

На правах рукописи

Андрианов Андрей Владимирович

**Формирование физико-химических свойств глин,
активированных давлением**

1.6.7. Инженерная геология, мерзлотоведение и грунтоведение

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Пермь, 2024

Работа выполнена в ФГАОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»

Научный руководитель:

Середин Валерий Викторович – доктор геолого-минералогических наук, профессор (г. Пермь)

Официальные оппоненты:

Абатурова Ирина Валерьевна – доктор геолого-минералогических наук, доцент, профессор кафедры «Гидрогеология, инженерная геология и геоэкология», ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет» (г. Екатеринбург)

Калиновский Сергей Андреевич – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры «Строительная механика» ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет», Институт архитектуры и строительства (г. Волгоград)

Ведущая организация:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (г. Томск)

Защита диссертации состоится «3» июля 2024 г. в 14.00 часов на заседании диссертационного совета Пермского национального исследовательского политехнического университета Д ПНИПУ.03.22 по адресу 614990, г. Пермь, ул. Комсомольский проспект, 29, ауд. 345.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» (сайт <http://pstu.ru>)

Автореферат диссертации разослан «15» мая 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д ПНИПУ.03.22
кандидат геолого-минералогических наук

К.А. Алванян

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность. Физико-химические свойства грунтов являются одним из основных элементов инженерно-геологических условий территорий строительства инженерных сооружений. Изменение свойств грунтов, в том числе и адсорбционных, зависит от ряда факторов, определяющих энергетический потенциал на поверхности частиц.

Для формирования энергетического потенциала глинистых грунтов их обрабатывают различными способами. Так, по данным Кара-Сал Б.К. и др. (2012), при увеличении температуры нагревания глин до 400–600 °С их сорбционная активность растёт из-за высвобождения высокоэнергетических центров на поверхности минерала. Сапронова Ж.А. и др. (2015) выяснили, что при воздействии на глину ультрафиолетом разрушаются связи в кристаллической решетке минералов, поэтому ионы металлов выходят из октаэдрических позиций. Это усиливает сорбционную активность глин в 1,3 раза. Воздействие ультразвуком влечет разрушение агрегатов и деструкцию кристаллической структуры глин, что повышает их сорбционную активность (Пушкарева Г.И., 2000).

Теме изменения физико-химических свойств каолина под влиянием давления посвящено небольшое число работ. Наиболее подробно этими вопросами занимались Коссовская А.Г. и др. (1963), Гойло Э.А. и др. (1966), Range К.Л. и др. (1969), Франк-Каменецкий В.А. и др. (1970), La Iglesia А. (1993), Galan Е. и др. (2006). Например, La Iglesia А. (1993) определил, что влияние давления (100–2000 МПа) на каолин не обуславливает значительных изменений размера области когерентного рассеивания (энергетического потенциала), а при давлениях более 4 000 МПа эти изменения происходят. Как видно, влияние давления (техногенной нагрузки) на изменение адсорбционных свойств глин изучены не достаточно подробно.

Следует отметить группу исследователей (Середин В.В. и др., 2014, 2017), которые достаточно детально изучили влияние стрессового давления на изменение состава, структуры и свойств каолиновой и бентонитовой глин. Так, в работах Паршиной Т.Ю. и др. (2017) представлены данные влияния давления на изменения гранулометрического состава каолиновой и монтмориллонитовой глин, площади их активной поверхности, дефектности минералов каолинит и монтмориллонит, изменению масс связанной воды в глинах при сжатии (Середин В.В. и др., 2017). В работах Алванян К.А. (2019) исследовано влияние давления на изменение гранулометрического состава, дефектности структуры и адсорбционных свойств бентонитовой глины. Федоров М.Ф. представил результаты исследований по изменению сил адгезии на поверхности частиц каолина, подверженного сжатию, и энергетических свойств поверхности глинистых частиц каолина, бентонита и аргиллитоподобного монтмориллонита (Федоров М.В., 2018, 2021). Анохина А.В. выявила, что при воздействии комплексной техногенной нагрузки (давления, термической и химической обработки) наблюдается увеличение адсорбции бентонитовой глины. Адсорбция в большей степени связана с валентностью катионных растворов при технологии обработки бентонитовой глины температурой в 200 °С. При термической обработке глины температурой в 400 °С валентность катионных растворов имеет подчиненное значение на формирование адсорбции глин. Как видно, влияние давления (техногенной нагрузки) на изменение состава, структуры и свойств глин изучено достаточно подробно, однако еще много вопросов требуют научных обоснований и исследований. Так, совершенно не затронуты вопросы изменения структуры пакетов минералов каолинит, подверженных сжатию,

хотя по данным Осипова В.И. (2013) она (структура) оказывает значительное влияние на свойства глин. Кроме того, тема формирования пористости глин при сжатии и, как следствие, удельной поверхности пор до настоящего времени остается открытой, хотя эти процессы во многом определяют набухание, адсорбцию, пластичность и другие свойства глин.

Целью работы является выявление закономерностей изменения состава и структуры глин и их влияние на формирование адсорбционных свойств при воздействии высокого давления.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Изучить закономерности изменения состава и структуры каолина, происходящие под воздействием давления.
2. Экспериментально исследовать изменения пористости и свойств порового раствора глин, обработанных давлением.
3. Установить влияние состава и структуры на адсорбцию каолина, обработанного давлением.
4. Разработать математические модели прогноза адсорбции каолина по метиленовому голубому.

Идея работы состоит в том, что при воздействии на глину высоким давлением, в ней преобразуются структура и состав, которые определяют физико-химические свойства грунта.

Объектом исследования является каолиновая глина из четвертичных отложений Нижне-Увельского месторождения Челябинской области и бентонитовая глина.

Методы исследований: эмпирические (наблюдение и эксперимент), геологические, вероятностно-статистические и комплексный анализ данных.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Закономерности изменения дефектности структурных элементов каолиновой глины.
2. Закономерности изменения пористости каолиновой и бентонитовой глин.
3. Закономерности изменения водородного показателя суспензий каолиновой глины.
4. Формирование адсорбционных свойств каолиновой глины, активированной давлением.

Научная новизна заключается в том, что в работе впервые изучено влияние высокого давления на изменения состава, структуры и сорбционных свойств глин. Разработаны математические модели, позволяющие осуществлять прогноз сорбционных свойств, структуры, водородного показателя каолиновых глин под воздействием стрессового давления.

Достоверность научных результатов и выводов подтверждена современными методами лабораторного, математического анализа и большим количеством экспериментов, превышающим 1300 опытов.

Практическая ценность результатов заключается в том, что для формирования заданных свойств глин можно использовать технологии, основанные на обработке глин стрессовым давлением.

Апробация работы и публикации. Материалы диссертации представлялись на конференциях: «Геология в развивающемся мире», Пермь, 2014–2018; «Геология и полезные ископаемые Западного Урала», Пермь, 2015–2018, «Перспективы развития инженерных изысканий в строительстве в Российской Федерации, 2018». Основные

положения работы изложены в одиннадцати научных статьях, изданных в журналах, рекомендованных ВАК, включая две публикации в Scopus.

Объем и структура работы. Диссертация объемом 111 страниц. Состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературы, состоящего из 153 наименований, и приложения. Работа включает 46 рисунков и 19 таблиц.

Автор выражает благодарность за помощь научному руководителю, д. г.-м. н., профессору В.В. Середину, коллективу кафедры инженерной геологии и охраны недр ПГНИУ, заведующему кафедрой ГНГ ПНИПУ, д. г.-м. н., профессору В.И. Галкину.

