu. Changes of energy potential on clay particle surfaces at high pressures // Applied Clay Science. 2018. Vol. 155. P. 8-14.
- 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. 2014. Т. 102. С. 51-59.
- 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. Т. 105-106. С. 207-216.
- Zhu X., Zhu, Z. Lei X., Yan C.. Defects in structure as the sources of the surface charges of kaolinite// Applied Clay. Science. 2016. Vol.124-125. P. 127-136.

## Regularities of the Bound Water Content Variation in Kaolin Clay under High Pressure

V.V. Seredin, N.A. Medvedeva, A.V. Anyukhina, A.V. Andrianov

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

E-mail: seredin@nedra.perm.ru

The mass loss of a bound water of the kaolin clay subjected to high-pressure compression was studied. Based on results of experimental studies, it was found that pressure exerts a multidirectional effect on the mass loss of bound water in clays. It was established that more significant effect on the mass loss of bound water is observed when the pressure increases to up to 125 MPa, than at higher pressures. It can be explained by the formation of the energetically active "centers" on the surface of the clay particles. It is quite difficult to establish the pressure influence on the formation of energetically active "centers" in the range from  $P = 150$  MPa up to  $P = 700$  MPa. The activity of the energy "centers" is controlled by the amount of roughness ( $R_c$ ) of the surface of the particles. Thus, under technogenic impact on clay, its energy potential changes and, as well as its physicochemical properties, and the content of bound water.

Keywords: *kaolin clay; bound water; pressure; energy on the particle surface.*

### References

- Boldyrev V.V.* 2006. Mekhanokhimiya i mekhanicheskaya aktivatsiya tverdykh veshchestv [Mechanical chemistry and mechanical activation of solid substances]. *Uspekhi khimii.* 75(3):203-216. (in Russian)
- Galkin V.I., Rastegaev A.V., Galkin S.V.* 2001. Veroyatnostno-statisticheskaya otsenka neftegazonostnosti lokalnykh struktur [Probabilistic statistical estimation of oil and gas resources of the local structures]. *Uro RAN, Ekaterinburg.* (in Russian)
- Grigoryev M.V., Molchunova L.M., Buyakova S.P., Kulkov S.N.* 2013. Vliyanie mekhanicheskoy obrabotki na strukturu i svoystva poroshka nestekhiometricheskogo karbida titana [Influence of the mechanical processing on the structure and properties of the nonstoichiometric titanium carbide powder]. *Izv. Vysshikh uchebnykh zavedeniy. Fizika.* 56(7/2): 206-210. (in Russian)
- Kara-Sal B.K., Sapelkina T.V.* 2012. Povyshenie adsorbtsionnykh svoystv glinistyykh porod Tuvy v zavisimosti ot metodov aktivatsii [Enhancing the absorption properties of clayey rocks of Tyva depended on the activation methods]. *Aktualnye problemy sovremennoy nauki.* 5:158-162. (in Russian)
- Krivosheeva Z.A., Zlochevskaya R.I., Korolev V.A., Sergeev E.M.* 1977. O prirode izmeneniya sostava i svoystv glinistyykh porod v protsesse litogeneza [About nature of alteration of the content and properties of clay during the lithogenesis]. *Vestn. Mosk. univ. Ser. Geologiya.* 4:60-73. (in Russian)
- Kuprina G.A.* 1973. Osobennosti termicheskoy degidratatsii montmoril-lonitovoy i kaolinitovoy glin i sostoyaniya v nikh svyazannoy vody [Peculiarities of thermal dehydration of montmorillonite and kaolinite clays and state of their bound water]. *Voprosy inzhenernoy geologii i gruntovedeniya.* 3:56-67. (in Russian)
- Kuznetsova T.A., Chizhik N.V., Shiryayeva T.I.* 2013. Mikrozondy dlya opredeleniya sily adgezii i udelnoy poverhnostnoy energii metodom atomno-silovoy mikroskopii [Microprobes for measurements of the adhesion force and specific surface energy with use of the atomic-force microscopy]. *Pribory i metody izmereniy.* 1(6):41-45. (in Russian)
- Mironov V.L.* 2004. Osnovy skaniruyushchey zondovoy mikroskopii [Fundamentals of

- scanning zond microscopy]. Institut fiziki mikrostruktur RAN, Nizhniy Novgorod. (in Russian)
- Osipov V.I.* 2011. Vnutrikristallichesкое razbukhanie glinistykh mineralov. Geokologiya. 5:387-398. (in Russian)
- Osipov V.I., Sokolov V.N.* 2013. Gliny i ikh svoystva [Clays and their properties]. Moskva, GEOS, p. 576. (in Russian)
- Seredin V.V.* 1985. Sposob postroeniya passportov prochnosti gornykh porod [A method of creation of the rock strength passport]. Fiziko-tekhicheskie problemy razrabotki poleznykh iskopaemykh. 5: 110. (in Russian)
- Seredin V.V., Fedorov M.V., Lunegov I.V., Medvedeva N.A.* 2018. Zakonomernosti izmeneniya sil adgezii na poverkhnosti chastits kaolinitovoy gliny, podverzhennoy szhatiyu [Regularities of varying the adhesion force on the surface of kaolinite clay under compression]. Inzhenernaya geologiya. 3:8-18. (in Russian)
- Seredin V.V., Krasilnikov P.A., Medvedeva N.A., Parshina T.Y., Peshkova T.A.* 2015. Zakonomernosti izmeneniya strukturnykh svyazey (elektrokineticheskogo potentsiala) glinistykh chastits v vodnom rastvore [Regularities of variation of the structural contacts (electro kinetic potential) of clay particles in water solution]. Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya. 2-2:888. (in Russian)
- Seredin V.V., Rastegaev A.V., Galkin V.I., Panova E.G., Parshina T.Y.* 2017. Investigation of formation laws of clays composition under high pressures. International Journal of Engineering Research & Science (IJOER). 3(10):33-42. doi: 10.25125/engineering-journal-IJOER-OCT-2017-3
- Seredin V.V., Rastegaev A.V., Galkin V.I., Isaeva, G.A., Parshina T. Y.* 2018. Changes of energy potential on clay particle surfaces at high pressures. Applied Clay Science. 155:8–14. doi: 10.1016/j.clay.2017.12.042
- Sergeev E.M., Golodkovskaya G.A., Ziangirov R.S., Osipov V.I., Trofimov V.T.* 1973. Gruntovedenie [Soil fundamentals]. Moskva, MGU, p. 386. (in Russian)
- Shlykov, V.G.* 2006. Rentgenovskiy analiz mineralnogo sostava dispersnykh gruntov [X-ray analysis of mineral composition of the disperse soils]. Moskva, GEOS. (in Russian)
- 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
- 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
- Wendlandt, W.W.* 1974. Thermal Methods of Analysis. John Wiley & Sons, NY.
- 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
- Zlochevskaya R.I., Korolyov V.A., Krivosheeva Z.A., Sergeev E.M.* 1977. O prirode izmeneniya svoystv svyazannoy vody v glinah pod deystviem povyshayushchikh temperatur i davleniy [About the nature of variation of the clay bound water properties under increasing temperatures and pressure]. Vestn. Mosk. univ. Ser. Geologiya. 3:80-96. (in Russian)