

**ФГАОУ ВО «ПЕРМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

На правах рукописи

Андрианов Андрей Владимирович

**ФОРМИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГЛИН,
АКТИВИРОВАННЫХ ДАВЛЕНИЕМ**

1.6.7. Инженерная геология, мерзлотоведение и грунтоведение

**Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Научный руководитель:
доктор геолого-минералогических наук,
профессор **Середин Валерий Викторович**

Пермь, 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
Глава 1. ИЗУЧЕННОСТЬ ВОПРОСА ВЛИЯНИЯ ДАВЛЕНИЯ НА СВОЙСТВА ГЛИН	7
1.1. Строение и структура глин	7
1.2. Влияние техногенной нагрузки на свойства глин.....	21
Глава 2. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ДЕФЕКТНОСТИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОРОВОГО РАСТВОРА ГЛИН	26
2.1. Методика исследований	26
2.2. Дефектность пакета минерала каолинит	27
2.3. Дефектность минерала каолинит	34
2.4. Изменение водородного показателя порового раствора глин	38
Глава 3. ИЗМЕНЕНИЕ ПОРИСТОСТИ ГЛИН, АКТИВИРОВАННЫХ ДАВЛЕНИЕМ	46
3.1. Оценка порового пространства глин	47
3.2. Влияние микроструктуры на пористость глин	73
3.3. Моделирование морфологии пор	82
Глава 4. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ АДсорбЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ ГЛИН, ПОДВЕРЖЕННЫХ ДАВЛЕНИЮ	84
4.1. Влияние давления на адсорбционную активность каолина по метиленовому голубому.....	84
4.2. Влияние дефектности пакета каолинита на адсорбцию каолина	85
4.3. Влияние дефектности минералов на сорбционную активность каолина.....	86
4.4. Изменение сорбционной активности каолина в зависимости от рН	87
4.5. Изменение сорбционной активности каолина в зависимости от площади удельной поверхности частиц	88
4.6. Совместное влияние состава и структуры на формирование сорбционных свойств каолина.....	89
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	92
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	94
ПРИЛОЖЕНИЕ	111

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. [33], 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. [75, 8] 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 достройку кристаллической структуры глин, что повышает их сорбционную активность [61].

Теме изменения физико-химических свойств каолина под влиянием давления посвящено небольшое число работ. Наиболее подробно этими вопросами занимались Коссовская А.Г. и др. [42], Гойло Э.А. и др. [16], Range К.Л. и др. [142], Франк-Каменецкий В.А. и др. [102], La Iglesia А. [135], Galan Е. и др. [122]. Например, La Iglesia А. [135] 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 [79–87], 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. [79] 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 [80]. В работах Алванян К.А. [1] 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 [81], и энергетических свойств поверхности глинистых частиц каолина, бентонита и аргиллитоподобного монтмориллонита [101]. Анюхина А.В [2] 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 [11]. 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. [62] 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.

Глава 1.

ИЗУЧЕННОСТЬ ВОПРОСА ВЛИЯНИЯ ДАВЛЕНИЯ НА СВОЙСТВА ГЛИН

1.1. Строение и структура глин

Глина – это осадочная горная порода. Около 60% всех осадочных отложений состоят из глин. Отложения глин можно встретить среди отложений любого возраста.

Ранее глинами считали породы, состоящие из водных алюмосиликатов типа каолинита и породы, состоящей из смеси тонкодисперсных минералов разного состава. Земятченский П.А. в работе «Что такое глина?» в 1923 году отметил, что понимание термина «глина» в минералогическом смысле не совсем верно, так как первые минералогические исследования были проведены только для глин каолинитового состава, более поздние исследования показали, что глины могут иметь различный состав.

По мнению многих исследователей, глинами следует считать породы со следующими признаками:

- малые размеры частиц слагающих их минералов; более 50% составляют частицы размером менее 0,01 мм;
- наличие в глинах большого количества глинистых минералов, в основном во фракции меньше 0,001 мм;
- все глины обладают пластичностью, которая проявляется из-за высокой дисперсности и способности глин удерживать воду, такие свойства глины приобретают благодаря наличию глинистых минералов, которые имеют особую пластинчатую форму и очень малые размеры;
- способность глин к обмену основаниями, что оказывает существенное влияние на пластичные свойства глин.

Наличие в глине глинистых минералов, имеющих пластинчатую форму и слоистую или ленточно-слоистую структуру, добавляет ей такие свойства, которые выгодно отличают её от других осадочных пород. Любые другие минералы с размером частиц меньше 0,01 мм не могут образовать глину, так как порода с таким составом не сможет удерживать в достаточном количестве воду при увлажнении, придавать пластичность, формоваться, поглощать катионы и обменивать их с окружающей средой. Даже при тщательном дроблении кварца, полевого шпата, пироксенов или других минералов, не обладающих слоистой структурой решетки и пластинчатой формой кристаллов, они не станут при насыщении водой пластичной породой или глиной.

Глинистые минералы относятся к слоистым и слоисто-ленточным силикатам железа, алюминия, магния. Кристаллы глинистых минералов удлиненно-пластинчатой или изометричной формы имеют, как правило, размер от сотых долей микрометров до нескольких микрометров, что практически невозможно различить макроскопически. Помимо глинистых минералов, в составе глин могут присутствовать также и неглинистые минералы, конкреции, фаунистические и растительные остатки. Особенности кристаллического строения глин придают им особые свойства. Основной кристаллической структуры глинистых минералов являются тетраэдрические или октаэдрические слои.

В центре тетраэдров – атом кремния, у октаэдров в центре – атом алюминия, железа или магния. Кремнекислородные тетраэдры представляют собой атом кремния в центре, окруженный четырьмя атомами кислорода. Соединяясь друг с другом, тетраэдры создают непрерывную двухмерную тетраэдрическую сетку (рисунок 1) [103].

Октаэдр состоит из атома алюминия в центре (или железа, или магния) и окружающих его шести атомов кислорода или гидроксильных групп. Соединяясь друг с другом, октаэдры образуют двухмерную октаэдрическую сетку (рисунок 2) [103].



Рисунок 1 – Кремнекислородный тетраэдр (а), сетка тетраэдров (б)

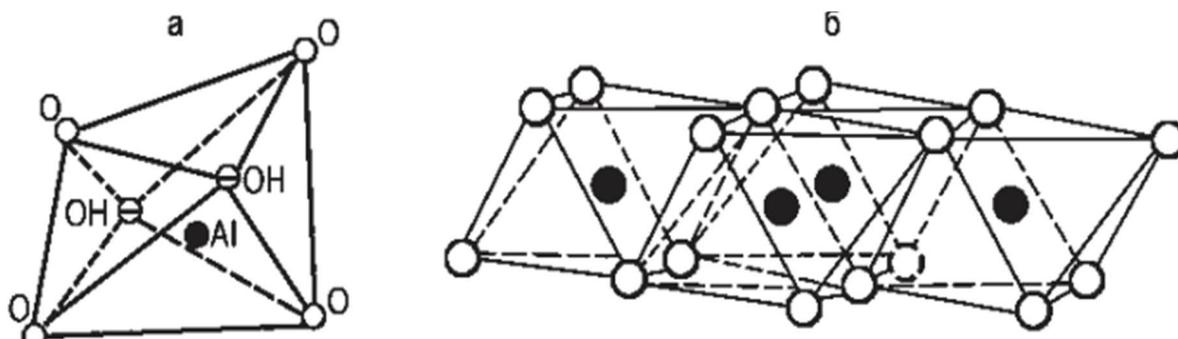


Рисунок 2 – Алюмокислородный октаэдр (а),
сетка (лист) октаэдров (б)

В природе строение глинистых минералов часто отличается от идеального классического строения. Это можно объяснить:

- изменчивостью химического состава глинистых частиц;
- неупорядоченностью в смещениях тетраэдрических и октаэдрических сеток;
- возможными смещениями смежных структурных слоев;
- способностью к послыйному полиморфизму;
- нестехиометрическим замещением катионов в тетраэдрических положениях;
- внедрением катионов в междоузлия или их смещение;
- боковыми дислокациями и т. д. [61, 62].

Дриц В.А., Коссовская А.Г. [23] отмечают, что тетраэдрические и октаэдрические листы совмещаются и образуют единый структурный пакет (слой). Пакет может представлять собой один тетраэдрический и один октаэдрический лист

(тип 1:1), или два тетраэдрических и один октаэдрический листы (тип 2:1), или две тетраэдрические и две октаэдрические сетки (тип 2:2). Характер структурного слоя – важный классификационный признак для глинистых минералов.

В настоящее время выделены группы глинистых минералов в зависимости от характера слоя, а также и от вида взаимодействия слоев и заполнения межслоевого пространства:

5. Группа каолинита. В эту группу включены минералы со структурным слоем 1:1.

6. Группа смектитов, гидрослюды и вермикулита. В эту группу включены минералы со структурным слоем 2:1.

7. Группа хлоритов. Сюда отнесены минералы со структурным слоем 2:1:1.

Если у минералов наблюдается чередование слоев, то такие минералы отнесены к группе смешаннослойных, а минералы, у которых присутствует слоистоленточная структура, отнесены к группе палыгорскита-сепиолита.

Связь между гетерогенными слоями зависит от строения слоя и заряда. Наиболее прочная связь, водородная, наблюдается при взаимодействии атомов кислорода и гидроксильных групп, а ионно-электростатическая связь – между катионами, которые расположены в межслоевом пространстве. Связь между слоями, обусловленная молекулярными силами, менее прочная.

В случае, когда присутствует водородная или ионно-электростатическая связь, обменные катионы, также как и молекулы воды, не имеют возможности попасть в межслоевое пространство кристалла, и глинистые минералы с такой связью имеют жесткую кристаллическую структуру. У таких минералов, как каолиниты, гидрослюды, хлориты, палыгорскиты, при взаимодействии с молекулами воды не происходит увеличения расстояния между слоями, поэтому нет и внутрикристаллического набухания.

При гидратации таких минералов со слабой связью, как монтмориллонит и нонтронит, молекулы воды и обменные катионы попадают в межслоевое пространство, так как данные минералы имеют раздвижную кристаллическую структуру, что вызывает у них внутрикристаллическое набухание.

У смешаннослойных минералов (монтмориллонит-гидрослюда, монтмориллонит-хлорит) наблюдается чередование набухающих и не набухающих структурных слоев, такие минералы по своим свойствам находятся между минералами с жесткой и раздвижной кристаллическими структурами.

Высокая адсорбционная способность глинистых минералов позволяет использовать их как хорошие природные сорбенты, это свойство связано, прежде всего, с малым размером частиц и хорошими ионно-обменными свойствами минералов.

По причине особенностей кристаллохимического строения у глинистых минералов при взаимодействии с водой происходит формирование двойного электрического слоя (ДЭС) вокруг поверхности частиц. Из положительно заряженных (адсорбционного и диффузного) слоев гидратированных катионов образуется внешняя часть этого слоя, из отрицательно заряженных – внутренняя часть. На структуру ДЭС влияют рН раствора и концентрация солей в нем.

На толщину диффузного слоя оказывает влияние состав солей и их концентрация в водном растворе, окружающем частицы глинистых минералов. Толщина диффузного слоя при отсутствии солей достигает максимального значения и при увеличении концентрации солей начинает сокращаться. Эта особенность глинистых минералов является, пожалуй, важнейшим фактором, воздействующим на процессы структурообразования в глинистых осадках в ходе их геологического развития, и отражается на формировании свойств глинистых пород.

При изучении глинистых минералов было получено огромное количество фактического материала, которое позволило сделать важные теоретические обобщения в областях минералогии и генезиса глинистых минералов, петрографии и геологии глин.

Процессы глинообразования на протяжении длительных отрезков геологического времени на определенных территориях устойчивы при относительной однородности тектонических, климатических, физико-географических и физико-химических условий осадконакопления. В связи с этим состав глинистого вещества осадочных пород в пределах одного стратиграфического горизонта может

быть однородным в мощных осадочных толщах, а может сильно изменяться как в пространстве, так и по вертикали разрезов.

В осадочных толщах большее распространение получили полиминеральные по составу глинистого вещества глины. В определенной обстановке могут возникать мономинеральные типы глин – каолинитовые, монтмориллонитовые, гидрослюдистые. В циклически построенных осадочных толщах можно отследить изменения минералогических и петрографических особенностей глинистых пород. Определенным участкам циклов соответствуют определенные разновидности глин [63].

Глинистые минералы могут образоваться как в современных, так и в древних осадках, в осадочных породах в коре выветривания, а также в гидротермально-измененных породах. При изменениях условий природной среды глинистые минералы могут меняться в сторону роста или в сторону более совершенной кристаллизации, могут растворяться и замещаться другими минералами. Основная причина всех изменений – нестойкость большинства глинистых минералов к изменчивым средам поверхностной зоны земной коры [7].

Каолиновая глина состоит в основном из минерала каолинит, в строении которого присутствуют один тетраэдрический и один октаэдрический листы, которые образуют структурный пакет. В состав минерала каолинит входят 25–30 пакетов [20].

Формирование каолинита осуществляется в условиях влияния растворами с низкими значениями pH. Под воздействием подобных растворов наблюдается вынос катионов из материнских пород. Исключением являются катионы алюминия Al^{3+} и катионы кремния Si^{4+} , необходимые для формирования минералов каолинитовой группы.

Подходящие условия возникают в отложениях торфяников, пропитанных водой и насыщенными продуктами разложения органических веществ, такими как гуминовые кислоты. Наиболее подходящая среда для формирования хорошо окристаллизованных каолинитовых агрегатов в результате хемогенных процессов

в коре выветривания – это наличие фуморольных полей с кислыми гидротермами в условиях тропического гумидного климата.

Частицы каолинита могут переноситься как пелитовый терригенный материал под воздействием эрозионно-денудационных геологических процессов. Попадая в морскую акваторию, пелитовый материал может присоединиться к осадочным компонентам другого вида, и в щелочной среде у каолинита появляются признаки дефектности кристаллической структуры.

При перемещении от континентальных к морским осадкам наблюдается изменение структуры каолинита. Такой вывод был сделан исследователями В.А. Дриц и др. [20], которые опирались на кристаллохимические исследования таких авторов, как Б.Б. Звягина [27].

Фациальная распространенность каолинитов изучалась В.Д. Шутовым [108]. В своей работе он отметил два максимума: один в коре выветривания с преобладанием упорядоченных каолинитов, а второй – в морских отложениях с преобладанием полностью неупорядоченных каолинитов.

На участках пресноводных озёр, опресненных лагун, лиманов происходит диагенез илов, осадков с сапропелевым органическим веществом. Данные вещества после седиментационных преобразований могут выделять органические кислоты и газы типа CO_2 , CH_4 , NH_3 . За счет этих выделенных кислот рН в иловых растворах уменьшается, повышается кислотность, в результате чего и создаются благоприятные условия для формирования каолинита. Эти участки являются второй областью, благоприятной для формирования каолинитов.

Во впадинах на глубинах 0,5–4,0 км, в зонах регрессивно-эпигенетических изменений, где создаются благоприятные условия для смещений пластов или локальных инверсионных поднятий, происходят изменения в гидрогеологическом режиме. В результате подобных изменений появляется вероятность того, что в песчаный слой проникают воды уже с другим химическим составом, при этом возможно увеличение кислотности вод.

Такие кислые воды, взаимодействуя с минеральными составляющими песчаников, вызывают рост аутигенного каолинита. На территории нашей страны

подобные образования каолинитов в большом количестве встречены на Западно-Сибирской плите в мезозойских осадочных породах [25]. Подобные условия считаются третьей областью, благоприятной для формирования каолинитов.

Механизм образования каолинита сводится к следующим способам:

1. Метасоматическое замещение полевых шпатов или других силикатов (обломочных).
2. Трансформации крупночешуйчатых терригенных слюд, тонкочешуйчатых иллитов или других глинистых минералов.

В зависимости от условий образования каолинита у его кристаллов формируются определенные морфологические признаки, которые можно наблюдать при микроскопических исследованиях.

Правильные шестигранные контуры и упорядоченные кристаллиты имеют кристаллы, образованные при синтезе из раствора.