В первой главе приведен обзор литературных источников по вопросу влияния техногенных воздействий на изменение сорбционных свойств глин. На основании обзора сформулированы цели и задачи исследований.

Во второй главе исследованы закономерности изменения дефектности структуры и порового раствора каолиновой и бентонитовой глин, обработанных высоким давлением, и водородного показателя глин.

В третьей главе изучено влияние давления на формирование пористости глин.

В четвертой главе исследовано влияние давления на изменение адсорбционной активности глин, обработанных высоким давлением.

ЗАЩИЩАЕМЫЕ НАУЧНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Первое защищаемое научное положение. Закономерности изменения дефектности структурных элементов каолиновой глины.

Влияние давления на изменение структуры каолина на уровне пакета. Изменение структуры на уровне пакета каолинита, обработанного давлением, может осуществляться за счет вытеснения и смещения Al^{3+} , $Fe^{3+/2+}$, Mg^{2+} , Si^{4+} , слагающих октаэдрические и тетраэдрические листы каолинита. Для оценки дефектности в структурном пакете исследовано изменение химического состава каолина, подверженного давлению. Дефектность, возникающая за счет смещения атомов, слагающих октаэдрические и тетраэдрические листы каолинита, изучалась методом инфракрасной спектроскопии.

Влияние давления на изменение химического состава каолина. Результаты валового химического состава обогащенной каолиновой глины приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав обогащенной каолиновой глины

Оксиды (массовая доля), %										
SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	ППП
59,48	1,73	25,45	2,42	0,01	0,31	0,31	0,29	0,49	0,02	9,49

Из таблицы видно, что в состав каолина входит в основном SiO₂ (59,48%), Al₂O₃ (25,45%) и Fe₂O₃ (2,42%). Остальные компоненты имеют подчиненное значение.

На рисунке 1 представлены результаты экспериментальных исследований изменения оксида алюминия каолиновой глины, подверженной давлению.

Из рисунка видно, что с увеличением давления до 800 МПа содержание оксидов Al₂O₃ уменьшаются соответственно от 25,47% до 23,49%. Подобная закономерность характерна и для MgO, содержание которого изменяется от 0,31% до 0,24%. Содержание SiO₂ увеличивается с 58,95% до 59,89%, а остальные оксиды (Fe₂O₃ и др.) изменяется разнонаправленно.

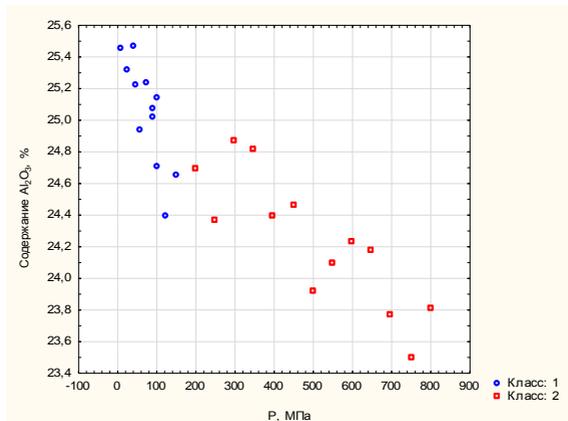


Рисунок 1 – Изменение содержания оксида алюминия каолиновой глины, подверженной давлению

Уменьшение оксидов Al_2O_3 связано, вероятно, с удалением атомов Al из октаэдрической сетки каолинита во всем диапазоне прилагаемых давлений. Изменение содержания Fe_2O_3 подчиняется иной закономерности: с увеличением давления до $P = 150$ МПа содержание оксидов железа уменьшается. Это можно трактовать как удаление атомов Fe из кристаллической решетки каолинита. При дальнейшем увеличении давления (от $P = 150$ МПа до $P = 800$ МПа) наблюдается рост содержания Fe, который связан, вероятно, с вхождением атомов железа в кристаллическую решетку каолинита. Обоснование классов приведено ниже, в третьем защищаемом положении.

Рост оксидов кремния связан, вероятно, с увеличением содержания кварца (Середин В.В., 2017), источником которого, являются атомы Si тетраэдрической сетки каолинита. Формирование кварца может происходить по следующему сценарию, при обработке глины давлением до 150 МПа, из октаэдрического листа удаляются атомы Al, а из тетраэдрического листа атомы Si, что не противоречит данным (Котельников Д.Д., Конохов А.И., 1986). Так как вакантные места, покинутые атомами Si, энергетически сильные, атомы Al занимают их, а свободные атомы Si, вступая в реакцию с атомами кислорода, образуют новые тетраэдры (кварц). При этом содержание кварца увеличивается на один процент.

Таким образом, при обработке каолиновой глины стрессовым давлением в структурном пакете каолинит формируются дефекты за счет выноса из октаэдрических и тетраэдрических листов атомов Al, Fe, Mg, Si. Дефекты, в виде вакантных мест, образованных путем выноса атомов из кристаллической решетки, реализуются в виде «дырочных» энергетических центров, которые во многом определяют физико-химические свойства каолина (Середин В.В. и др., 2018, Медведева Н.А. и др., 2018). Вынос атомов влечет за собой деформации кристаллической решетки каолинита.

Для установления степени влияния давления на изменение химического состава каолинита использован корреляционный анализ, суть которого заключается в следующем: если стрессовое давление оказывает существенное влияние на формирование химического состава, то расчетное значение коэффициента корреляции (r_p) будет больше критического (r_T), полученного при $k = n - 2$ степенях свободы и $\alpha = 0,05$ уровне значимости. Результаты расчетов коэффициентов парной корреляции приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Коэффициенты корреляции между давлением и химическим составом каолина

Класс 1 (P = 0–150 МПа)						Класс 2 (P = 150–800 МПа)					
Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃ общ.	Al ₂ O ₃ / SiO ₂	Мк	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃ общ.	Al ₂ O ₃ / SiO ₂	Мк
-0,84	0,64	-0,50	-0,53	-0,83	-0,70	-0,85	0,20	-0,80	0,52	-0,80	-0,69

Из таблицы видно, что в классе 1 (P = 0–150 МПа) давление наиболее существенно влияет на изменение Al₂O₃ ($r_p = -0,84 > r_T = 0,34$), MgO ($r_p = -0,50 > r_T = 0,34$), Fe₂O₃ ($r_p = -0,53 > r_T = 0,34$) и SiO₂ ($r_p = 0,64 > r_T = 0,34$), то есть на формирование дефектов в октаэдрической и тетраэдрической сетках каолинита. В классе 2 (P = 150–800 МПа) наблюдается иная закономерность: стрессовое давление формирует дефекты в основном в октаэдрической сетке каолинита, о чем свидетельствует статистическая связь между давлением и содержанием оксида алюминия ($r_p = -0,85 > r_T = 0,34$) и MgO ($r_p = -0,80 > r_T = 0,34$). Дефектность в тетраэдрической сетке выявить не удалось, о чем свидетельствуют незначимые статистические связи между P и SiO₂ ($r_p = 0,20 < r_T = 0,34$).

Таким образом, при обработке каолина стрессовым давлением в структурном пакете каолинита формируются дефекты за счет выноса из него Al, Fe, Mg, Si. При этом давление оказывает наиболее существенное влияние на вынос из каолинита атомов Al.

С физической точки зрения процесс выноса атомов из окта- и тетраэдрических листов должен сопровождаться снижением, разрушением (вплоть до полного) связей между атомами (ионами) в структурном пакете. Поэтому рассмотрим изменения прочности связей между атомами $\delta Al-OH-Al$ методом инфракрасной спектроскопии.