Если происходило метасоматическое замещение силикатов, например, полевых шпатов, то у кристаллов можно увидеть внутри замещаемого минерала вросстки. При наблюдениях в оптическом микроскопе такие вросстки отмечались у плагиоклазов.

Как было замечено О.В. Япаскурт [112, 113], у крупночешуйчатых терригенных слюд, тонкочешуйчатых иллитов и других глинистых минералов исходный минерал замещается «послойно» и имеет нечеткие границы.

Всегда обязательным условием является наличие воды и низкие значения рН. Это могут быть как эндогенные гидротермы, диагенетические, элизионно-катагенетические воды, так и атмосферные или иловые воды.

На этапах глубинного катагенеза или метагенеза трансформация каолинита при $T > 200$ °С внутри осадочной оболочки сводится к модификации этого минерала в диккит. Впервые данную стадию преобразования каолинита заметили В.Д. Шутов с соавторами [108] при исследовании кварц-каолинитовых пород палеозоя и рифея Русской плиты. Ими было отслежено преобразование каолина в диккит через смешаннослойные разности каолинит-диккит.

В Карагандинском и Печорском угольных бассейнах в палеозойских угленосных отложениях похожие процессы описали Т.В. Долматова и В.Д. Шутов, в Кизеловском угольном бассейне – В.В. Еремеев, в Донбасском угольном бассейне в зоне антрацитов, относящихся к карбону – Г.В. Карпова [34]. Подобные процессы замечены И.М. Симанович и В.В. Костылевой в песчаниках на севере Восточно-Европейской платформы, где палеотемпературные аномалии наблюдались вблизи прибортовых зон внутриконтинентальных рифтовых впадин.

Дальнейшие трансформации диккита отслежены на этапе метаморфизма, когда диккит преобразуется в пирофиллит, затем замещается серицитом и диоктаэдрической слюдой и далее переходит в мусковит.

Важным условием таких процессов является присутствие термальных растворов, насыщенных катионами K^+ с $T \geq 400$ °С. Извлечение катионов K^+ в основном происходит из минералов песчаных пород, в которых присутствует значительное количество калия. При наличии дефицита калия наблюдается запаздывание процесса слюдизации.

Н.В. Логвиненко [53], изучая разрез докембрийских сланцев на примере Украинского кристаллического щита, отметил, что минералы каолининовой группы на ранних этапах метаморфизма ещё были сохранены.

В случае обилия катионов Fe^{2+} на стадиях диагенеза и катагенеза каолинит может трансформироваться в бертьерин – триоктаэдрический минерал серпентинового ряда.

В верхних слоях осадочной толщи среди слоистых силикатов наиболее распространена группа смектитов, для которых свойственна легкость преобразований и эфемерность кристаллической структуры. Даже небольшие изменения окружающей среды могут привести к изменениям их кристаллической структуры. Именно эти свойства смектитов вызывают интерес у исследователей.

Смектиты имеют широкое распространение, в осадочном чехле они представлены большим разнообразием видов, отличающихся составом и деталями структурно-кристаллохимического строения (монтмориллониты, бейделлиты и нонтрониты).

Смектиты имеют неустойчивую кристаллическую структуру, так как смектитовый пакет состоит из сочетания двух сеток тетраэдров и одной сетки октаэдров, промежуточной между ними (тип 2:1), а при таком размещении пакетов водородные связи между ними не образуются.

Диоктаэдрические смектиты полигенетичны, они преобладают в осадочных толщах, встречаются в коре выветривания среди продуктов гидротерм, в осадках морей, озер, в почвах и т. п.

До недавнего времени триоктаэдрические смектиты не считались породообразующими, но последние исследования позволили пересмотреть эту точку зрения. В продуктах гидротермально-гальмиролитической трансформации базальтоидов океанского дна доказано присутствие триоктаэдрических смектитов в большом количестве.

Появились и такие сведения, что в высокоминерализованных эвапоритовых бассейнах (Восточная Африка, западная часть США) также встречаются триоктаэдрические магнезиальные смектиты. То есть, как выяснилось, эти минералы также полигенетичны.

В.А. Дриц и А.Г. Коссовская [23] в 1985 году установили, что для материковых отложений характерны $Fe^{3+}-Al^{3+}$ -смектиты, а для осадочных отложений океанов – $Fe^{3+}-Al^{3+}$ -смектиты. На участках рифтовых областей океанов для металлоносных осадков характерны смектиты и высокожелезистые Fe^{3+} -нонтрониты.

Монтмориллониты, бейделлиты и нонтрониты являются основными представителями диоктаэдрических разновидностей смектитов.

У монтмориллонита тетраэдры заполнены кремнием, а часть Al^{3+} в октаэдрах изоморфно замещается катионами Fe^{2+} или Mg^{2+} . В октаэдрических сетках концентрируется отрицательный заряд за счет нарушения баланса кристаллических зарядов.

В бейделлите и нонтроните отрицательные заряды локализуются в сетках тетраэдров, за счет замещения части четырехвалентного кремнезема Si^{4+} на трехвалентный алюминий Al^{3+} . Этим бейделлит и нонтронит разнятся с монтмориллонитом.

Данные минералы (бейделит, нонтронит, монтмориллонит) делятся на низко- и высокозарядные. В названиях минерала указываются лишь высокозарядные разновидности, например, «высокозарядный монтмориллонит», общий слоевой заряд должен быть на половину ячейки выше 0,5 валентных единиц.

Важной характеристикой для минералов данной группы является степень железистости, которая обозначается буквой «z». Этот показатель характеризует содержание ионов железа в октаэдрических сетках кристаллической решетки. Диоктаэдрические смектиты делятся на группы, имеющие степень железистости менее 1,2, это монтмориллониты и бейделлиты, а также нонтрониты, имеющие степень железистости более 1,5.

Группа монтмориллонитов и бейделлитов разделяется еще на три подгруппы в зависимости от степени железистости:

- алюминиевую (степень железистости менее 0,25); экземпляры этой подгруппы называют монтмориллонитами и бейделлитами;

- алюминий-железистую (степень железистости от 0,25 до 0,5); к названию минералов этой подгруппы добавляют Al-Fe, (например, Al-Fe-монтмориллониты);

- железисто-алюминиевую, или высокожелезистую (степень железистости от 0,5 до 1,0); к названию минералов этой подгруппы добавляют Fe-Al, (например, Fe-Al-монтмориллониты и Fe-Al-бейделлиты).

Дриц В.А. и Коссовская А.Г. [20–23] в группе нонтронитовых минералов выделяют подгруппы по величине общего слоевого заряда.

Для смектитов свойственна зависимость состава октаэдрических катионов, кристаллохимических характеристик от состава материнских пород или исходного минерала. Данное свойство смектитов было описано на примере разреза коры выветривания тропической Африки, где по граниту развивался смектит, а в докембрийских гнейсах острова Ольхон на Байкале в абсолютно одинаковых условиях плагиоклазы замещались монтмориллонитом, а амфиболы – тетраферринонтронитом [25].

Все смектиты, в отличие от минералов каолиновой группы, формируются преимущественно в щелочной среде. От температуры и рН среды зависит величина заряда и распределение слоев в структуре. Для различных разновидностей величина щелочности, благоприятная для их формирования, тоже разная. Например, для монтмориллонита, у которого в тетраэдрах катионы кремния Si^{4+} , условия образования более приближены к кислым, чем у других смектитов.

Из ряда Al-смектитов низкозарядные монтмориллониты формируются в наиболее кислых условиях, и их можно отнести к предшественникам каолинитов, образование которых происходит в условиях нарастания кислотности среды [30].

В группе нонтронитов смектиты также подвержены влиянию изменения рН среды, чаще отмечаются разновидности минералов с высоким тетраэдрическим зарядом. Важным признаком смектитов, помимо заряда и железистости, является также и состав межслоевых обменных катионов M^+ .

В смектитах морских отложений примесей кальция и натрия значительно меньше, а среда для сорбирования катионов K^+ благоприятна, поэтому смектиты отличаются повышенным содержанием K^+ .

Для смектитов континентальных участков это не свойственно, поскольку на суше происходит дополнительное потребление калия корневой системой растений.

Смектиты являются индикаторами условий седиментации. С повышением температуры и увеличением степени минерализации поровых растворов на стадии катагенеза такие закономерности усложняются.

Кристаллическая структура смектитов легко изменяется при смене температур и давления, гидрохимических условий в процессе породообразования.

Япаскуртом О.В. [113] также было замечено, что в платформенных и краевых прогибах в смектитах, залегающих на глубине ниже 1,5–2,0 км, отмечается увеличение изоморфного замещения кремнезема на глинозем. Дефицит положительных зарядов компенсируется появлением в межслоевых промежутках катионов магния, калия и др. Поэтому создаются условия образования минерала группы слюд или хлоритов из смектита.

Основным активизатором данного процесса считали температуру от 60 до 120 °С, но кроме этого на скорость видоизменения смектитов воздействуют состав ее обломочных минералов, наличие органических веществ, флюидов, возраст породы и др. Состав обломочных компонентов в породе в соседних пластах, содержащих смектиты, также играет немаловажную роль в процессе преобразования. Главными поставщиками магния и железа являются роговые обманки, пироксены, эпидот и др., а источниками калия и алюминия – полевые шпаты и биотит.

Процесс гидрослюдизации (и хлоритизации) смектитов сопровождается выделением свободной воды и SiO_2 . Если в составе обменных катионов присутствует кальций, то возможен его переход в раствор. Это благоприятствует возникновению участков с аномально высоким пластовым давлением флюидов, которые вызывают появление вторичных текстур, типа нептунических даек, постседиментационных брекчий и др.

Примеси кальцита, калиевых полевых шпатов, альбита также снижаются с глубиной (до их исчезновения), в то же время содержание кварца и хлорита постепенно увеличивается до 10%. Снижение количества CaO происходит за счет перехода кальция в раствор. Изменения химического состава глин в основном не наблюдаются [112].

Химический анализ образцов чистых иллит-смектитов, фракции размером мельче 0,1 мкм, показал, что с глубиной отмечается рост содержания K_2O и Al_2O_3 и уменьшение SiO_2 , MgO и Fe_2O_3 .

В интервале температур 95–175 °С происходит твердофазный процесс иллитизации по схеме: смектит + K^+ + Al^{3+} – иллит + Si^{4+} + Mg^{2+} (Fe^{3+}) [112]. Ресурс катионов калия исчерпан, и в исследуемой фракции отмечается сохранение разбухающей фазы до 20%. Побочным продуктом может быть аутигенный кварц, хлорит.

В разнообразии свойств каолининовых глин четвертичного возраста (предмет исследования) существенную роль играют и современные условия их залегания, генезис, история развития местности в четвертичном периоде.

Исследуемые глины принадлежат к Нижне-Увельскому месторождению огнеупорных глин, которое расположено вблизи железнодорожной станции Нижнеувельская в Челябинской области. Каолинитовые глины месторождения весьма разнообразны по качеству и принадлежат к наурзумской свите верхнего палеогена. Разведочные работы были проведены в 1930–1932 гг. и периодически повторялись в разное время: в 1940–1941 гг., в 1948 г., в 1952–1954 гг., в 1955–1957 гг., в 1964 г., последние проведены в 1969–1970 гг., запасы утверждены в 1971 г. государственной комиссией по запасам.

К 2003 г. государственным балансом были учтены запасы глин месторождения категории В – 1752 тыс. тонн, С₁ – 2116 тыс. тонн, С₂ – 95 тыс. тонн. Месторождение разрабатывается ЗАО «Челябинское рудоуправление».

Полезными ископаемыми являются светло-серые, белые глины наурзумской свиты верхнего палеогена. Месторождение картируется протяженностью 11,3 км в направлении с запада на восток и до 3,0 км с севера на юг. Залежь не выдержана по мощности и качеству глинистого сырья. Мощность полезной толщи от 0,5 до 8,5 м, в среднем 4,1 м. Все глины имеют каолинитовый состав, в небольших количествах присутствуют гидрослюда. Содержание основных компонентов в глинах составляет: кремнезема 48,6–72,5%, глинозема 10,1–42,1%, оксида титана 0,82–2,2%, оксида железа 0,74–15%. Минеральный состав представлен в основном минералом каолинит – до 76,7%, в меньшей степени минералом монтмориллонит – до 15,6%. Примесь кварца в глинах достигает 7,6%, на долю калиево-полевых шпатов приходится около 0,1%.

Полезная толща практически не обводнена, перекрывается песчанистыми глинами неогена и четвертичными песчано-глинистыми отложениями мощностью 0,2–9,0 м.

1.2. Влияние техногенной нагрузки на свойства глин

В своих работах многие исследователи, такие как Осипов В.И. [62], Осовецкий Б.М. [65], Савко А.Д. [76] отмечали, что на формирование свойств глин значительное влияние оказывает площадь пор.

В работах Кривошеевой В.А. и др. [46], Осовецкого Б.М. [65] исследованы факторы, оказывающих влияние на образование гранулометрического и микроагрегатного состава глин.

Обобщение материалов исследований по воздействию на глины солевых растворов отражено в работах Середина В.В. и др. [79]. Глины подвергались воздействию солевых растворов, и определена зависимость процесса агрегации от концентрации солевых растворов, исходных частиц глин и их минерального состава.

В работах Кривошеевой З.А. [46], Friedlander L.R. [120] и Stefani V.F. [144] приведены сведения по процессам механической активации.

Исследователями замечено, что при дроблении пород происходят изменения не только в размере и форме частиц, но и в распределении пор по размерам. Дробление приводит к структурным трансформациям, появляется дефектность минерала, полиморфное превращение, уменьшается кристалличность.

По результатам экспериментов предоставляется прогноз гранулометрического состава грунтов и методы его составления. Это отражено в работах Бойко В.Ф. [6] и Королева В.А. [40].

Исследования по воздействию дробления каолинита позволили сделать следующие выводы:

1. При дроблении каолинита происходит изменение размера и формы частиц, меняется распределение пор.

2. При дроблении отмечаются изменения удельной площади поверхности, обменной емкости, водопоглощение.

3. Измельчение меняет структуру каолинита, появляется дефектность. Ее рост происходит постепенно – не для всех кристаллитов, которые присутствуют в

образце, а скорее всего, наряду с незатронутыми материалами, формируется какое-то количество дефектных кристаллитов каолинита.

Большинство исследователей предоставили факты, подтверждающие, что на сорбционную способность глин влияет, в первую очередь, удельная поверхность частиц, а также степень ее (поверхности) заряженности. Для изучения данного вопроса были разработаны методики активации глин.

Влияние температур показано в работах Пушкаревой Г.И. [69], Кара-Сал Б.К., Сапелкина Т.В. [33], в которых приведены данные по адсорбции при нагревании глин до температур 400–600 °С, зафиксировано повышение сорбционной активности глин за счет высвобождения высокоэнергетических центров на поверхности минерала.

В работе Сапроновой Ж.А. и др. [75] приводятся данные по исследованию ультрафиолетового воздействия на глины. Отмечается, что в результате ультрафиолетовой активации глин увеличивалась адсорбционная активность глин в 1,33 раза, по причине того, что ионы металлов выходят из октаэдрических позиций, и возникает ослабление связи в кристаллической решетке минералов.

В работе Ничипоренко С.П. и др. [61] приведены сведения о воздействии на глину ультразвуком. В исследовании отмечается, что ультразвуком разрушаются агрегаты глин, изменяется ее кристаллическая структура, что, в свою очередь, приводит к увеличению адсорбции глин.

Активация глин ультразвуком достаточно интенсивно диспергирует глинистые агрегаты. Прохождение ультразвуковых волн влечёт интенсификацию процесса диспергирования и заметный рост количества дефектов внешней поверхности минерала.

При воздействии ультразвука на каолинит в режиме кавитации происходит разрыв водородных связей между структурными пакетами.

Пример механической активации грунтов (давлением) представлен в работе Сергеева Е.М. [77]. В результате его исследований пылеватых грунтов установлено, что при обработке грунта давлением до 350 МПа в нем протекают процессы дробления. Так, наблюдается увеличение содержания тонкой песчаной фракции с

13,5 до 52%, пылевой – с 6 до 24%, а глинистой – с 2,0 до 6%. Для суглинков, обработанных давлением $P = 2010$ МПа и $P = 3665$ МПа, наблюдалась подобная тенденция в изменении агрегатного состояния [78].

Изучению воздействия давления на каолинит и связанного с ним изменения его физико-химических свойств посвящено не так много исследований. Данная тематика нашла отражение в работах Коссовской А.Г., Шутова В.Д., Дриц В.А. [20–23], Франк-Каменецкого В.А. и др. [102, 103], Гойло Э.А. и др. [16], Range K.J. и др. [142], La Iglesia A. [135], Galan E. и др. [122].

В работе La Iglesia A. [135] приведены данные по воздействию давления на каолин. Энергетический потенциал меняется незначительно при воздействии давлений от 105 до 2005 мПа. Более значимые изменения отмечались при давлениях более 4000–4050 МПа. Усиление давления влияло на снижение интенсивности полосы 936 см^{-1} сравнительно с интенсивностью полосы 912 см^{-1} .

При исследованиях каолинита с применением электронных микроскопов обнаружено, что каолинит в природном состоянии имеет правильную гексагональную морфологию, кристаллы имеют размер от 0,15 мкм до 1,0–1,5 мкм, но при воздействии давления в 3,25 Кбар уже отмечается выравнивание краёв кристаллов и их переворачивание. При давлениях 8,5 Кбар отмечается высокий процент кристаллов с изогнутыми краями и переломами, но сохраняются отдельные кристаллы без каких-либо изменений. У кристаллов с размерами $<0,1$ мкм изменения не наблюдаются. При давлении 10 Кбар у большинства кристаллов отмечаются деформации, отдельные мелкие кристаллы утрачивают гексагональную морфологию. При давлении 20 Кбар некоторые кристаллы еще сохраняют изначальную шестиугольную форму, но большинство уже имеют неочевидные кристаллографические формы с сильными структурными изменениями, создаваемыми примененным давлением. Расщепление толстых кристаллов под воздействием давления происходит в основном по базальным плоскостям.

Galan E. и др. [122] проводили наблюдения за происходящими изменениями каолинита под воздействием изостатического и одноосного давления до 3200 кг/см^2 в сухих условиях в течение 10 минут. Показано, что увеличение де-

фектности в структуре каолинита происходит более интенсивно при воздействии изостатического давления.

Отмечается также, что проявляющаяся степень дефектности при воздействии на каолинит изостатическим давлением в 2000 кг/см^2 сопоставима с той, которая возникала под одноосным давлением в 3200 кг/см^2 . К тому же, воздействие высокого давления было эквивалентным влиянию давления с низкими показателями, воздействующему на каолинит несколько раз. Так, результат применения давления 8500 кг/см^2 один раз в течение 10 мин был аналогичен результату применения более низкого давления (3200 кг/см^2), но пять раз.

Испытания при изостатическом давлении на каолиниты до 4000 кг/см^2 на протяжении 10 мин в воздушно-сухом состоянии и в водонасыщенном состоянии показали, что преобразования в структурно упорядоченных каолинитах в сухих условиях были аналогичны описанным выше, а под давлением в водонасыщенном состоянии наблюдалось улучшение структурного порядка.

Range K.J. и др. [142] в своей работе описали, что деформация кристаллов каолинита наблюдается с давлений в 15 Кбар и выше.

При давлениях от 1 до 15 Кбар морфология кристаллов в каолините не меняется, но упорядоченные структуры становятся разупорядоченными. Это можно объяснить тем, что при высоких давлениях (выше 15 Кбар) октаэдрические и тетраэдрические листы смещаются между собой. При обработке каолина давлением в 40 Кбар базальное расстояние в пакете минерала каолинит увеличивается с 7,14 до 7,18 Å.

Гойло Э.А. и др. [16] были описаны результаты исследований по воздействию стрессового давления $P_{\text{стр}} = 150\text{--}2300$ бар на каолиниты, галлуазиты, монтмориллониты и иллиты.

При воздействии квазигидростатического давления изменения проявлялись значительно слабее, тем не менее изменения, происходящие под влиянием обоих видов давлений, имели одинаковую направленность. Кроме того, отмечалось увеличение скорости разрушения структуры при поднятии темпе-

ратуры до 400 °С, при воздействии максимальных значений стрессового и квазигидростатического давления.

Разбухающие минералы глин, такие как галлуазит и монтмориллонит, которые отличаются разупорядоченностью слоев в плоскости базиса, исследовались под давлением $P_{\text{квт}} = 1100\text{--}17\ 000$ бар и при температуре $T = 18\text{--}400$ °С. В результате было зафиксировано изменение дифракционных картин, которые свидетельствовали об исчезновении межслоевой воды в области базальных пиков 001, что привело к образованию метагаллуазита и дегидратированного монтмориллонита.

Воздействие гидростатического давления в 1000–3000 бар при температуре от 300 до 400 °С приводило к образованию каолинита по галлуазиту. Под воздействием давления 150–300 бар у сепиолита зафиксировано снижение высоты рефлексов 0k1 и 0k0 и рост hk1.

Структуры с прочными ионно-ковалентными связями (иллиты, слюды) под воздействием различных типов и изучаемых диапазонов давлений не нарушают слоевой упорядоченности между слоями. Аналогичные результаты получены Болдыревым В.В., Франк-Каменецким и др. [102, 103].

В работах Ehrenberg S.N. и др. [119], Коссовской А.Г. и др. [42] показаны процессы преобразования каолинита в другие минералы (калиево-полевые шпаты, диккит и др).

Данная работа выполнена с целью исследования закономерностей изменения структуры и свойств глин, подверженных давлению, так как эти вопросы изучены недостаточно полно.

Глава 2.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ДЕФЕКТНОСТИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОРОВОГО РАСТВОРА ГЛИН

2.1. Методика исследований

Образцы для проведения опытов изготавливались путем прессования обогащенной глины давлениями до 800 МПа и исследовались на химический анализ по методике, изложенной Карповой Г.В. [34], а также методом ИК-спектроскопии [24, 67] и дифрактометрии [107].

Для обогащения природной каолиновой глины использовался метод отмучивания. Для этого навеску глины массой 50 г помещали в сосуд и добавляли 1 л воды, затем тщательно перемешивали и через 10 минут сливали суспензию, которая содержала не осевшие частицы, в сосуд. Отмученная глина была высушена, перетерта в порошок.

Подготовка образцов выполнялась по следующей схеме: отмученный порошок глины укладывали в рабочую зону нижней обоймы прибора (рисунок 3). Затем прессом марки «ПЛГ-20В» грунт нагружали до $P = 800$ МПа. После чего производили сдвиг грунта на 90° способом поворота ручек. Таким образом, изготавливали образцы глин в виде спрессованных таблеток.

Объект исследования – обогащенная каолиновая глина Нижне-Увельского месторождения Челябинской области. Результаты исследований минерального и гранулометрического составов глин приведены в таблицах 1 и 2.



Рисунок 3 – Оборудование для изготовления образцов

Таблица 1 – Минеральный состав каолиновой глины

Каолиновая глина	Процентное содержание минералов, %				
	Каолинит	Кварц	Монтмориллонит	Иллит	КПШ
Природная	73,9	19,0	1,0	6,1	0,0
Обогащенная	76,7	7,6	15,6	0,0	0,1

Таблица 2 – Гранулометрический состав каолиновой глины

Каолиновая глина	Содержание фракций в глине, мкм, %								
	<0,1	0,1-0,2	0,2-0,5	0,5-1	1-2	2-5	5-50	50-100	>100
Природный	44,50						45,70	9,60	0,20
Обогащенный	0,70	1,25	5,55	14,80	30,10	41,20	6,40	0,00	0,00

2.2. Дефектность пакета минерала каолинит

Изменение структуры пакета минерала каолинит, подверженного давлению, может происходить за счет выноса и перемещения в нем ионов алюминия, железа, магния, кремния. Критерием оценки дефектности являлись показатели, характе-

ризующие изменение содержания ионов алюминия в пакете, а также изменения в нем ионных связей.

Оценка влияния давления на изменение химического состава каолина

В таблице 3 приведены результаты валового химического состава обогащенной каолиновой глины.

Таблица 3 – Результаты валового химического состава обогащенной каолиновой глины

Содержание (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	1,731	25,451	2,421	0,011	0,311	0,311	0,291	0,491	0,021	9,50

Из результатов анализа (таблица 3) видно, что в состав каолина в основном входят оксиды кремния (59,48%), алюминия (25,45%) и железа (2,421%).

Результаты исследований по влиянию давления на валовый химический состав каолина показаны на рисунках 4 и 5.

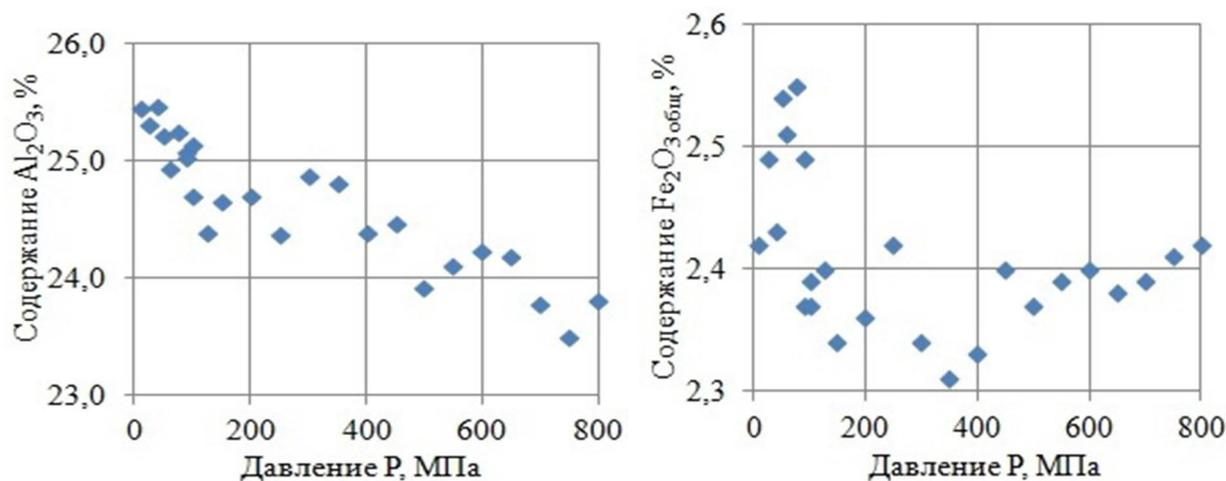


Рисунок 4 – Изменение содержания оксида алюминия и оксида железа в каолине, обработанном давлением

Из рисунка 4 видно, что с увеличением давления до 800 МПа содержание Al₂O₃ снижается от 25,471% до 23,491%, содержание Fe₂O₃ до 150 МПа снижается, а при дальнейшем увеличении давления возрастает.

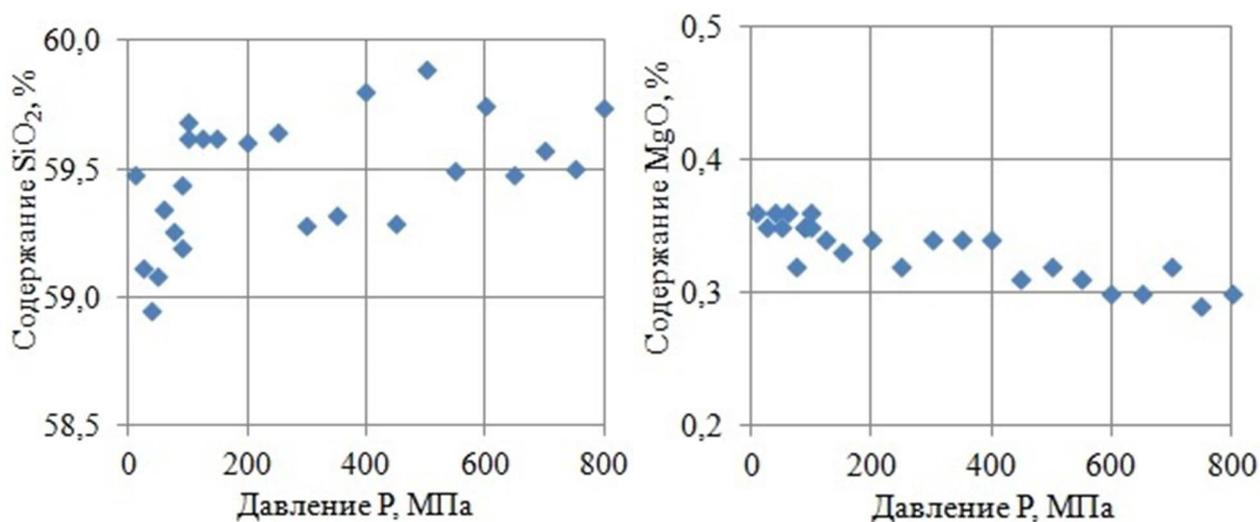


Рисунок 5 – Изменение содержания оксида кремния и оксида магния в каолине, обработанном давлением

Из рисунка 5 видно, что с поднятием давления до 800 МПа количество оксидов магния уменьшается от 0,311% до 0,241%, а содержание SiO₂ растёт с 58,951% до 59,891%. Оставшиеся оксиды изменяются разнонаправленно.

Снижение содержания оксидов алюминия происходит во всем диапазоне давлений, что обусловлено удалением оксидов алюминия из пакета минерала каолинит. Это предположение согласуется с данными других научных источников [79].

При воздействии давлений до 150 МПа отмечено снижение содержания Fe₂O₃ в химическом составе, то есть ионы Fe³⁺ удаляются из пакета. В то время как, при воздействии давления свыше 150 МПа изменение содержания оксидов железа установить не удалось.

При давлениях от 10 до 150 МПа отмечается повышение содержания оксида кремния, от 150 до 800 МПа изменений в содержании оксидов кремния выявить не удалось.

Итак, при обработке каолина стрессовым давлением в пакете появляются дефекты за счет выноса ионов алюминия, магния, кремния, которые формируют «дырочные» энергетические центры [147].

Степень влияния давления на изменение химического состава каолинита определялась путем корреляционного анализа [147]. Результаты корреляционного анализа показаны в таблице 4.

Таблица 4 – Коэффициенты корреляции

Показатели	Давление P = 0–150 МПа						Давление 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
P, МПа	-0,841	0,641	-0,501	-0,531	-0,831	-0,701	-0,851	0,201	-0,801	0,521	-0,801	-0,69

В таблице 4 можно увидеть, что давление оказывает существенное воздействие на изменение содержания в каолине оксидов – Al₂O₃, MgO, Fe₂O₃, SiO₂. Наблюдается формирование дефектов при воздействии давлений до 150 МПа как в октаэдрическом ($r_p = -0,84 > r_t = 0,34$), так и в тетраэдрическом ($r_p = 0,64 > r_t = 0,34$) листах. В диапазоне давлений 150–800 МПа дефектность формируется главным образом в октаэдрическом листе, что подтверждается данными корреляционного анализа ($r_p = -0,851 > r_t = 0,341$). Изменение дефектности в тетраэдрических листах каолинита при воздействии давления обнаружить не удалось – SiO₂ ($r_p = 0,20 < r_t = 0,34$).

Вынос ионов из пакета происходит за счет разрушения связей в кристаллической структуре. Анализ изменения прочности связей между ионами каолинита проведен по данным ИК-спектроскопии.

Оценка прочности связи между ионами в пакете

Прочность связей между ионами в пакете каолинит определялась методом ИК-спектроскопии (рисунок 6) по данным волнового числа (ν) и площади рефлексов (S), их высоты и ширины.

Показатель S рассматривается как амплитуда колебания атомов между собой при $S \rightarrow 0$. Принимается, что связь между атомами полностью рвется. Поэтому, за критерий прочности атомных связей в пакете принят показатель S.

Волновое число является показателем изменения длины связей, то есть оно является комплексным показателем прочности связей и деформируемости кри-

сталлической решетки. Поэтому волновое число можно применять в качестве критерия дефектности пакета.