Оценка дефектности структуры в октаэдрическом листе по $\delta Al-OH-Al$. В строении октаэдрического листа принимают участие ионы Al, находящийся в центре октаэдра и ионы гидроксильных групп OH. Результаты экспериментальных исследований прочности связей $\delta Al-OH-Al$ при волновом числе $\nu = 914 \text{ см}^{-1}$ в каолините, подверженном стрессовому давлению в режиме пропускания, приведены на рисунке 2.

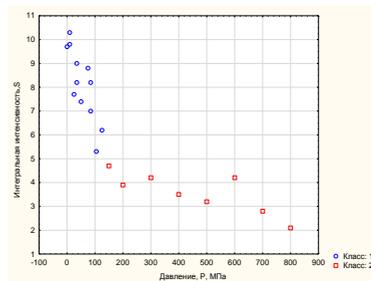
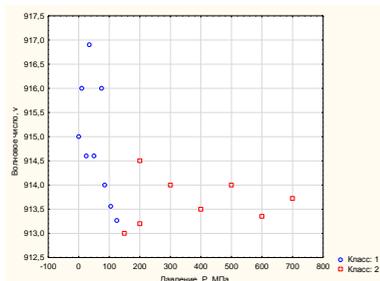


Рисунок 2 – Изменение прочности связей между $\delta\text{Al-OH-Al}$ в зависимости от давления (P) по критериям: а – волновое число (ν) и б – интегральная интенсивность пропускания (S)

Из рисунка видно, что с увеличением давления до $P = 150$ МПа площадь (S) рефлекса и волновое число значительно уменьшаются, а с при давлениях $P = 150\text{--}800$ МПа выявить влияние P на изменение S и ν достаточно сложно. Это свидетельствует о том, что на снижение прочности связи между ионами $\delta\text{Al-OH-Al}$ давление до $P < 150$ МПа оказывает более существенное влияние, чем $P > 150$ МПа.

Таким образом, при давлении $P < 150$ МПа по показателям S и ν фиксируем снижение прочности связей между Al и OH, вплоть до их разрушения, что дает объяснение механизму формирования процесса выноса ионов Al из октаэдрического листа каолинита.

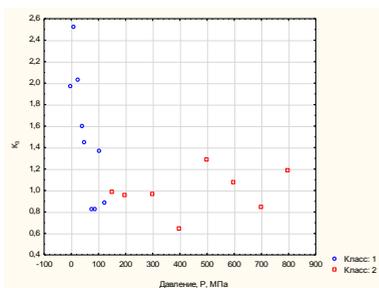
Оценка дефектности каолинита по интенсивности полос поглощения гидроксильных групп. На рисунке 3 приведены результаты исследований изменений интенсивностей полос поглощения гидроксильных групп $K_3 = I_{3695/3620}$ и $K_4 = I_{3695/915}$ в зависимости от давления. Из рисунка видно, что при увеличении давления наблюдается тенденция уменьшения $K_3 = I_{3695/3620}$ от 2,50 до 0,80, а $K_4 = I_{3695/915}$ от 2,80 до 0,60. Наиболее значимые изменения происходят в интервале давлений от 0 до 150 МПа (класс 1), чем от 150 МПа до 800 МПа (класс 2), что согласуется с данными (Середин В.В. и др., 2017).

Выявленная зависимость уменьшения $I_{3695/3620}$ и $I_{3695/915}$ при увеличении давления свидетельствует о том, что при воздействии на каолинит давлением нарушаются связи между ионами Al и OH. Эти ионы выносятся из октаэдрического листа, тем самым повышая дефектность пакета каолинит.

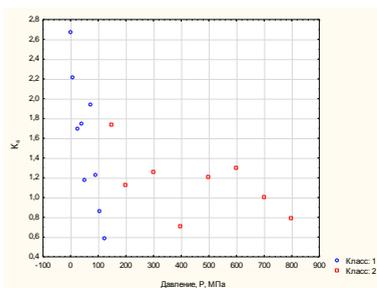
Для количественной оценки влияния давления на K_3 ($3695/3620$) и K_4 ($3695/915$) проведен корреляционный анализ, результаты которого приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Коэффициенты корреляции между давлением и показателями дефектности (K)

Класс 1 (P = 0–150 МПа)		Класс 2 (P = 150–800 МПа)	
K_3 ($3695/3620$)	K_4 ($3695/915$)	K_3 ($3695/3620$)	K_4 ($3695/915$)
-0,84	-0,87	0,27	-0,56



а



б

Рисунок 3 – Изменение интенсивности полос поглощения а – $K_{3(3695/3620)}$ и б – $K_{4(3695/914)}$ от давления P

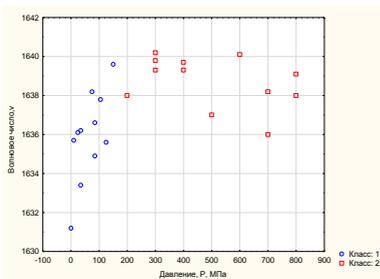
Из таблицы 3 видно, что между давлением и $K_{3(3695/3620)}$, $K_{4(3695/914)}$ наблюдаются статистические связи. Это свидетельствует о том, что давление оказывает существенное влияние на формирование дефектов на уровне структурных пакетов каолинита.

Таким образом, при обработке каолиновой глины давлением до 800 МПа в пакете за счет выноса из октаэдрического и тетраэдрического листов ионов Al и Si формируются локальные «дырочные» дефекты в объеме 2–3%. Зафиксировано смещение (деформации) ионов в пакете каолинита, о чем свидетельствует уменьшение интегральной интенсивности пропускания (S) при увеличении давления.

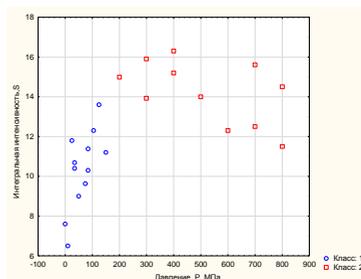
Влияния давления на изменение структуры каолинита на уровне минерала. Влияние давления на изменение структуры каолинита изучалось методами ИК-спектроскопии. Под изменением структуры кристаллита (минерала) понимается прокатка, скольжение и вращение пакетов каолинита между собой. Эти изменения можно интерпретировать как дефектность минерала каолинит. Известно, что пакеты каолинита связаны между собой водородной связью, то есть ионы водорода (ОН) октаэдрического листа одного пакета связаны с атомами кислорода (О) тетраэдрического листа другого пакета. Поэтому, если связь между ионами О-Н-О нарушается, то с большой долей вероятности можно предположить, что происходит прокатка, скольжение и вращение пакетов каолинита между собой. Результаты экспериментальных исследований приведены на рисунке 4.

Из рисунка видно, что при давлении до 150 МПа наблюдается увеличение интегральной интенсивности пропускания (S), а при увеличении давления до 800 МПа, наоборот, S снижается. Данная закономерность свидетельствует о том, что при обработке каолинита давлением до 150 МПа наблюдается упорядочивание структуры каолинита, то есть его дефектность уменьшается. Это можно объяснить следующим образом: при давлении до 150 МПа из пакета каолинита выносятся около 2% ионов Al за счет разрушения связи между Al и ОН. Гидроксильные группы диссоциируют и поставляют ионы водорода в межпакетное пространство, тем самым укрепляя связь между пакетами каолинита.

С увеличением давления от 150 МПа до 800 МПа связи между ионами Н-О-Н разрушаются, что приводит к повышению дефектности минерала каолинит за счет смещения пакетов между собой.



а



б

Рисунок 4 – Изменение прочности связей между ионами $\delta\text{H-O-H}$ от давления (P) по критериям: а – волновое число (ν) и б – интегральная интенсивность пропускания (S)

То есть с увеличением давления до 125–150 МПа наблюдается упорядочивание структуры каолинита, что приводит к снижению дефектности ее структуры на 20%, а при увеличении давления до 750 МПа дефектность кристаллита возрастает по сравнению с исходной на 15–20%.