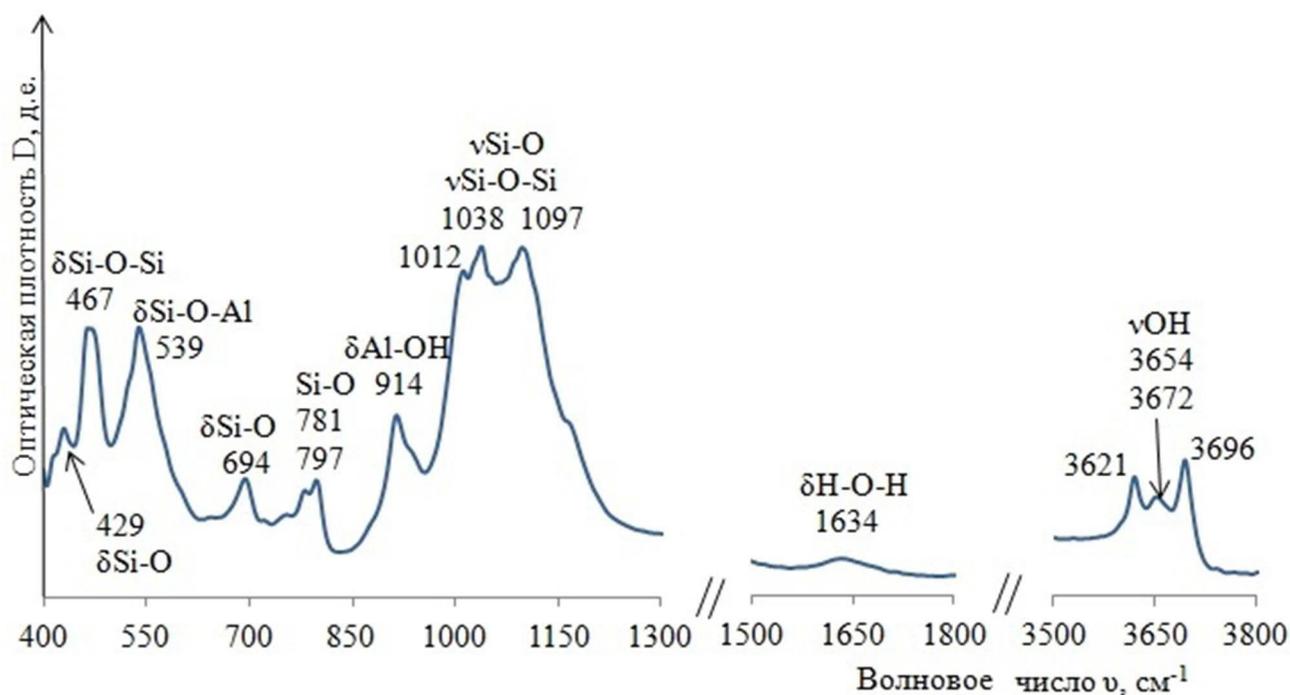


Рисунок 6 – ИК спектр обогащенного каолина

Следующим показателем трансформации структуры пакета каолинита являются полосы валентных колебаний ОН групп октаэдрического листа.

По данным Ничипоренко С.П. [91] неизменную структуру каолинита характеризуют полосы поглощения ОН при волновых числах 3695 см^{-1} , 3670 см^{-1} , 3650 см^{-1} и 3620 см^{-1} , а измененную – наличие одного нечеткого пика в районе волновых чисел 3670 см^{-1} и 3650 см^{-1} .

Оценка прочности связи $\delta\text{Al-OH-Al}$

На рисунке 7 показаны поля корреляции между Р и S, ν ионной группы $\delta\text{Al-OH-Al}$ при волновом числе $\nu = 914\text{ см}^{-1}$ в каолините в режиме пропускания.

На рисунке можно увидеть, что наблюдается закономерность изменения S и ν от давления. При этом в классе 1 корреляционные связи статистически более сильные, чем в классе 2. Анализ полей корреляции показывает, что при воздействии на каолин давлением до 150 МПа площадь рефлекса и волновое число ощутимо уменьшаются, а при $P = 150\text{--}800\text{ МПа}$ определить его влияние на S и ν до-

статочно сложно. Это свидетельствует о том, что на снижение прочности связи между ионами $\delta\text{Al-OH-Al}$ давление до 150 МПа оказывает более существенное влияние, чем $P > 150$ МПа.

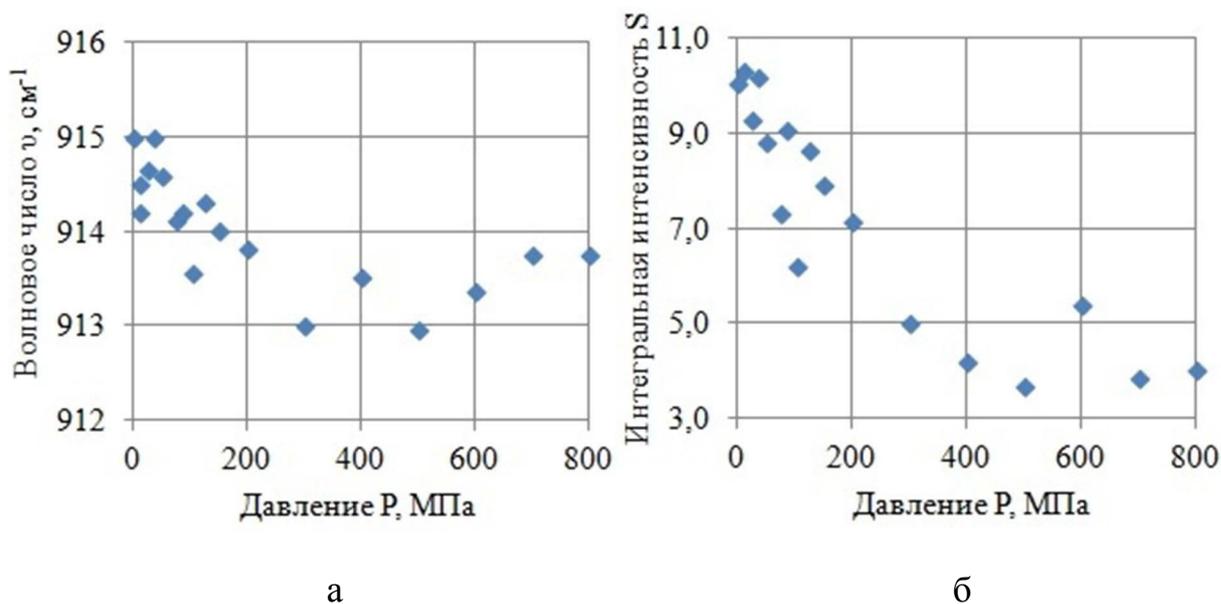


Рисунок 7 – Поле корреляции прочности связей $\delta\text{Al-OH-Al}$:

а – волновое число (ν); б – интегральная интенсивность пропускания (S)

При воздействии давлением до 150 МПа на каолин по показателям S и ν наблюдается уменьшение прочности связей между Al и OH до их разрушения, что подтверждает механизм формирования процесса выноса ионов алюминия из структурного пакета.

Оценка прочности связи по гидроксильным группам

Экспериментальные исследования показали, что образец каолина, не подверженный техногенной обработке, имеет три выраженных полосы поглощения гидроксильных групп – 3696 см⁻¹, 3654 см⁻¹, 3620 см⁻¹ (рисунок 8).

Анализ спектрограмм (рисунок 8) показал, что в исходном каолине выявлен один пик 3672 см⁻¹, который при $P = 10\text{--}400$ МПа переходит в плечо. В интервале давлений 450–700 МПа пики 3672 см⁻¹ и 3654 см⁻¹ объединяются, что является признаком дефектности структуры пакета. При 800 МПа зафиксированы пики 3696 см⁻¹ и 3621 см⁻¹ [84]. Это согласуется с ранее сделанным выводом о том, что давление повышает дефектность пакета минерала.

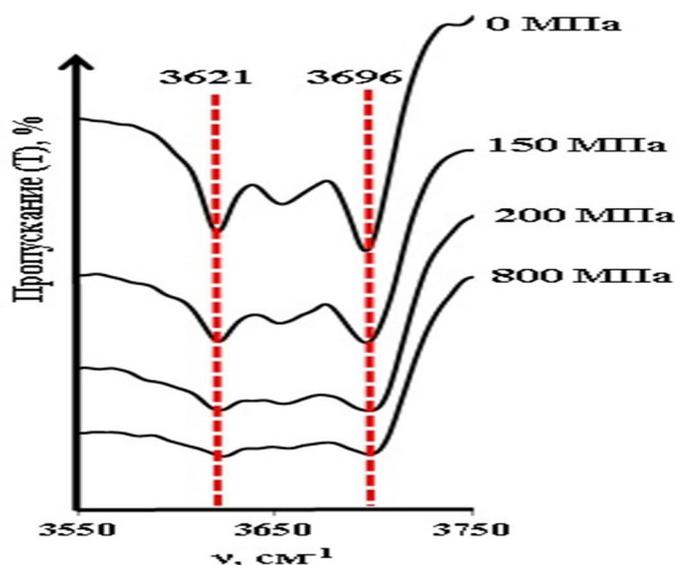


Рисунок 8 – ИК-спектр каолинита

Оценка прочности связей по $K_3 = I_{3695/3620}$ и $K_4 = I_{3695/915}$

На рисунке 9 показаны результаты исследований по $K_3 = I_{3695/3620}$ и $K_4 = I_{3695/915}$ от давления.

Из рисунка видно, что при давлениях $P = 0\text{--}800$ МПа значение показателей уменьшается с 2,50 до 0,80 (K_3) и с 2,80 до 0,60 (K_4). Эти изменения происходят более заметно при давлениях до 150 МПа (класс 1), чем при более высоких давлениях [82].

Снижение величины показателей K_3 и K_4 свидетельствует о том, что при активизации каолинита давлением связи между ионами в октаэдрической сетке разрушаются, поэтому ионы алюминия и гидроксильные группы выносятся из кристаллической решетки, повышая дефектность пакета минерала каолинит [82].

Для оценки влияния давления на показатели K_3 и K_4 были вычислены коэффициенты парной корреляции, результаты расчетов приведены в таблице 5 [82].

Таблица 5 – Коэффициенты корреляции

Показатель	P = 0–150 МПа		P = 150–800 МПа	
	K_3	K_4	K_3	K_4
P, МПа	–0,840	–0,870	0,270	–0,560

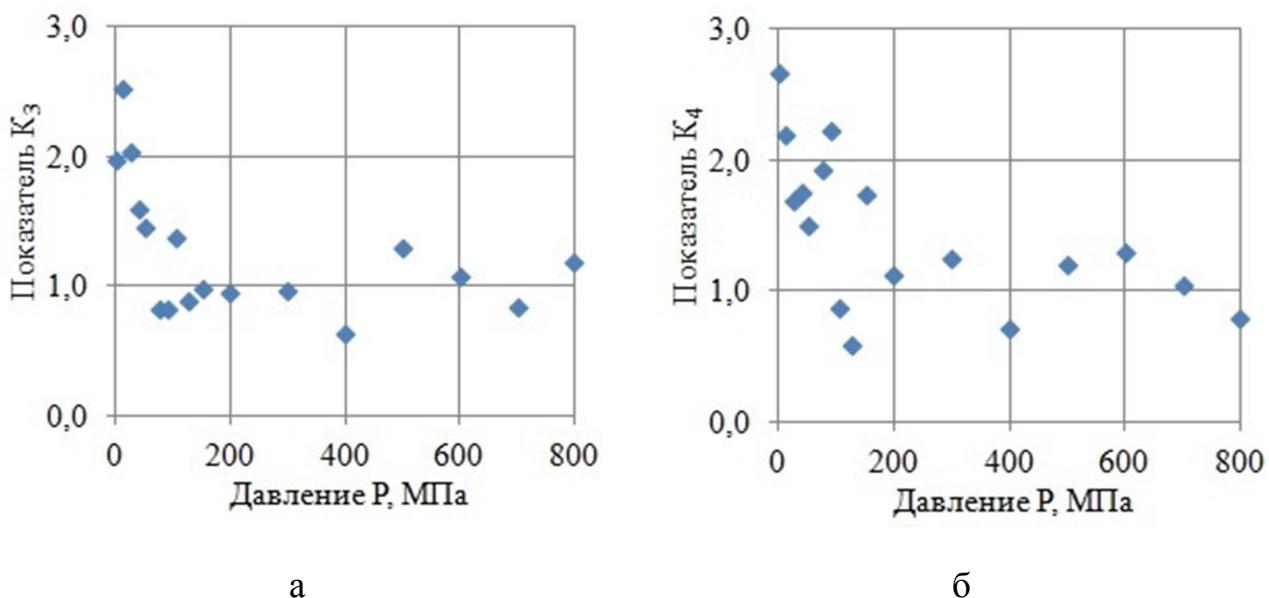


Рисунок 9 – Поле корреляции K_3 (а) и K_4 (б)

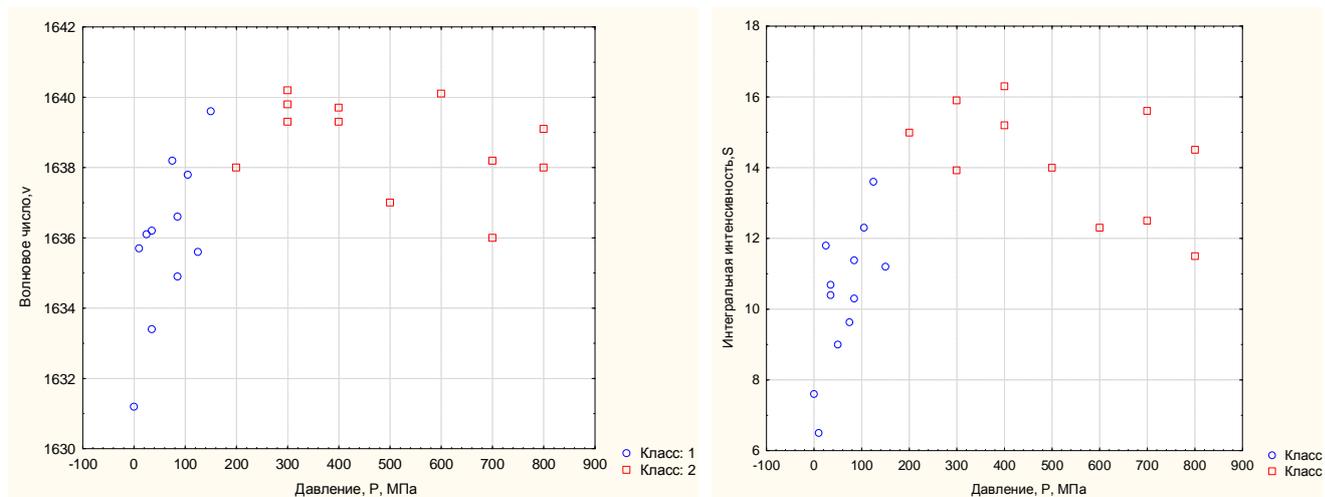
Анализ результатов показал, что между давлением и K_3 , K_4 присутствуют корреляционные связи, что свидетельствует о влиянии давления на возникновение и увеличение дефектов в кристаллической структуре каолинита. При воздействии на каолиновую глину давлением в пакете минерала формируется около 2–3% локальных дефектов за счет выноса из пакета ионов алюминия и кремния. По анализу площади рефлекса S зафиксировано смещение ионов в структуре пакета каолинита (деформация кристаллической решетки) [82].

2.3. Дефектность минерала каолинит

Оценка изменения дефектности минерала каолинит по данным $\delta\text{N-O-N}$

Пакеты минерала каолинит соединены друг с другом водородной связью между ионом ОН октаэдрического листа одного пакета и ионом О тетраэдрического листа другого пакета. Так что если связь О–Н–О разрушается, то можно предположить, что при активизации каолина техногенной нагрузкой в минерале

протекают процессы прокатки, скольжения и вращения пакетов между собой. Результаты экспериментов показаны на рисунке 10.



а

б

Рисунок 10 – Поле корреляции между P и v (а), S (б) группы $\delta\text{H-O-N}$

Анализ полей корреляции показывает, что при достижении критического давления $P = 150$ МПа численные значения v и S возрастают. Это говорит о том, что дефектность структуры минерала снижается, то есть протекают процессы «залечивания» дефектов в минерале каолинит. Процесс «залечивания» включает в себя структурирование пакетов между собой, он осуществляется за счет формирования дополнительных водородных связей. Механизм образования водородных связей следующий: при воздействии давления до 150 МПа разрушаются связи между ионами алюминия и гидроксильной группы Al и OH . Ионы алюминия из пакета выносятся в диффузный слой. Всего выносятся около 2% ионов Al . Ионы гидроксильных групп, находясь в межпакетном пространстве, распадаются на ионы кислорода и водорода, которые в свою очередь образуют дополнительные связи между структурными пакетами.

При давлениях 150–800 МПа численные значения v и S снижаются, то есть связи между ионами H-O-N разрушаются. Это говорит о том, что дефектность структуры минерала возрастает, то есть протекают процессы формирования до-

полнительных дефектов в минерале каолинит за счет смещения пакетов между собой и деформации минерала в целом.

Таким образом, с увеличением давления до 150 МПа наблюдается упорядочивание структуры каолинита, что приводит к уменьшению дефектности на 20%, а при увеличении давления до 800 МПа дефектность кристаллита повышается по сравнению с исходной на 15–20%.

Оценка дефектности минерала каолинит по результатам дифрактометрического анализа

Оценка дефектности структуры минерала каолинит определена по данным дифрактометрического анализа с применением комплексного показателя «размер бездефектного кристаллита» (M_k). Дефектность минерала выше при меньших значениях M_k [107].

M_k рассчитывается по зависимости:

$$M_k = \lambda / \cos \theta \times h_1, \quad (1)$$

где $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$ – длина волны;

θ – угол дифракции;

h_1 – полуширина базального рефлекса.

На рисунке 11 показано поле рассеивания между показателем «область когерентного рассеивания» (M_k) и давлением. Выявлено, что при давлении до 150 МПа численные значения M_k возрастают, поэтому это интерпретируется как упорядочивание структуры минерала каолинит.

При воздействии давлений от 150 до 800 МПа численные значения M_k снижаются [82, 147]. Это говорит о том, что дефектность структуры минерала возрастает, то есть протекают процессы формирования дополнительных дефектов в минерале каолинит под влиянием смещения пакетов между собой и деформации минерала в целом. Полученный вывод согласуется с данными исследований [82, 147].

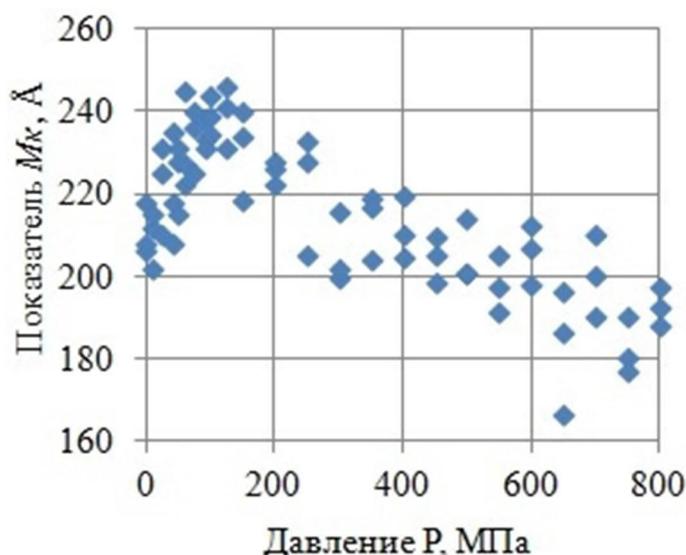


Рисунок 11 – Поле корреляции между P и M_k

Выводы по главе 2.3

1. По данным проведенных работ установлено, что давление 150 МПа является граничным, при котором процессы формирования дефектности структурных элементов различны.

2. В структурном пакете каолинита при возрастании давления до 800 МПа дефектность структуры увеличивается. Рост дефектности возникает за счет выноса из пакета ионов алюминия, на месте которых формируются «дырочные» энергетические центры, которые во многом определяют свойства каолина. Вынос ионов также приводит к деформации пакета каолинита.

Установлено, что при усилении давления прослеживается тенденция уменьшения интенсивности полос поглощения $I_{3695/3620}$ от 2,50 до 0,80 и $I_{3695/915}$ от 2,80 до 0,60. Это указывает на то, что при увеличении давления происходит переход от бездефектной структуры пакета каолинита к дефектной.

3. В минерале каолинит наблюдается иная закономерность, при давлениях до 150 МПа прослеживается упорядочивание структуры, то есть дефектность структуры минерала каолинит уменьшается.

При давлениях $P > 150$ МПа происходит увеличение дефектности минерала каолинит из-за разрушения водородных связей между пакетами, которые реализуются в виде процессов скольжения и вращения структурных пакетов между собой.

Изменение дефектности структуры минерала каолинит меняет энергетический потенциал на поверхности частиц, а последний оказывает достаточно большое влияние на формирование состава и свойств связанной воды, которая в виде пленки покрывает глинистые частицы. Для подтверждения данной гипотезы проведены исследования, описанные ниже.

2.4. Изменение водородного показателя порового раствора глин

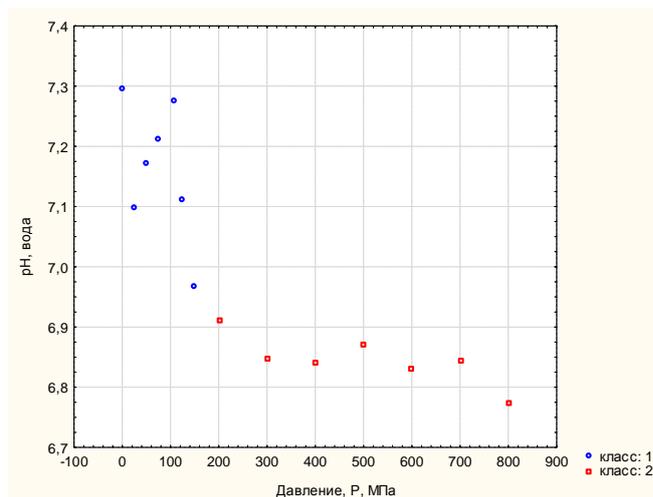
Методика исследований

В методическом плане первоначально производилась подготовка образцов, затем определение водородного показателя. Подготовка образцов включала в себя растирание глины до размера 0,1 мм, и размещение их в две колбы. В первую колбу к глине добавляли дистиллированную воду в пропорции 1:100, во вторую в такой же пропорции раствор КСl 0,1 Н. Колбы с суспензиями встряхивали на протяжении двух часов, во избежание выплескивания при взбалтывании их предварительно закупоривали. Через сутки измеряли водородный показатель глинистых суспензий на рН-метре «Анион 4100».

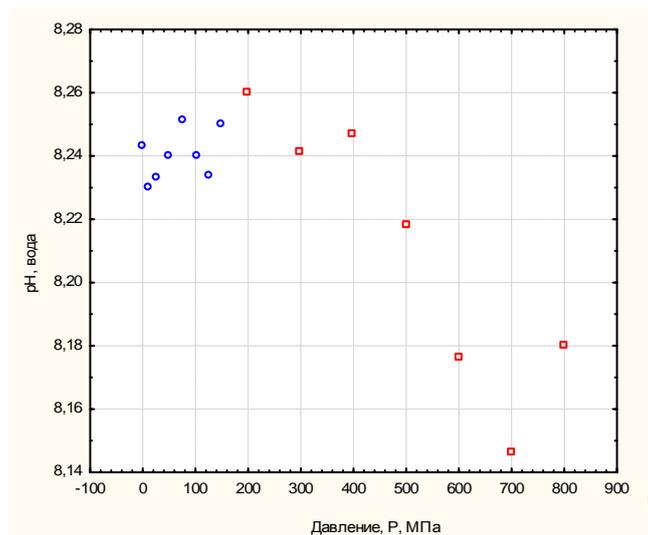
Изменение рН суспензии глин, обработанных давлением в дистиллированной воде

Экспериментальные данные по изменению водородного показателя суспензий каолиновой и бентонитовой глин, обработанных давлением в дистиллированной воде, представлены на рисунке 12.

Каолиновая глина. Выявлено, что при увеличении давления до 200 МПа (класс 1) в суспензии каолиновой глины наблюдается уменьшение величины водородного показателя на 0,383 единицы при среднем значении $\text{pH} = 7,14$ и стандартном отклонении $\sigma = 0,148$ (таблица 6). С увеличением давления до 800 МПа (класс 2) рН практически не изменяется, среднее значение уменьшается на 4% и составляет $\text{pH} = 6,84$ при $\sigma = 0,0372$.



Каолиновая глина



Бентонитовая глина

Рисунок 12 – Изменение pH суспензий каолиновой и бентонитовой глин в дистиллированной воде в зависимости от давления

Бентонитовая глина. Изменение pH в бентонитовой глине подчиняется иной закономерности. В классе 1 установить влияние давления на изменения pH достаточно сложно. Размах выборки: $R = 0,058$, среднее pH = 8,245 и $\sigma = 0,018$. В классе 2 с увеличением давления наблюдается снижение численного показателя pH на 0,181 единицу, среднее значение уменьшается на 0,5% и составляет pH = 8,20.

Таблица 6 – Статистические характеристики глин

Глина	Вид дилуэнта	Водородный показатель, pH					
		Класс 1 (P = 0–200 МПа)			Класс 2 (P = 200–800 МПа)		
		Размах, R	Среднее, \bar{X}	Стандартное отклонение, σ	Размах, R	Среднее, \bar{X}	Стандартное отклонение, σ
Каолиновая	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
Бентонитовая	Дистиллированная вода	0,058	8,245	0,018	0,101	8,201	0,0402
	Раствор KCl	0,129	7,877	0,037	0,181	7,778	0,0510

Изменение pH суспензий глин, обработанных давлением в растворе KCl

Результаты экспериментальных исследований изменения водородного показателя суспензий, состоящих из частиц каолиновой и бентонитовой глин, обработанных давлением в растворе KCl, приведены на рисунке 13.

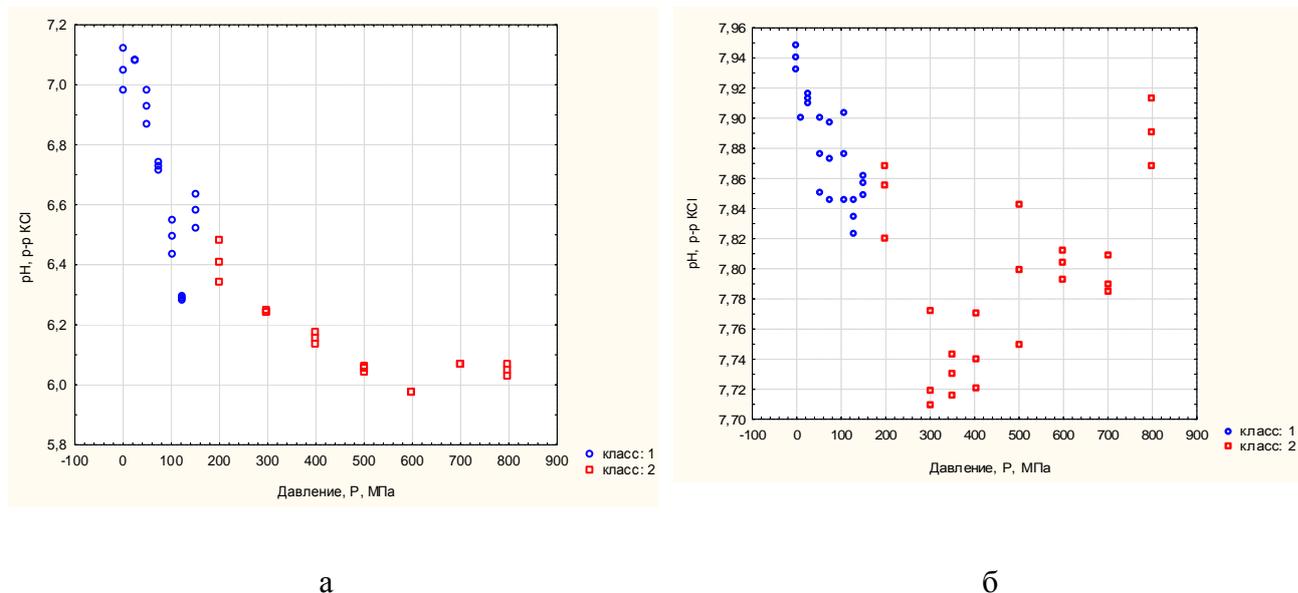


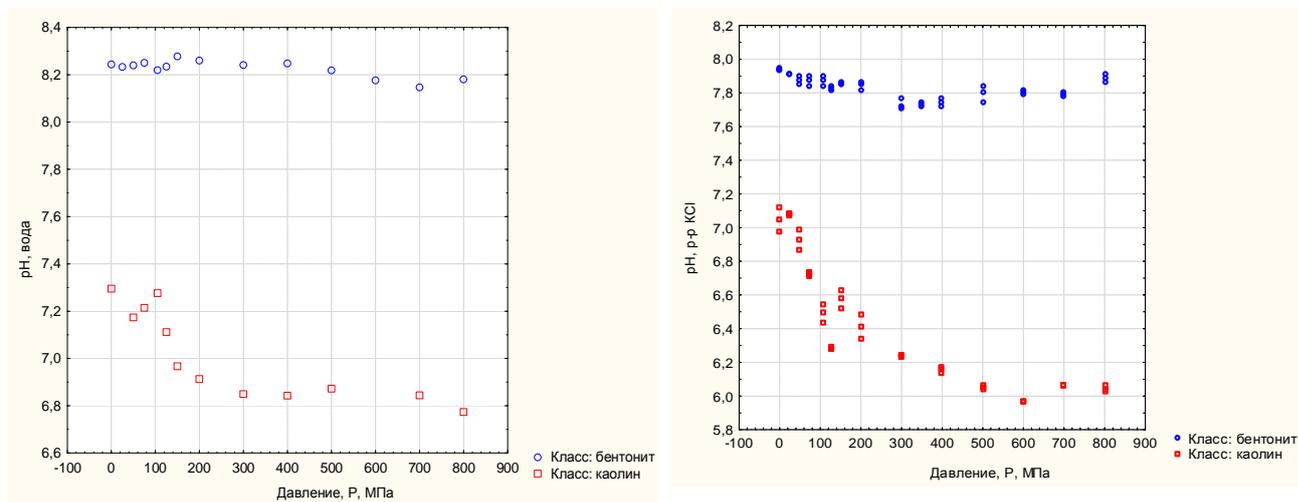
Рисунок 13 – Изменение pH суспензий каолиновой (а)
и бентонитовой (б) глин в растворе KCl от давления

Каолиновая глина. По рисунку 13 а можно отметить, что с увеличением давления pH уменьшается, при этом скорость снижения показателя при давлениях до 200 МПа (класс 1) выше, чем при $P = 200\text{--}800$ МПа (класс 2). Сопоставление статистик между классами показало, что размах, среднее значение и стандартное отклонение pH в классе 2 меньше, чем в классе 1.

Бентонитовая глина. Для этой глины выявлена иная закономерность. С увеличением давления до 200 МПа наблюдается снижение pH, а при $P = 200\text{--}800$ МПа, наоборот, значения водородного показателя увеличиваются.

На рисунке 14 отображено изменение pH суспензий каолиновой и бентонитовой глин, обработанных давлением, в дистиллированной воде и растворе хлорида калия. Установлено, что в водном растворе кислотность суспензии каолиновой глины выше, чем в бентонитовой глине при $P = 0\text{--}200$ МПа – на $\text{pH} = 1,1$, а

при $P = 200\text{--}800$ МПа – на $pH = 1,4$. В растворе KCl наблюдается подобная же закономерность – кислотность суспензии каолиновой глины выше, чем в бентонитовой глине при $P = 0\text{--}200$ МПа – на $pH = 0,98$, а при $P = 200\text{--}800$ МПа – на $pH = 1,7$.