Полученный вывод согласуется с данными (Середин В.В. и др., 2017), где указано, что показатель дефектности кристаллита M_k при обработке каолина давлением до 150 МПа возрастает, то есть дефектность каолинита уменьшается, а при давлениях $P = 150\text{--}800$ МПа дефектность возрастает.

Таким образом, при обработке глины высоким давлением дефектность структуры на уровне пакета и минерала изменяется разнонаправленно. На уровне пакета – с увеличением давления до 800 МПа содержание оксидов алюминия уменьшается за счет выноса ионов алюминия из октаэдрического листа, что влечет за собой деформацию структурного пакета и формирование в нем «дырочных» дефектов. На уровне минерала с увеличением давления до $P = 150$ МПа наблюдается упорядочивание структуры кристаллита за счет формирования дополнительных водородных связей между пакетами. При давлениях $P = 150\text{--}800$ МПа, наоборот, дефектность кристаллита увеличивается за счет разрушения структурных связей между пакетами и, как следствие, скольжение и вращение структурных пакетов между собой.

Второе защищаемое положение. Закономерности изменения пористости каолиновой и бентонитовой глины.

При исследованиях оценивались следующие удельные показатели пористости глин: средней диаметр пор (d), площадь удельной поверхности ($S_{уд}$) и объем пор (V). Пористость исходных глин приведена в таблице 4.

Таблица 4 – Средние значения пористости исходных глин

Переменные	Значение пористости	
	Бентонитовая глина	Каолиновая глина
Диаметр мезопор d , нм	3,6	14,2
Объем мезопор V , $\text{см}^3/\text{г}$	0,094	0,111
Площадь удельной поверхности мезопор $S_{уд}$, $\text{м}^2/\text{г}$	104,33	30,56
Площадь удельной поверхности микропор $S_{уд}$, $\text{м}^2/\text{г}$	37,57	нет

Из таблицы видно, что в исходной бентонитовой глине диаметр пор ($d = 3,6$ нм) меньше, чем в каолине ($d = 14,2$ нм). Кроме того, в бентоните выделяются микропоры, а в каолине они не выявлены.

На рисунке 5 приведены данные влияния размера пор в исходных глинах на изменение площади удельной поверхности пор ($S_{уд}$).

Из рисунка видно, что в бентоните с увеличением диаметра пор площадь удельной поверхности уменьшается. В каолине выявлена иная закономерность, с ростом диаметра пор с $d = 2,0$ нм до $d = 4,2$ нм площадь удельной поверхности уменьшается, при дальнейшем увеличении диаметра пор площадь удельной поверхности, наоборот, возрастает. Выявленная закономерность характерна не только для исходных глин, но и для глин обработанных давлением до 800 МПа (рисунок 5).

Изменение удельной поверхности пор можно объяснить различной морфологией пор в каолине и бентоните. В бентоните поры тонкие и длинные, а в каолине, наоборот, крупные и короткие.

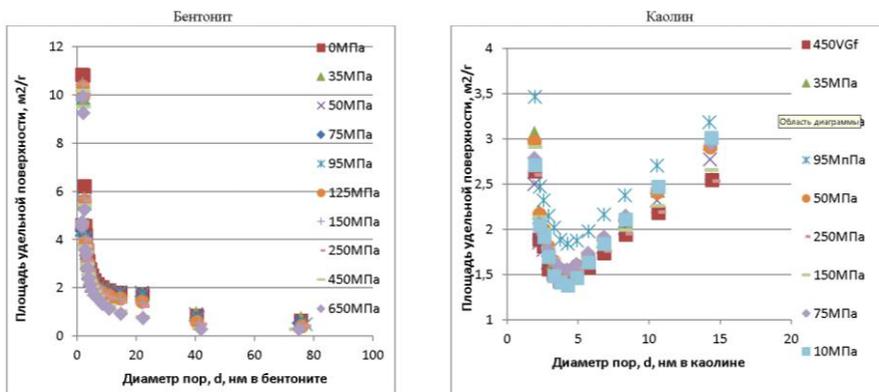


Рисунок 5 – Изменение удельной поверхности пор от их диаметра в глинах

Влияние давления на изменение диаметра пор в глинах приведено на рисунке 6. Из рисунка видно, что с увеличением давления диаметр мезопор уменьшается в бентонитовой глине с $d = 4,3$ нм до $d = 3$ нм, в каолине с $d = 16,5$ нм до $d = 12,5$ нм.

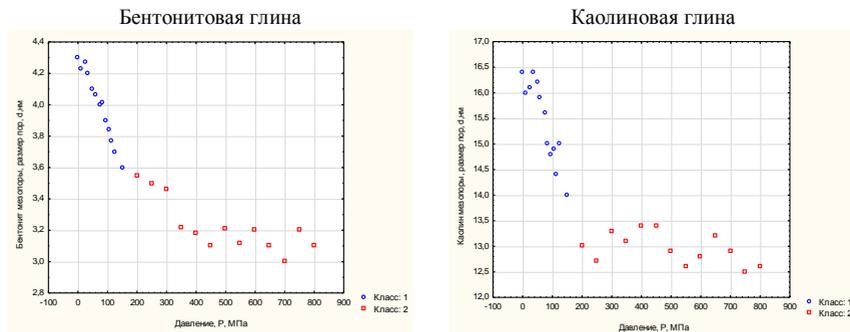


Рисунок 6 – Влияние давления на изменения диаметра мезопор глин

Влияние давления на изменение объема пор в глинах. С увеличением давления объем мезопор в бентоните уменьшается с $V_6 = 0,11 \text{ см}^3/\text{г}$ до $V_6 = 0,08 \text{ см}^3/\text{г}$, а в каолине с $V_к = 0,141 \text{ см}^3/\text{г}$ до $V_к = 0,081 \text{ см}^3/\text{г}$.

Таким образом, при увеличении давления наблюдаем уменьшения диаметра и объема пор. Полученные данные согласуются с результатами исследований Осипова В.И., Соколова Н.В., Румянцевой Н.А. (1989).

Влияние давление на изменение удельной поверхности глин. На рисунке 7 приведены экспериментальные данные влияния давления активации глин на изменения площади удельной поверхности мезо- и микропор.

Из рисунка 7 видно, что с увеличением давления активации бентонитовой глины площадь удельной поверхности мезопор возрастает соответственно с $S_6 = 99,5 \text{ м}^2/\text{г}$ до $S_6 = 108 \text{ м}^2/\text{г}$, а микропор с $S_6 = 30 \text{ м}^2/\text{г}$ до $S_6 = 47 \text{ м}^2/\text{г}$.

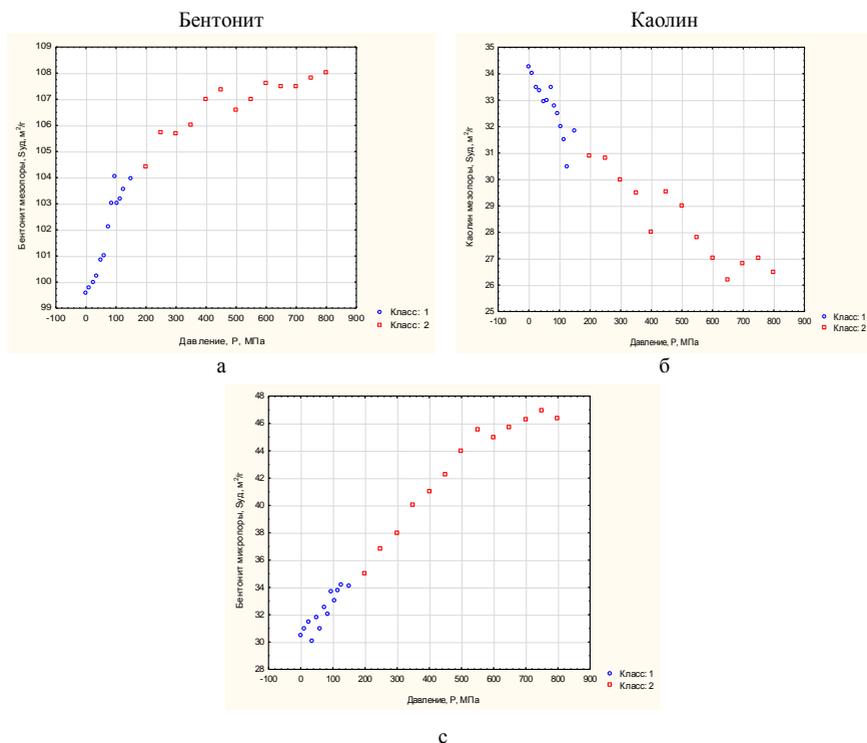


Рисунок 7 – Влияние давления на изменения площади удельной поверхности мезопор (а и б) и микропор (в) глин

В каолине наблюдается противоположная закономерность, с увеличением давления площадь удельной поверхности мезопор уменьшается с $S_k = 34,2 \text{ м}^2/\text{г}$ до $S_6 = 26,1 \text{ м}^2/\text{г}$.

Изменения удельной поверхности пор в каолине и бентоните в зависимости от давления обусловлены, вероятно, структурой грунта (размером и формой структурных элементов и пор).

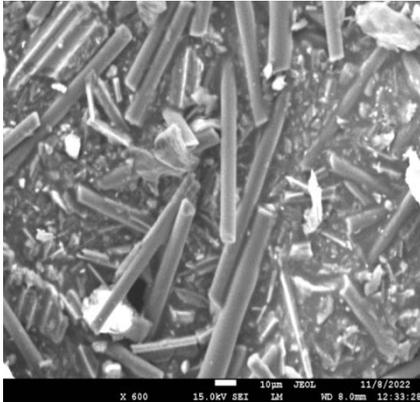
Таким образом, экспериментально установлено, что в бентонитовой глине выявлены микропоры и мезопоры, а в каолине только мезопоры. С увеличением давления активации площадь удельной поверхности пор в бентоните увеличивается, а в каолине уменьшается.

Влияние микроструктуры на пористость глин изучалось методом электронной микроскопии.

Структурные элементы в бентонитовой глине имеют трубчатый вид, а в каолине – комковатый (рисунок 8).

Математическое моделирование. Анализ графиков на рисунках 6–7 показывает, что при $P = 150\text{--}200 \text{ МПа}$ наблюдается разная направленность изменения $S_{уд}$ для каолина и бентонитовой глины, то есть эти давления являются граничными. Для комплексной оценки этих различий используем линейный дискриминантный анализ (ЛДА).

Бентонит



Каолин

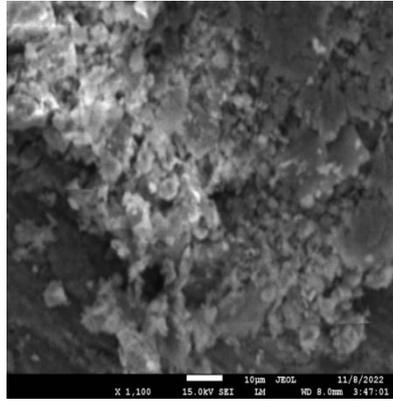


Рисунок 8 – Размер и форма структурных элементов и пор глин, обработанных давлением $P = 300$ МПа

В результате реализации данного метода для каолина получена следующая линейная дискриминантная функция:

$$Z_K = 0,085 \times S_{уд} - 0,488 \times d - 93,272 \times V + 14,568,$$

$$\text{при } R = 0,915, \chi^2 = 40,970, p = 0,00000.$$

На рисунке 9 приведена зависимость вероятности принадлежности к первому классу $P(Z_K)$ от Z_K .

Из рисунка видно, что значения $P(Z_K)$ закономерно уменьшаются при увеличении Z_K . Верность распознавания составила 100%.

Для бентонита получена следующая линейная дискриминантная функция:

$$Z_B = 0,0748 \times S_{уд} - 0,3255 \times d + 283,1754 \times V - 32,660,$$

$$\text{при } R = 0,909, \chi^2 = 39,410, p = 0,00000.$$

Отсюда видно, что значения $P(Z_B)$ закономерно повышаются при увеличении Z_B . Верность распознавания составила 100%.

Таким образом, выполненный статистический анализ показал, что процесс влияния значений P на каолин и бентонит характеризуется, во-первых, разным проявлением для значений $S_{уд}$, d , V , а во-вторых, определено критическое значение $P = 150$ МПа, которое в значительной мере и определяет процессы влияния P на характеристики каолина и бентонита. Данная величина имеет место как для каолина, так и для бентонита.

Наличие корреляционных связей позволило разработать математические модели, позволяющие прогнозировать площадь удельной поверхности пор по данным давления активации глин.

Каолиновая глина:

$$\text{Класс 1: } S_{уд} = 0,1299 + 0,0014 \times P; \quad r = 0,8537;$$

$$\text{Класс 2: } S_{уд} = 0,4042 - 5,6044 \times 10^{-5} \times P; \quad r = -0,2890.$$

Бентонитовая глина:

Класс 1: $S_{уд} = 1,1233 - 0,0026 \times P$;

Класс 2: $S_{уд} = 57,2963 + 0,0097 \times P$;

$r = -0,7255$;

$r = 0,8763$.

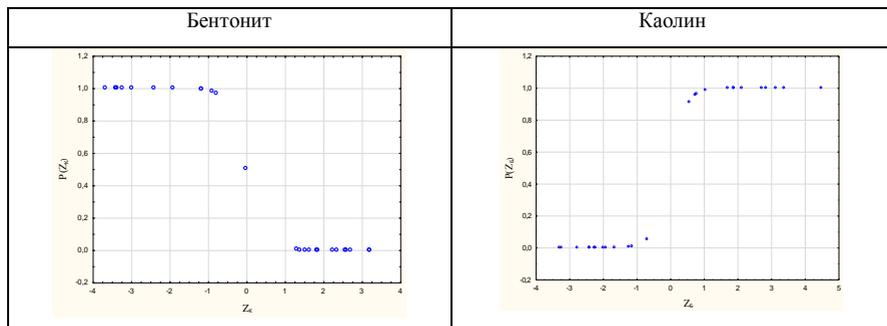


Рисунок 9 – Зависимость $P(Z_K \text{ и } Z_B)$ от Z_K

Третье защищаемое положение. Закономерности изменения водородного показателя суспензий каолиновой глины.

Экспериментальные данные по изменению водородного показателя суспензий каолина, обработанного давлением в дистиллированной воде, представлены на рисунке 10.