а

б

Рисунок 14 – Влияние давления на изменение pH суспензий каолиновой (красный цвет) и бентонитовой (синий цвет) глин, обработанных давлением, в дистиллированной воде (а) и растворе KCl (б)

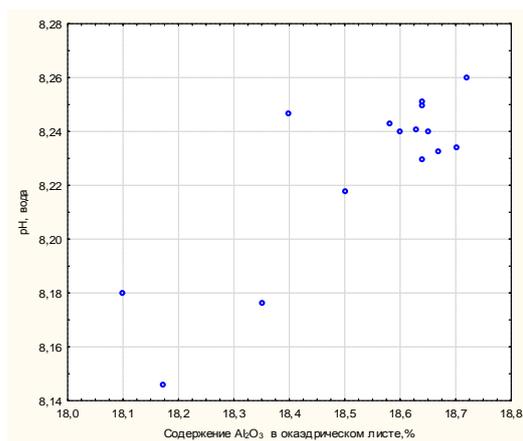
Таким образом, при обработке глин давлением наблюдается разнонаправленное изменение pH, при этом давление в целом повышает кислотность суспензии. Кислотность суспензий глин в водном растворе ниже, чем в растворе KCl. Тогда можно сделать предположение, что при обработке глин давлением изменяется их химический состав, а ионы, вышедшие из кристаллической решетки минералов каолинит и монтмориллонит, а также ионы K^+ , выполняют роль адсорбционных центров гидроксильных групп, тем самым повышая кислотность суспензий.

Формирование водородного показателя каолиновой и бентонитовой глин

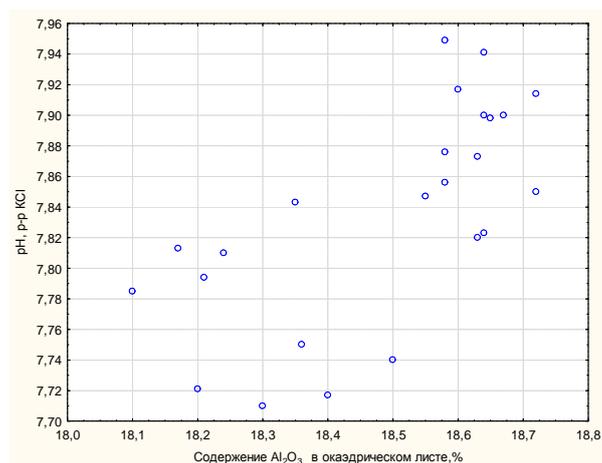
Формирование водородного показателя в дистиллированной воде

Определим роль ионов Al^{3+} в формировании pH глинистой суспензии в дистиллированной воде. Для этого применяем метод корреляционного анализа, суть

которого заключается в том, что если ионы Al^{3+} влияют на образование рН среды, то между ними будут обнаружены статистические связи. Для их оценки определяем соотношение расчетного (r_p) и табличного (r_t) коэффициентов корреляции. При $r_p > r_t = 0,63$ считаем, что статистические связи между Al^{3+} и рН наблюдаются. На рисунке 15 приведены графики распределения значений, а в таблице 7 – результаты расчетов коэффициентов корреляции.



Водный раствор



Раствор КСl

Рисунок 15 – Влияние ионов Al^{3+} на формирование рН суспензии бентонитовой глины в водном растворе и в растворе КСl

Таблица 7 – Коэффициенты корреляции глин

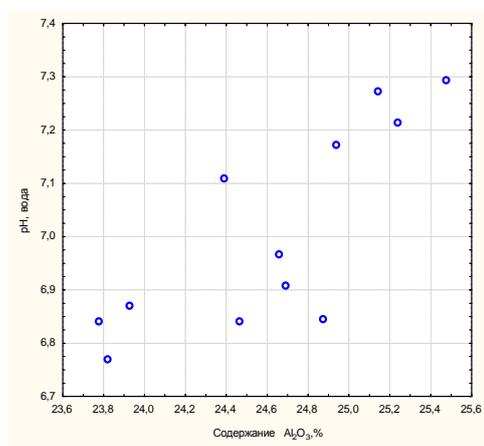
Глина	Вид дилуента	Показатели	Коэффициент корреляции (r_p)			
			Класс 1 ($P = 0 \div 150$ МПа)		Класс 2 ($P = 150 \div 800$ МПа)	
			Al^{3+}	рН	Al^{3+}	рН
Бентонитовая	Дистиллированная вода	P	0,23	0,41	-0,83	-0,90
		Al^{3+}	1	-0,37	1	0,84
	Раствор КСl	P	0,34	-0,80	-0,86	0,45
		Al^{3+}	1	-0,40	1	-0,27
Каолиновая	Дистиллированная вода	P	-0,86	-0,56	-0,85	-0,80
		Al^{3+}	1	0,79	1	0,49
	Раствор КСl	P	-0,86	-0,88	-0,86	-0,82
		Al^{3+}	1	0,86	1	0,64

Бентонитовая глина. Из полученных данных (см. рисунок 15) следует, что с увеличением выноса ионов Al^{3+} из октаэдрического листа в диффузный слой (понижением содержания ионов Al^{3+} в октаэдрическом листе) кислотность суспензии возрастает как в водном, так и в KCl растворах.

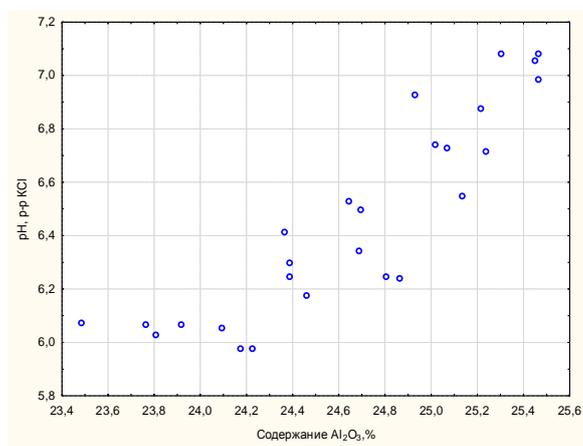
Результаты корреляционного анализа показывают, что при давлениях до $P = 0-200$ МПа выявить влияние ионов Al^{3+} на формирование pH достаточно сложно, о чем свидетельствует незначимый коэффициент корреляции $r_p = -0,37 < r_t = 0,63$ (таблица 7). При давлениях до $P = 200-800$ МПа влияние ионов Al^{3+} на формирование pH достаточно высокое, о чем свидетельствует значимый коэффициент корреляции $r_p = 0,84 > r_t = 0,63$.

Таким образом, с увеличением содержания ионов Al^{3+} в диффузном слое глинистой частицы кислотность суспензии возрастает.

Каолиновая глина. Из рисунка 16 видно, что с увеличением выноса ионов Al^{3+} из октаэдрического листа в диффузный слой (порový раствор) кислотность суспензии возрастает как в водном, так и в KCl растворах.



Водный раствор



Раствор KCl

Рисунок 16 – Влияние ионов Al^{3+} на формирование pH суспензии каолиновой глины в водном растворе и в растворе KCl

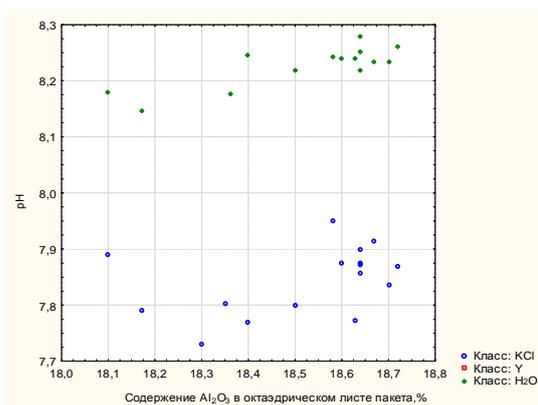
Результаты корреляционного анализа показывают, что при давлениях до $P = 0-200$ МПа влияние ионов Al^{3+} на формирование pH достаточно высокое, о чем свидетельствует значимый коэффициент корреляции $r_p = 0,79 > r_t = 0,63$

(см. таблицу 7). При давлениях до $P = 200\text{--}800$ МПа влияние ионов Al^{3+} на формирование рН менее выражено, хотя тенденция сохраняется: $gr = 0,49 < rt = 0,63$.

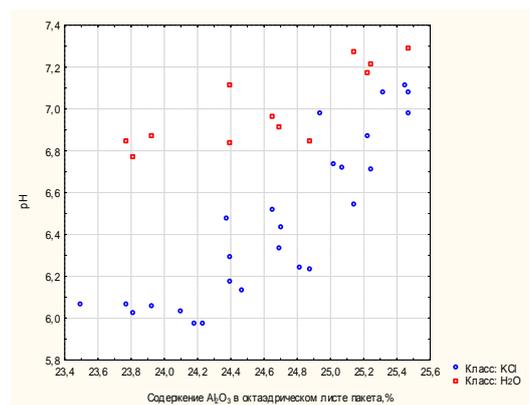
Таким образом, с увеличением содержания ионов Al^{3+} в диффузном слое глинистой частицы кислотность суспензии возрастает. Это свидетельствует о том, что ионы Al^{3+} , вступая в химическую реакцию с гидроксильными группами, связывают их (ОН), а ионы водорода (H^+) формируют кислотную среду.

Формирование рН в растворе КСl

Бентонитовая глина. На рисунке 17 приведены совмещенные графики, показывающие влияние ионов Al^{3+} на водородный показатель суспензий бентонитовой и каолиновой глин на дистиллированной воде и растворах КСl. Из рисунка видно, что рН суспензии бентонитовой глины, приготовленной на растворе КСl, на 0,3–0,4 единицы ниже ($pH = 7,8\text{--}7,9$), чем рН суспензии, приготовленной на водном растворе ($pH = 8,2\text{--}8,3$) во всем диапазоне изменения содержания ионов Al^{3+} . Это свидетельствует о том, что ионы Al^{3+} оказывают незначительное влияние на формирование рН суспензии на растворе КСl, что подтверждается также отсутствием статистических связей между Al^{3+} и рН, об этом свидетельствуют незначимые коэффициенты корреляции между Al^{3+} и рН (см. таблицу 7).



Бентонитовая глина



Каолиновая глина

Рисунок 17 – Влияние ионов Al^{3+} на формирование рН суспензии бентонитовой и каолиновой глин в водном растворе (зеленый, красный цвет) и растворах КСl (синий цвет)

Наибольшее влияние на рН оказывают ионы K^+ , которые, вступая в химическую реакцию с гидроксильными группами, связывают их (OH^-). Ионы водорода, оставшиеся в диффузном слое и в октаэдрическом листе минерала монтмориллонит, формируют кислотную среду суспензии.

Каолиновая глина. В суспензии каолиновой глины, приготовленной на растворе KCl , наблюдается иная закономерность: с увеличением выноса ионов Al^{3+} до 24,2%, что соответствует давлению 200 МПа, рН суспензии изменяется в узком диапазоне: рН = 5,95–6,1. То есть на формирование рН наибольшее влияние оказывают ионы K^+ .

При уменьшении содержания ионов Al^{3+} с 25,5% до 24,2% в октаэдрическом листе минерала каолинит влияние Al^{3+} на рН резко возрастает, соответственно кислотность суспензии возрастает с рН = 7,1 до рН = 6,1. Об этом также свидетельствуют статистические связи между Al^{3+} и рН (см. таблицу 7).

Итак, на формирование рН суспензии наибольшее влияние оказывают ионы K^+ , а ионы Al^{3+} наиболее существенно влияют на рН при давлениях больше $P = 150$ –200 МПа.

Так, на основании проведенного эксперимента предложена гипотеза формирования показателя рН суспензий глин в водном растворе: при предварительной активации глин давлением изменяется их структура, за счет выноса ионов Al^{3+} из октаэдрических листов пакетов минералов каолинит и монтмориллонит в диффузный слой частицы. В это же время в межпакетном пространстве диссоциируются молекул воды. Ионы алюминия в диффузном слое становятся «активными центрами» в отношении ионов кислорода и гидроксильных групп и оставляют свободными ионы водорода, которые и определяют кислотность суспензии.

При обработке глин раствором KCl ионы K^+ , также как и ионы Al^{3+} , становятся дополнительными «активными» центрами», и аналогично оказывают влияние на кислотность суспензии.

Глава 3.

ИЗМЕНЕНИЕ ПОРИСТОСТИ ГЛИН, АКТИВИРОВАННЫХ ДАВЛЕНИЕМ

На физико-химические свойства существенное влияние оказывает структура грунта. Поэтому важной является задача изучить воздействие высоких давлений на изменение пористости и удельной поверхности глин. Для реализации поставленной цели необходимо изучить изменение размера и объема пор в исходных глинах, изучить влияние давления на изменение размера пор, их объема и удельной поверхности глин и разработать модель формирования порового пространства глин при их активации давлением.

Методики обогащения глин и подготовки образцов при $P = 0\text{--}800$ МПа приведены в работе [80].

Показатели пористости образцов глин определены по методу низкотемпературной физической адсорбции газообразного азота в порах исследуемых материалов. Исследования проводились на анализаторе удельной поверхности ASAP 2020MP (Micrometrics, США) при температуре жидкого азота минус 196 °С.

При исследовании образцов глин устанавливались показатели:

- удельная площадь поверхности образцов $S_{\text{БЭТ}}$ ($\text{м}^2/\text{г}$) определялся по методу БЭТ;
- общий объем пор $V_{\text{сум}}$ ($\text{см}^3/\text{г}$) определялся по количеству азота, адсорбированного при относительном давлении $p/p_0 \approx 1$;
- средний размер пор $D_{\text{ср}}$ (нм) определялся по методу БЭТ;
- объём микропор $V_{\text{м}}$ ($\text{см}^3/\text{г}$) определялся по t-plot методу;
- площадь поверхности микропор $S_{\text{м}}$ ($\text{м}^2/\text{г}$) определялся по t-plot методу.

3.1. Оценка порового пространства глин

Оценка пористости глин по показателям «диапазон изменения пористости», «среднее значение пор», «площадь удельной поверхности» и «объем пор» производилась по каждому образцу, обработанному давлением от 0 до 800 МПа. Затем рассчитывались по методике, изложенной выше, значения пористости образцов для каждого заданного давления активации глин. Поэтому на первом этапе рассмотрим пористость исходных глин, а на втором – влияние давления на изменение пористости каолиновой и бентонитовой глин.

Результаты экспериментальных исследований порового пространства исходных бентонитовой и каолиновой глин сведены в таблицу 8.

Таблица 8 – Показатели пористости исходных глин

№ п/п	Бентонитовая глина				Каолиновая глина			
	Диаметр пор, нм		Площадь удельной поверхности пор, Суд., м ² /г	Объем пор, V, см ³ /г	Диаметр пор, нм		Площадь удельной поверхности пор, Суд., м ² /г	Объем пор, V, см ³ /г
	Диапазон измерений	Среднее значение			Диапазон измерений	Среднее значение		
1	268.3–65.0	75,65777	0,641798	0,012139	240.1–64.6	75,8127	2,446407	0,046367
2	65.0–34.2	40,60936	0,827549	0,008402	64.6–39.1	45,72532	1,967123	0,022487
3	34.2–18.8	22,12851	1,744922	0,009653	39.1–18.3	21,78469	5,556746	0,030263
4	18.8–12.9	14,69744	1,793037	0,006588	18.3–12.7	14,40819	3,007454	0,010833
5	12.9–9.8	10,88061	1,901505	0,005172	12.7–9.6	10,65889	2,466413	0,006572
6	9.8–7.8	8,581872	2,023372	0,004341	9.6–7.7	8,385799	2,104791	0,004413
7	7.8–6.5	7,053122	2,155594	0,003801	7.7–6.3	6,863117	1,834377	0,003147
8	6.5–5.6	5,95848	2,301707	0,003429	6.3–5.4	5,770737	1,63082	0,002353
9	5.6–4.8	5,130484	2,507219	0,003216	5.4–4.6	4,946076	1,460442	0,001806
10	4.8–4.2	4,479659	2,757404	0,003088	4.6–4.0	4,296116	1,378109	0,00148
11	4.2–3.7	3,951845	3,087252	0,00305	4.0–3.6	3,768362	1,410037	0,001328
12	3.7–3.3	3,511141	3,544302	0,003111	3.6–3.2	3,328499	1,477631	0,00123
13	3.3–3.0	3,134493	4,18252	0,003278	3.2–2.8	2,9521	1,69208	0,001249
14	3.0–2.7	2,821571	4,555023	0,003213	2.8–2.5	2,625047	1,915043	0,001257

№ п/п	Бентонитовая глина				Каолиновая глина			
	Диаметр пор, нм		Площадь удельной поверхности пор, Суд., м ² /г	Объем пор, V, см ³ /г	Диаметр пор, нм		Площадь удельной поверхности пор, Суд., м ² /г	Объем пор, V, см ³ /г
	Диапазон измерений	Среднее значение			Диапазон измерений	Среднее значение		
15	2.7–2.4	2,529208	6,213645	0,003929	2.5–2.2	2,331232	2,032008	0,001184
16	2.4–2.0	2,183863	10,79936	0,005896	2.2–1.9	2,002047	2,709411	0,001356
17	2.0–1.8	1,880713	10,83435	0,005094				
18	1.8–1.7	1,719912	4,580774	0,00197				

На основе данных таблицы 8 построены ранжированные вариационные ряды средних размеров пор в каолиновой и бентонитовой глинах (рисунок 18). Из рисунка видно, что в бентонитовой и каолиновой глинах распределение пор по размерам сопоставимы между собой, однако в бентонитовой глине выделяются поры размером 1,7–2,0 нм.