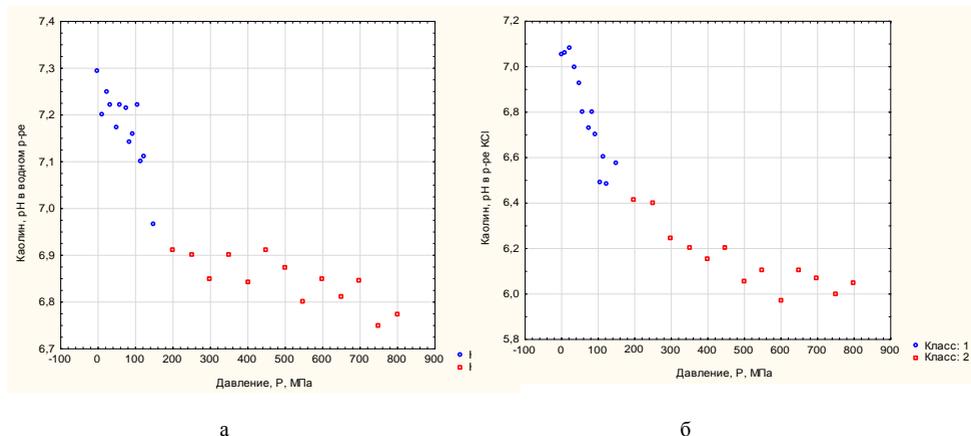


Рисунок 10 – Влияние давления на изменение рН суспензии каолина в дистиллированной воде (а) и в растворе КСl (б)

Из рисунка 10а видно, что при увеличении давления до $P = 200$ МПа (класс 1) в суспензии каолиновой глины наблюдается уменьшение величины водородного показателя на 0,383 единицы при среднем значении $pH = 7,14$ и стандартном отклонении $\sigma = 0,148$ (таблица 5). С увеличением давления от 200 МПа до 800 МПа (класс 2) рН практически не изменяется, среднее значение уменьшается на 4% и составляет: $pH = 6,84$ при $\sigma = 0,0372$.

Таблица 5 – Водородный показатель суспензии каолина

Вид дилюента	Водородный показатель, pH					
	Класс 1 (P = 0–200 МПа)			Класс 2 (P = 200–800 МПа)		
	Размах, R	Среднее	Стандартное отклонение, σ	Размах, R	Среднее	Стандартное отклонение, σ
Дистиллированная вода	0,383	7,136	0,148	0,099	6,836	0,0372
Раствор KCl	0,840	6,694	0,291	0,272	6,088	0,0898

Результаты экспериментальных исследований изменения водородного показателя суспензий каолиновой глины, обработанных давлением в растворе KCl, приведены на рисунке 10б. Из рисунка видно, что с увеличением давления pH уменьшается, при этом скорость снижения pH при давлениях до 200 МПа (класс 1) выше, чем при P = 200–800 МПа (класс 2). Сопоставление статистик между классами показало, что размах, среднее значение и стандартное отклонение pH в классе 2 меньше чем в классе 1 (см. таблицу 5).

Формирование водородного показателя в дистиллированной воде. Определим роль ионов Al^{3+} в формировании pH глинистой суспензии в дистиллированной воде. Для этого используем корреляционный анализ. При $r_p > r_t = 0,63$ считаем, что статистические связи между Al^{3+} и pH наблюдаются. На рисунке 11 приведены поля корреляции, а в таблице 6 результаты расчетов коэффициентов корреляции.

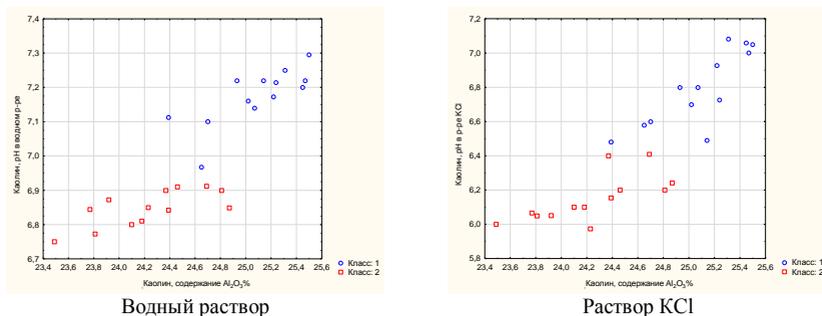


Рисунок 11 – Влияние ионов Al^{3+} на формирование pH суспензии каолиновой глины в водном растворе и растворе KCl

Из рисунка 11 видно, что с увеличением выноса ионов Al^{3+} из октаэдрического листа в диффузный слой (поровый раствор) кислотность суспензии возрастает как в водном, так и в KCl растворах.

Результаты корреляционного анализа показывают, что при давлениях до P = 0–200 МПа влияние ионов Al^{3+} на формирование pH достаточно высокое, о чем свидетельствует значимый коэффициент корреляции: $r_p = 0,79 > r_t = 0,63$ (таблица 6). При давлениях до P = 200–800 МПа влияние ионов Al^{3+} на формирование pH менее выражено, хотя тенденция сохраняется: $r_p = 0,49 < r_t = 0,63$.

Таким образом, с увеличением содержания ионов Al^{3+} в диффузном слое глинистой частицы кислотность суспензии возрастает. Это свидетельствует о том, что ионы Al^{3+} , вступая в химическую реакцию с гидроксильными группами, связывают их (OH), а ионы водорода формируют кислотную среду.

Таблица 6 – Коэффициенты корреляции каолина

Вид дилуэнта	Показатели	Коэффициент корреляции (r_p)			
		Класс 1 (P = 0–150 МПа)		Класс 2 (P = 150–800 МПа)	
		Al ³⁺	pH	Al ³⁺	pH
Дистиллированная вода	P	-0,86	-0,56	-0,85	-0,80
	Al ³⁺	1	0,79	1	0,49
Раствор KCl	P	-0,86	-0,88	-0,86	-0,82
	Al ³⁺	1	0,86	1	0,64

Формирование pH в растворе KCl. В суспензии каолиновой глины, приготовленной на растворе KCl (см. рисунок 11) наблюдается иная закономерность: с увеличением выноса ионов Al³⁺ до 24,2%, что соответствует давлениям P = 200 МПа, pH суспензии изменяется в узком диапазоне P = 5,95–6,10. При уменьшении содержания ионов Al³⁺ с 25,5% до 24,2% в октаэдрическом листе минерала каолинит влияние Al³⁺ на pH резко возрастает, соответственно, кислотность суспензии возрастает с pH = 7,1 до pH = 6,1. Об этом также свидетельствуют статистические связи между Al³⁺ и pH (таблица 6). Отсюда, на формирование pH суспензии при обработке глин раствором KCl, ионы хлора, вступая в реакцию с ионами водорода, образуют кислоту, которая и формирует кислотность суспензии.

Таким образом, в водной среде при обработке каолина давлением до P = 800 МПа численное значение pH порового раствора уменьшается. Это обусловлено выносом ионов Al³⁺ из октаэдрических листов каолинита в диффузный слой частицы. Ионы Al³⁺, находясь в диффузном слое, выполняют в нем роль активных центров, то есть изымают в диффузном слое ионы кислорода и гидроксильных групп и оставляют в нем свободными ионы водорода, которые и формируют кислотность суспензии. При дополнительной обработке глин раствором KCl, ионы хлора, вступая в реакцию с ионами водорода, образуют кислоту, которая и формирует кислотность суспензии (порового раствора).

Четвертое защищаемое положение. Формирование адсорбционных свойств каолиновой глины, активированной давлением.

Влияние давления на сорбционную активность каолина. Изменение сорбционной способности каолина по отношению к МГ, в зависимости от прилагаемого давления на образцы, представлено на рисунке 12.

Из рисунка видно, что показатель адсорбции МГ каолинита с увеличением давления снижается с 78 мг/г до 32 мг/г. При этом давление в P = 150–200 МПа является критическим, при котором условия формирования показателя Амг различны. Выделяется два класса: первый при P = 0–200 МПа, второй при P = 200–800 МПа. Этот вывод согласуется с данными (Середин В.В. и др., 2017). Для оценки степени влияния давления на сорбцию рассчитаны коэффициенты корреляции (r_p) между P и Амг для каждого класса (таблица 7).