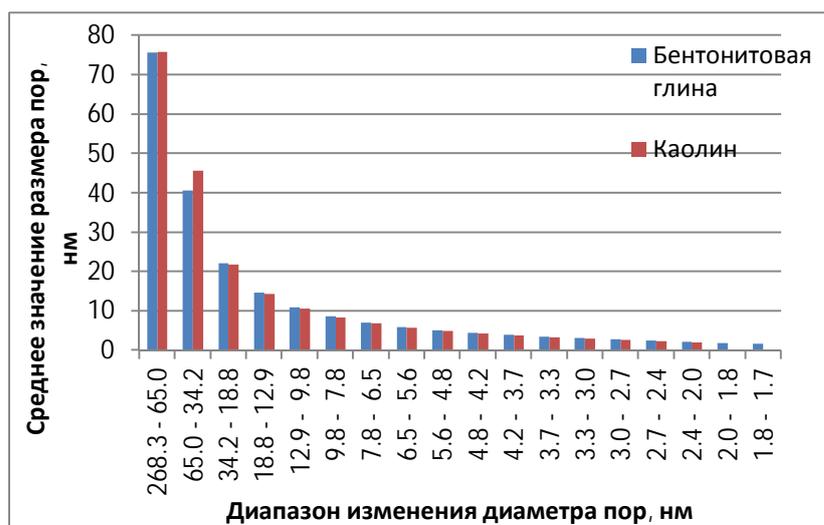


Рисунок 18 – Ранжированные вариационные ряды диаметров пор в каолиновой и бентонитовой глинах

В таблице 9 приведены значения пористости исходных глин, рассчитанные по методу БЕТ. 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.

Таблица 9 – Значение 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

На рисунке 19 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.

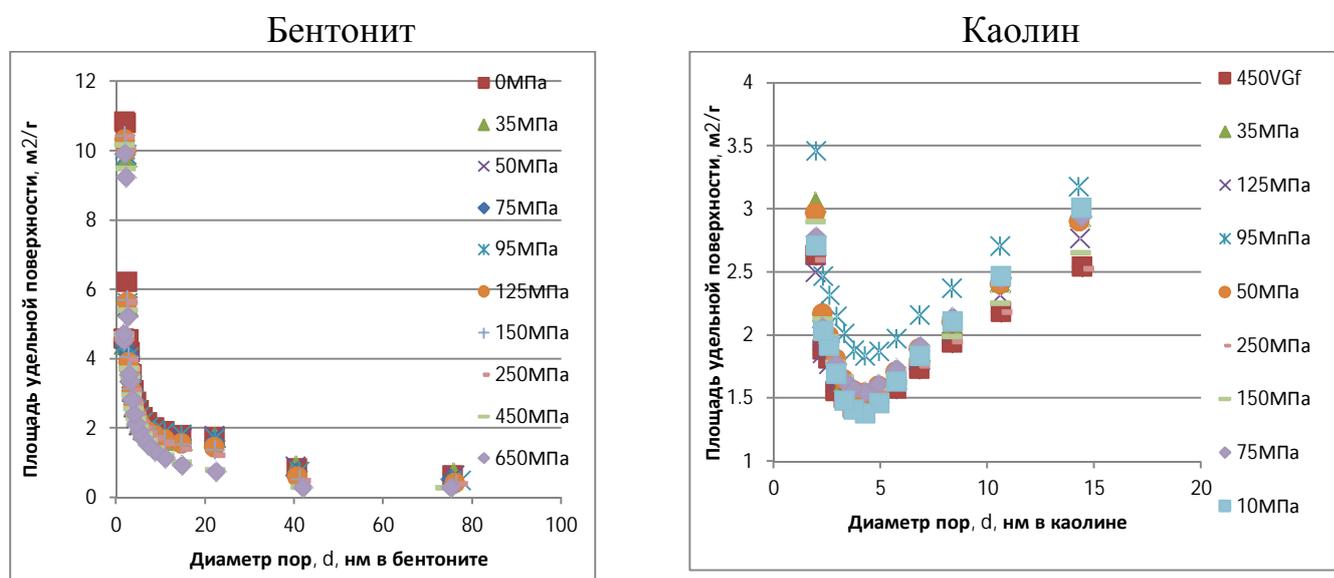


Рисунок 19 – Изменение удельной поверхности пор от их диаметра

Выявленная закономерность характерна не только для исходных глин, но и для глин, подверженных воздействию давлением до 800 МПа (рисунок 19).

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. Кроме того, в исходных образцах глин фор-

ма пор связана с размером пор, так, в бентоните с увеличением диаметра пор с $d = 1,71$ нм до $d = 2,1$ нм возрастает длина пор, о чем свидетельствует увеличение $S_{уд}$ (см. таблицу 8). При дальнейшем возрастании диаметра пор их длина уменьшается, поэтому $S_{уд}$ также уменьшается. В каолине, наоборот, при увеличении диаметра пор с $d = 1,9$ нм до $d = 4,2$ нм длина пор уменьшается, о чем свидетельствует уменьшение $S_{уд}$. При дальнейшем возрастании диаметра пор их длина возрастает, поэтому $S_{уд}$ также возрастает.

Оценка пористости глин, активированных давлением

Влияние давления на диаметр пор в глинах приведено на рисунке 20. Из рисунка видно, что с ростом 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.

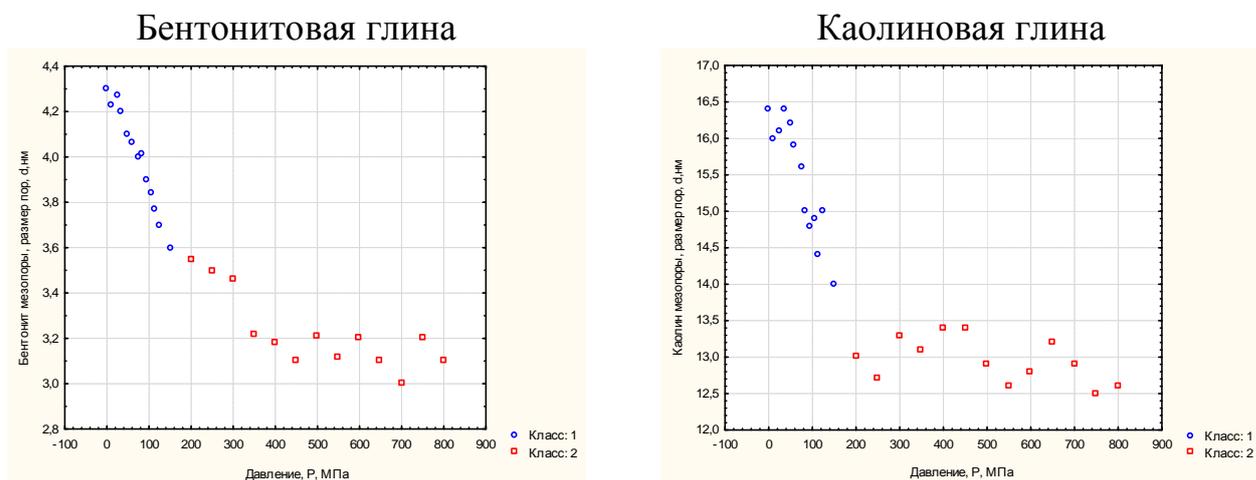


Рисунок 20 – Влияние давления на изменение диаметра мезопор глин

Влияние давления на изменение объема пор в глинах. С увеличением давления объем мезопор в бентоните уменьшается с $V_b = 0,11$ см³/г до $V_b = 0,08$ см³/г, а в каолине с $V_k = 0,141$ см³/г до $V_k = 0,081$ см³/г.

Таким образом, при увеличении давления наблюдаем уменьшение диаметра и объема пор. Это не противоречит данным Осипова В.И., Соколова Н.В., Румянцевой Н.А. [63].

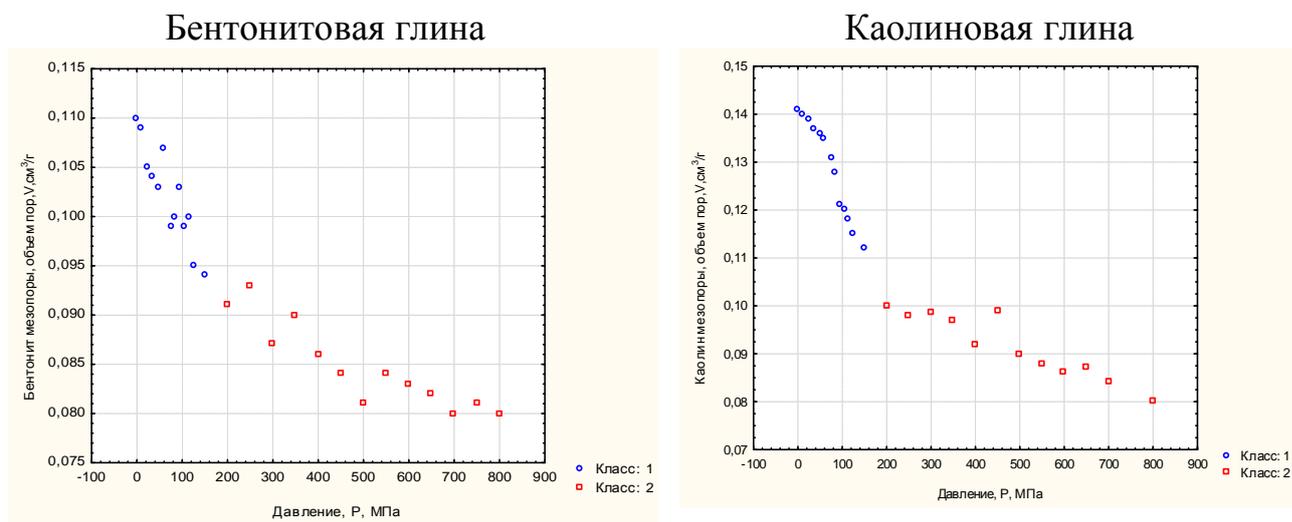


Рисунок 21 – Влияние давления на изменения объема мезопор глин

Влияние давления на изменение удельной поверхности глин. На рисунке 22 отображены данные, проведенных экспериментов, влияния давления на площадь удельной поверхности мезо- и микропор глин.

Из рисунка видно, что с возрастанием давления площадь удельной поверхности мезопор бентонитовой глины увеличивается 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 $S_6 = 47 \text{ м}^2/\text{г}$.

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

Изменение удельной поверхности пор в каолине и бентоните в зависимости от давления обусловлено, вероятно, структурой грунта (размером и формой структурных элементов и пор). Рассмотрим влияние этих показателей на изменение $S_{уд}$.

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 каолине уменьшается.

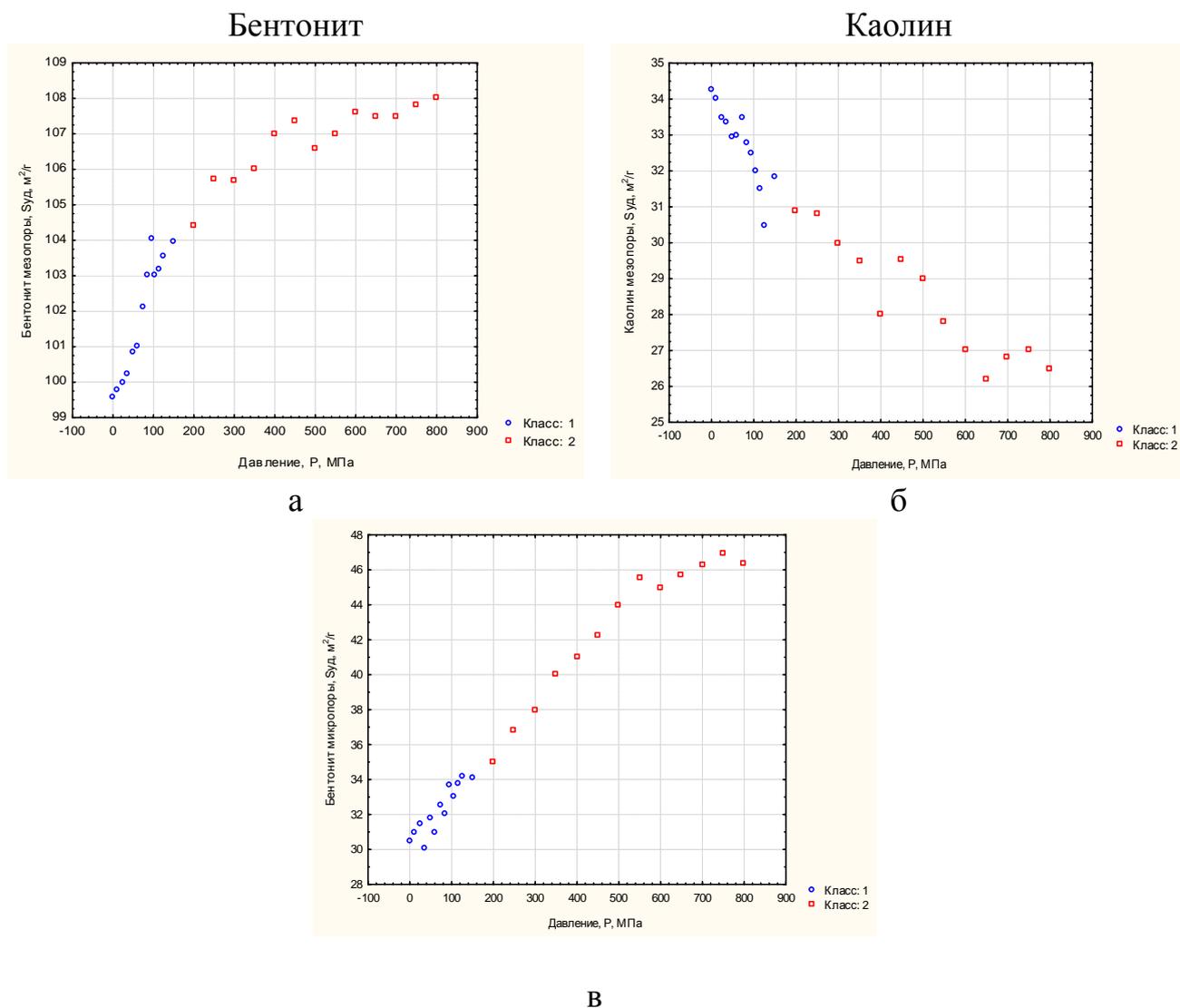


Рисунок 22 – Влияние давления на изменение площади удельной поверхности мезопор (а и б) и микропор (в) глин

Для оценки влияния давления P (МПа) на изменение показателей пористости мезопор каолина и бентонитовой глин использован вероятностно-статистический метод. Исследованы следующие характеристики глин: площадь удельной поверхности мезопор – $S_{уд}$, m^2/g ; диаметр мезопор – d , нм; объем мезопор – V , cm^3/g .

Данные, полученные в ходе исследований, приведены в таблице 10.