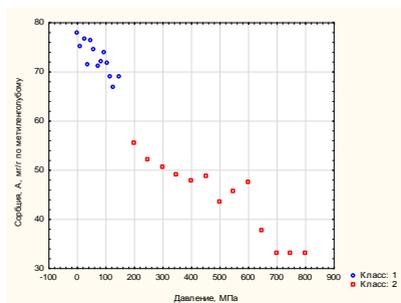


Рисунок 12 – Динамика изменения показателя адсорбции каолина по отношению к красителю МГ в зависимости от нагружаемого давления

Таблица 7 – Коэффициенты корреляции между адсорбционной активностью каолина по МГ и его составом и структурой

Класс (диапазон давлений обработки каолина)	Коэффициенты парной корреляции, r_p				
	Давление, Р, МПа	Дефектность пакета (содержание в пакете Al_2O_3), С, %	Дефектность кристаллита (толщина бездфектного кристаллита), Мк, Å	pH	Площадь удельной поверхности частиц, Суд, мм ²
1 (Р = 0–150 МПа)	-0,75	0,66	-0,68	0,67	0,70
2 (Р = 150–800 МПа)	-0,72	0,75	0,86	0,78	0,84

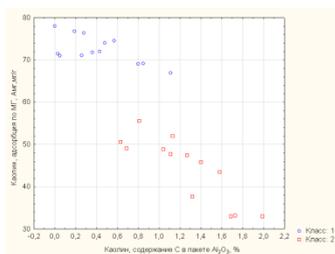
Сравнение расчетных r_p и табличных $r_t = 0,63$ (при $n = 8$ степенях свободы и $\alpha = 0,05$ уровне значимости) показало, что между Р и Амг наблюдаются статистические связи. Это свидетельствует о том, что давление оказывает существенное влияние на сорбцию каолина. Наличие статистических связей позволило рассчитать следующие уравнения регрессии:

$$\text{Класс 1: } A_{мг} = 76,0238 - 0,0499 \times P;$$

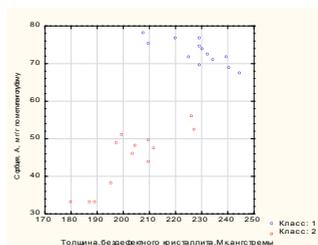
$$\text{Класс 2: } A_{мг} = 78,5635 - 0,0122 \times P.$$

Полученные модели позволяют прогнозировать адсорбцию каолина в зависимости от степени их литификации. Однако с физической точки зрения давление не может изменять сорбцию глин, оно (давление) изменяет состав (Середин В.В. и др., 2017) и структуру (Середин В.В. и др., 2018) глин. Изменение же состава и структуры может оказать влияние на сорбционную активность глин. Поэтому ниже рассмотрим влияние дефектности пакета минерала каолинит на сорбционную активность каолина.

Влияние дефектности пакета каолинита на сорбционную активность каолиновой глины. В работе (Середин В.В. и др., 2019) показано, что в качестве показателя, характеризующего изменения дефектности пакета минерала каолинит, можно использовать критерий «С» – содержание в пакете Al_2O_3 . Результаты экспериментальных исследований по влиянию С на изменение сорбционной способности каолина, представлено на рисунке 13. Из рисунка видно, что с увеличение выноса оксидов алюминия снижает сорбционную активность каолина.



Пакет



Кристаллит

Рисунок 13 – Динамика изменения показателя адсорбции каолина по отношению к красителю МГ в зависимости от дефектности пакета и кристаллита

Разработаны следующие математические модели:

$$\text{Класс 1: } А_{мг} = 75,0945 - 6,3472 \times C; \quad r = -0,66;$$

$$\text{Класс 2: } А_{мг} = 64,3682 - 15,8613 \times C; \quad r = -0,75.$$

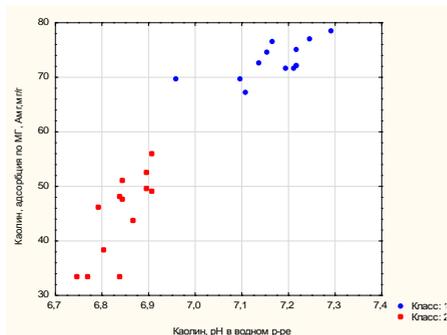
Влияние дефектности минералов на сорбционную активность каолина.

Изменение сорбционной способности каолина по отношению к МГ, в зависимости от дефектности минералов, представлено на рисунке 13. Из рисунка видно, что в классе 1 с увеличением толщины бездефектного кристаллита (Мк), то есть с уменьшением дефектности минерала каолинит, сорбционная активность глин снижается с $A = 78$ мг/г до $A = 68$ мг/г. В классе 2 наблюдается иная закономерность: с уменьшением дефектности кристаллита сорбционная активность увеличивается с $A = 32$ мг/г до $A = 56$ мг/г. Полученные выводы подтверждаются результатами корреляционного анализа (таблица 7).

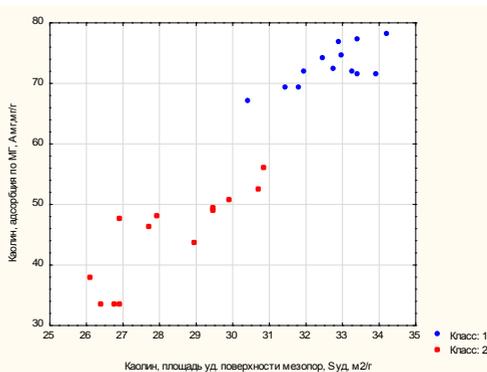
$$\text{Класс 1: } А_{мг} = 114,3218 - 0,1838 \times Мк; \quad r = -0,68;$$

$$\text{Класс 2: } А_{мг} = -69,6542 + 56,41 \times Мк; \quad r = 0,86.$$

Влияние pH на сорбционную активность каолина. Изменение сорбционной способности каолина по отношению к МГ в зависимости от pH раствора, слагающего диффузный слой частицы, представлено на рисунке 14а.



а



б

Рисунок 14 – Динамика изменения показателя адсорбции каолина по отношению к красителю МГ в зависимости от pH и Sуд

Из рисунка видно, что в классе 1 с увеличением pH сорбционная активность глин возрастает с $A = 68$ мг/г до $A = 79$ мг/г, а в классе 2 с $A = 32$ мг/г до $A = 56$ мг/г.

Класс 1: $A_{\text{мг}} = -118,7216 + 26,6457 \times \text{pH}$; $r = 0,67$;

Класс 2: $A_{\text{мг}} = -743,4095 + 115,0535 \times \text{pH}$; $r = 0,78$.

Изменение сорбционной способности каолина по отношению к МГ, в зависимости от площади удельной поверхности частиц, представлено на рисунке 14б.

Из рисунка видно, что в классе 1 с увеличением Суд, сорбционная активность глин возрастает с $A = 68$ мг/г до $A = 79$ мг/г, а в классе 2 с $A = 32$ мг/г до $A = 56$ мг/г. Полученные выводы подтверждаются результатами корреляционного анализа (таблица 7).

Рассчитаны уравнения регрессии:

Класс 1: $A_{\text{мг}} = 1,1783 + 2,1768 \times \text{Суд}$; $r = 0,70$;

Класс 2: $A_{\text{мг}} = -67,1349 + 3,9283 \times \text{Суд}$; $r = 0,84$.

Таким образом, экспериментально установлено, что площадь удельной поверхности частиц (Суд), дефектность структуры на уровне пакета (С) и кристаллита (Мк), pH раствора оказывают существенное и разнонаправленное влияние на сорбционную активность каолина ($A_{\text{мг}}$).

Для повышения достоверности и надежности информации о влиянии состава и структуры на сорбционную активность каолина проведено исследование по совместному влиянию Суд, Мк, С, pH на сорбцию каолина.

Совместное влияние состава и структуры на формирование сорбционных свойств каолина. В методическом плане поставленная задача решалась следующим образом: рассчитывалось уравнение множественной регрессии, где в качестве зависимой переменной y выступал показатель сорбции A , а в качестве независимых переменных выступали Суд, Мк, С, pH. Уравнение в общем виде можно представить следующим образом:

$$A = b + k_1 \times \text{Суд} + k_2 \times \text{Мк} + k_3 \times \text{С} + k_4 \times \text{pH},$$

где b – свободный член, $k_1 - k_4$ – коэффициенты.

Следует отметить, что использовался пошаговый регрессионный анализ, позволяющий ранжировать признаки по степени их влияния на адсорбцию каолина. Так, первый признак (Суд) оказывает наибольшее влияние на $A_{\text{мг}}$, второй – меньшее, и так по убыванию.

Для каолина, обработанного давлением $P = 0-150$ МПа (класс 1), рассчитано уравнение множественной регрессии следующего вида:

$$A_{\text{мг}} = 16,4486 \times \text{pH} + 1,5331 \times \text{Суд} - 0,0744 \times \text{Мк} + 3,2399 \times \text{С} - 80,1631.$$

Для каолина, обработанного давлением $P = 150-800$ МПа (класс 2), рассчитано уравнение множественной регрессии следующего вида:

$$A_{\text{мг}} = -16,4281 \times \text{pH} + 1,3216 \times \text{Суд} + 0,2876 \times \text{Мк} - 8,0839 \times \text{С} + 71,38.$$

Рассчитанные модели позволяют прогнозировать адсорбционную активность каолина, обработанного давлением, и оценить степень влияния признаков на $A_{\text{мг}}$. Анализ уравнений регрессии показывает, что во всем диапазоне давлений наибольшее влияние на адсорбцию каолина оказывает pH порового раствора и площадь удельной поверхности пор (Суд).

Влияние pH. Водородный показатель формирует энергетическую активность ионов диффузного слоя (ДС). Изменение ДС можно объяснить следующим образом:

при сжатии из октаэдрических листов каолинита в диффузный слой коллоида выносятся ионы Al^{3+} . Они выполняют в нем роль активных центров, то есть изымают в диффузном слое ионы кислорода и гидроксильные группы, тем самым снижают энергетическую активность ионов диффузного слоя.

Оставшиеся в диффузном слое свободные ионы водорода нейтрализуют отрицательный заряд поверхности частицы, тем самым понижают ее энергетическую активность. Таким образом, повышение кислотности порового раствора приводит к понижению энергетической активности ионов диффузного слоя и поверхности коллоида и, как следствие, к снижению адсорбции каолина по метиленовому голубому.

Влияние Суд. Адсорбция глин связана не только с величиной энергетического потенциала поверхности адсорбента, но и с его площадью. Выявлено, что с увеличением давления уменьшается площадь удельной поверхности пор (*Sud*). Это явление обусловлено изменением морфологии пор и прежде всего их длиной. С увеличением давления длина пор уменьшается, что приводит к снижению *Sud* и, как следствие, к уменьшению адсорбции каолина.

Влияние дефектности структуры на уровне минерала (Мк). В диапазоне давлений $P = 0-150$ МПа дефектность структуры снижает адсорбцию каолина, а при $P = 150-800$ МПа, наоборот, несколько повышает Амг. Это обусловлено тем, что при давлении $P = 150$ МПа уменьшается энергетическая активность кристаллита, что приводит к снижению энергетического потенциала поверхности частиц. При давлениях $P > 150$ МПа энергетическая активность кристаллита возрастает, что приводит к повышению энергетического потенциала поверхности минерала. Однако это повышение нивелируется энергией диффузного слоя и энергией поверхности коллоида, поэтому наблюдается снижение адсорбции каолина.

Влияние дефектности структуры на уровне пакета (С). Поверхности пакета непосредственно в адсорбции МГ не участвует. Его энергия транслируется на минерал, а в зонах разрыва и на коллоид. Вынос из него оксидов алюминия формирует рН порового раствора и энергию коллоида.

Влияние энергии структуры на уровне минерала и пакета имеют подчиненное значение в формировании энергетического потенциала поверхности адсорбента и, как следствие, адсорбционной активности каолина.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В процессе исследований выявлены закономерности изменения состава и структуры глин, обработанных высоким давлением.

Экспериментально установлены изменения состава и структуры глин, которые формируют физико-химические свойства грунта, в том числе и адсорбционные. Наибольшее влияние на формирование адсорбционных свойств каолина по метиленовому голубому оказывает рН раствора и площадь удельной поверхности пор. Рассчитаны математические модели, позволяющие прогнозировать адсорбцию каолина по метиленовому голубому.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях, индексируемых в международных базах цитирования SCOPUS

1. Середин В.В., Ядзинская М.Р., **Андрианов А.В.** Классификация форм связанной воды в каолинитовых глинах // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2021. – Т. 332. – № 6. – С. 73–81.
2. Seredin V., Isaeva G., **Andrianov A.** The effect of high pressure on the kaolinite structure // Lecture Notes in Networks and Systems. – 2022. – Т. 342. – LNNS. – С. 194–204.

Публикации в ведущих рецензируемых научных изданиях

3. Середин В.В., **Андрианов А.В.** К вопросу о методике определения прочностных характеристик грунтов // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 6. – С. 946.
4. Середин В.В., Медведева Н.А., Анюхина А.В., **Андрианов А.В.** Влияние стрессового давления на формирование связанной воды в каолиновой глине // Инженерная геология. – 2018. – Т. 13. – № 6. – С. 36–47.
5. Середин В.В., Медведева Н.А., Анюхина А.В., **Андрианов А.В.** Закономерности изменения содержания связанной воды в каолиновой глине при ее сжатии высокими давлениями // Вестник Пермского университета. Геология. – 2018. – Т. 17. – № 4. – С. 359–369.
6. Алванян К.А., **Андрианов А.В.**, Селезнева Ю.Н. Закономерности изменения гранулометрического состава бентонитовой глины Зырянского месторождения, активированной давлением // Вестник Пермского университета. Геология. – 2020. – Т. 19. – № 4. – С. 380–387.
7. Середин В.В., Ситева О.С., Алванян К.А., **Андрианов А.В.** Сорбция каолина, обработанного давлением, по отношению к красителю метиленовому голубому // Вестник Пермского университета. Геология. – 2020. – Т. 19. – № 3. – С. 264–274.
8. Середин В.В., Алванян К.А., **Андрианов А.В.** Влияние высоких давлений на изменение рН суспензий каолиновой и бентонитовой глин // Инженерная геология. – 2020. – Т. 15. – № 2. – С. 6–15.

Другие издания

9. Середин В.В., Ситева О.С., Алванян К.А., **Андрианов А.В.** Изменение физико-химических свойств глин, подверженных давлению // Недропользование. – 2020. – Т. 20. – № 4. – С. 304–316.
10. Середин В.В., **Андрианов А.В.**, Гайнанов Ш.Х., Галкин В.И., Андрейко С.С. Формирование структуры каолина, обработанного давлением // Недропользование. – 2021. – Т. 21. – № 1. – С. 9–16.
11. Анюхина А.В., Середин В.В., **Андрианов А.В.**, Хлуденева Т.Ю. Влияние термической обработки глин на их адсорбцию по красителю метиленовый голубой // Недропользование. – 2021. – Т. 21. – № 2. – С. 52–57.