Таблица 10 – Показатели пористости глин

№	P, МПа	Каолиновая глина			Бентонитовая глина		
		Sуд, м ² /г	d, нм	V, см ³ /г	Sуд, м ² /г	d, нм	V, см ³ /г
1	0	34,27	16,4	0,141	99,00	4,30	0,110
2	10	34,00	16,0	0,140	99,10	4,25	0,106
3	25	33,50	16,1	0,139	99,40	4,22	0,105
4	35	33,35	16,4	0,137	99,22	4,20	0,104
5	50	32,93	16,2	0,136	100,85	4,10	0,103
6	60	33,00	15,9	0,135	100,60	4,00	0,100
7	75	33,47	15,6	0,131	102,00	4,00	0,099
8	85	32,80	15,0	0,128	103,00	3,80	0,100
9	95	32,50	14,8	0,121	104,03	3,90	0,099
10	105	32,00	14,9	0,120	103,70	3,80	0,096
11	115	31,50	14,4	0,118	103,00	3,70	0,095
12	125	30,47	15,0	0,115	103,57	3,70	0,095
13	150	31,84	14,0	0,112	103,95	3,60	0,094
14	200	30,90	13,0	0,100	106	3,50	0,087
15	250	30,79	12,7	0,098	105,72	3,50	0,089
16	300	30,00	13,3	0,099	106,40	3,30	0,087
17	350	29,50	13,1	0,097	106,00	3,20	0,084
18	400	28,00	13,4	0,092	106,60	3,20	0,085
19	450	29,54	13,4	0,099	107,37	3,30	0,084
20	500	29,00	12,9	0,090	106,20	3,20	0,083
21	550	27,80	12,6	0,088	107,50	3,10	0,082
22	600	27,00	12,8	0,086	106,60	3,20	0,083
23	650	26,18	13,2	0,087	107,49	3,10	0,082
24	700	26,80	12,9	0,084	107,80	3,10	0,079
25	750	27,00	12,5	0,081	106,90	3,20	0,081
26	800	26,50	12,6	0,080	107,00	3,10	0,079

Отметим, что при P = 0 МПа изучаемые характеристики для каолина и бентонита значительно отличаются. При P = 800 МПа значения по Суд и d также зна-

чительно различаются, тогда как по V они близки. Это, вероятно, свидетельствует о том, что процессы влияния P на эти характеристики протекают различно. Поэтому представляется необходимым исследовать изменения в значениях изучаемых характеристик в динамике от $P = 0$ до $P = 800$ МПа.

На первом этапе изучения данных процессов были вычислены некоторые статистические характеристики с учетом типа глин, которые приведены в таблице 11.

Таблица 11 – Сравнение средних значений показателей

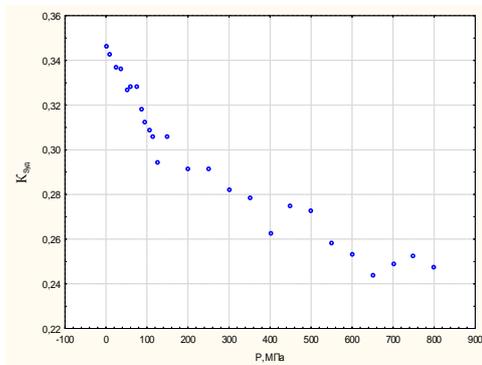
Показатели пористости	Средние значения $\left(\frac{x \pm \sigma}{min-max}\right)$		Критерии $\frac{t}{p}$
	Тип глины		
	Каолин	Бентонит	
$S_{уд}, м^2/г$	$\frac{30,56 \pm 2,60}{26,18-34,27}$	$\frac{104,19 \pm 2,98}{99,00-107,80}$	$\frac{-104,1923}{0,000000}$
$d, нм$	$\frac{14,19 \pm 1,39}{12,5-16,4}$	$\frac{3,59 \pm 0,42}{3,1-4,3}$	$\frac{36,99128}{0,000000}$
$V, см^3/г$	$\frac{0,109 \pm 0,021}{0,08-0,141}$	$\frac{0,091 \pm 0,009}{0,079-0,110}$	$\frac{3,911962}{0,000277}$

Для понимания различий в изучаемых характеристиках глин выполним сравнения средних значений по ним по критерию Стьюдента – t . Сравнения средних значений показателей по типам глин приведены в таблице 11.

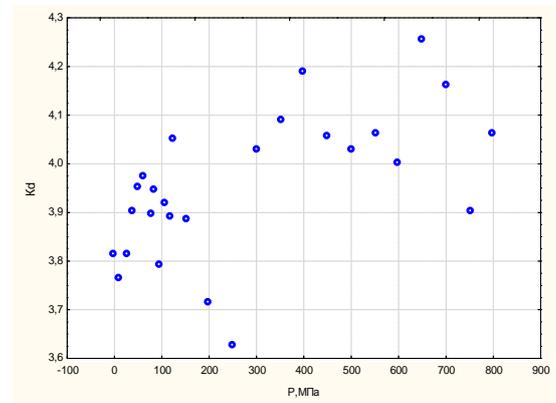
Анализ данных показал, что максимальное различие имеется по $S_{уд}$, минимальное – по V . Для каолина среднее значение $S_{уд}$ в 3,4 раза меньше, чем для бентонита. При этом необходимо отметить, что значения их не пересекаются. Среднее значение d для каолина также значительно больше, чем для бентонита, и также значения их не пересекаются. По V средние значения для каолина и бентонита являются статистически значимыми. По данному показателю наблюдаются пересечения значений. Сравнение средних значений показало, что воздействие P на каолин и бентонит значительно различаются.

Выделение граничных значений давления на изменение показателей пористости глин. Для изучения динамического процесса влияния значений P на изучаемые показатели построены поля корреляции для каолина и бентонита (см. рисунок 22).

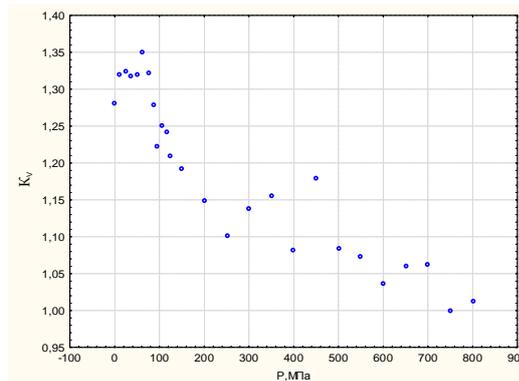
Из рисунка 22 видно, что для бентонита наблюдается увеличение значений $S_{уд}$ при повышении P . При этом необходимо отметить, что характер влияния P на $S_{уд}$ имеет различный вид при повышении значений P . Границу этих различных влияний можно условно провести по P от 150 до 200 МПа. При $P < 150$ МПа влияние более сильное на $S_{уд}$, чем при $P > 150$ –200 МПа. Для каолина наблюдается обратное влияние P на $S_{уд}$: при повышении значений P величина $S_{уд}$ уменьшается. Здесь также выделяются две подобласти различного влияния P на $S_{уд}$. Граница различных влияний также находится в диапазоне 150–200 МПа. Для сравнения влияния P на $S_{уд}$ будем использовать отношение $S_{уд}$ для каолина к $S_{уд}$ для бентонита – $K_{S_{уд}}$. График изменения значений $K_{S_{уд}}$ от P приведен на рисунке 23а.



а



б



в

Рисунок 23 – Графики изменения значений K в зависимости от P :

а – $S_{уд}$, б – диаметр пор d и в – объем пор V

Отсюда видно, что динамика изменения значений $K_{S_{уд}}$ от P различна при повышении значений P . Границу этих различных изменений $K_{S_{уд}}$ можно провести

по P от $P = 150\text{--}200$ МПа. При $P < 200$ МПа зависимость $K_{\text{Суд}}$ от P имеет следующий вид:

$$K_{\text{Суд}} = 1059,0125 - 3055,5731 \times P, \quad (2)$$

при $r = -0,952$, $p = 0,0000$.

При $P > 150$ МПа получено следующее уравнение регрессии:

$$K_{\text{Суд}} = 3307,1097 - 10542,8062 \times P, \quad (3)$$

при $r = -0,911$, $p = 0,0000$.

Таким образом, на статистическом уровне определено, что процессы изменения значений $S_{\text{уд}}$ в зависимости от P протекают для каолина и бентонита различно.

На рисунке 20 приведен график изменения значений d для каолина и бентонита в зависимости от P . Отсюда видно, что для каолина и бентонита происходит уменьшение значений d при повышении P . Отметим, что градиенты уменьшения значений d при повышении P для каолина и бентонита различны. Для каолина в диапазоне давлений от 0 до 200 МПа наблюдается закономерное уменьшение значений d . При $P > 200$ МПа значения d изменяются незначительно. Это свидетельствует о том, что дальнейшее воздействие P практически не изменяет значения d .

Для бентонита динамика изменений значений d значительно меньше, чем у каолина. При этом отметим, что здесь также имеются два интервала различного влияния значений P на d на различных диапазонах. Граница этих различных влияний P на d также находится в интервале 150–200 МПа. При $P > 200$ МПа значения d изменяются незначительно. Для сравнения влияния P на d будем, как и ранее для $S_{\text{уд}}$, использовать отношение d для каолина к d для бентонита – K_d . График изменения значений K_d в зависимости от P приведен на рисунке 23б.

Отсюда видно, что динамика изменения значений K_d от P различна при повышении значений P . Границу этих различных изменений K_d можно провести по P от 200 до 250 МПа. При $P < 250$ МПа зависимость K_d от P имеет следующий вид:

$$K_d = 3,9175 - 0,0006 \times P, \quad (4)$$

при $r = -0,3671$, $p = 0,1783$.

При $P > 250$ МПа получено следующее уравнение регрессии:

$$K_d = 4,1074 - 5,3436 \times 10^{-5} \times P, \quad (5)$$

при $r = -0,0922$, $p = 0,7874$.

Анализ данных уравнений регрессии показывает, что они имеют одинаковую направленность, и построенные модели являются статистически не значимыми.

На рисунке 21 приведен график изменения значений V для каолина и бентонита в зависимости от P . Отсюда видно, что для каолина и бентонита наблюдается уменьшение значений V при повышении P . Отметим, что динамика уменьшения значений V при повышении значений P для каолина и бентонита различна. Влияние значений P на V , в отличие от изменений по $S_{уд}$ и d , происходят в диапазоне 0–700 МПа, и только в диапазоне 750–800 МПа значения V для каолина и бентонита становятся равны. Для каолина происходит более интенсивное уменьшение значений V , чем у бентонита при повышении P . Здесь, также выделяются две подобласти различного влияния P на $S_{уд}$. Граница различных влияний P на V находится в диапазоне 150–200 МПа.

Для сравнения влияния P на V будем использовать отношение V для каолина к V для бентонита – K_v . График изменения значений K_v от P приведен на рисунке 23в.

Отсюда видно, что динамика изменения значений K_v от P различна при повышении значений P . Границу этих различных изменений K_v можно провести по P от 200 до 250 МПа. При $P < 250$ МПа зависимость K_d от P имеет следующий вид:

$$K_d = 1,3464 - 0,001 \times P, \quad (6)$$

при $r = -0,9092$, $p = 0,0000$.

При $P > 250$ МПа получено следующее уравнение регрессии:

$$K_d = 1,2390 - 0,003 \times P, \quad (7)$$

при $r = -0,8423$, $p = 0,0011$.

Анализ данных уравнений регрессии показывает, что они имеют одинаковую направленность, и построенные модели являются статистически значимыми.

Оценка влияния давления на изменение показателей пористости глин.

Для количественной оценки влияния давления на $S_{уд}$, d и V вычислены коэффициенты корреляции – r , не только между ними и P , но и между самими показателями. Это позволит на количественном уровне определить, как статистически связаны между собой показатели, изменяющиеся под влиянием P . Значения коэффициентов корреляции r приведены в таблице 12.

Таблица 12 – Значения коэффициентов корреляции

Глина	Показатели	Каолин			Бентонит		
		$S_{уд}$	d	V	$S_{уд}$	d	V
	P	-0,963	-0,846	-0,926	0,846	-0,896	-0,916
Каолин	$S_{уд}$	1,000	0,876	0,957	-0,896	0,944	0,946
	d		1,000	0,972	-0,956	0,957	0,958
	V			1,000	-0,960	0,979	0,984
Бентонит	$S_{уд}$				1,000	-0,971	-0,964
	d					1,000	0,982
	V						1,000

Примечание: -0,963 – значимые корреляционные связи

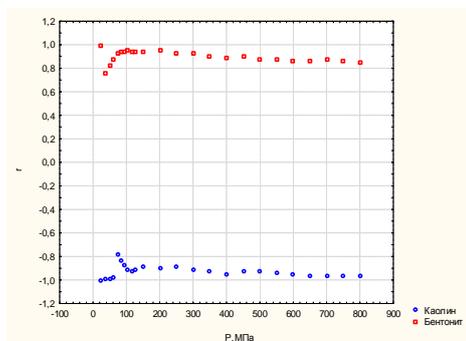
Отсюда видно, что между всеми показателями имеются статистически значимые корреляции различной направленности. При рассмотрении полей корреляции и уравнений регрессии получается, что влияние величин P на показатели $S_{уд}$, d , V характеризуется значительно отличающимися градиентами при различных значениях P (нелинейность влияния). Поэтому исследуем влияние значений P на $S_{уд}$, d , V по следующей схеме: первые значения коэффициентов корреляции вычислим по P в диапазоне 0–25 МПа, при количестве $n = 3$, далее добавим еще одно значение 35 МПа, $n = 4$, и так далее до $n = 26$ ($P = 800$ МПа). Вычисленные таким образом значения r приведены в таблице 13.

Таблица 13 – Значения коэффициентов корреляции

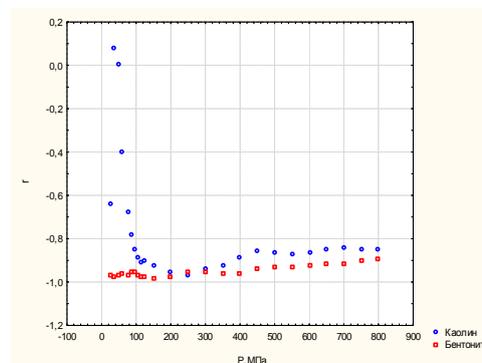
Интервал значений Р, МПа	Коэффициенты корреляции					
	Каолин			Бентонит		
	Суд	d	V	Суд	d	V
0-25	-0,998*	-0,636	-0,993	0,986	-0,966	-0,901
0-35	-0,992*	0,078	-0,993*	0,760	-0,973	-0,917
0-50	-0,996*	0,007	-0,985*	0,820	-0,968*	-0,920*
0-60	-0,975*	-0,399	-0,991*	0,877*	-0,958*	-0,953*
0-75	-0,776*	-0,677	-0,974*	0,921*	-0,969*	-0,968*
0-85	-0,833*	-0,782	-0,967*	0,937*	-0,954*	-0,950*
0-95	-0,879*	-0,846	-0,932*	0,946*	-0,955*	-0,949*
0-105	-0,907*	-0,882*	-0,946*	0,958*	-0,966*	-0,962*
0-115	-0,920*	-0,908*	-0,957*	0,946*	-0,973*	-0,970*
0-125	-0,908*	-0,897*	-0,965*	0,946*	-0,978*	-0,974*
0-150	-0,885*	-0,925*	-0,973*	0,940*	-0,982*	-0,971*
0-200	-0,896*	-0,953*	-0,983*	0,952*	-0,975*	-0,982*
0-250	-0,888*	-0,967*	-0,980*	0,932*	-0,950*	-0,960*
0-300	-0,909*	-0,936*	-0,962*	0,925*	-0,956*	-0,950*
0-350	-0,927*	-0,919*	-0,948*	0,901*	-0,961*	-0,953*
0-400	-0,950*	-0,885*	-0,947*	0,894*	-0,957*	-0,942*
0-450	-0,931*	-0,858*	-0,919*	0,899*	-0,935*	-0,935*
0-500	-0,928*	-0,861*	-0,921*	0,875*	-0,929*	-0,931*
0-550	-0,941*	-0,870*	-0,923*	0,880*	-0,931*	-0,930*
0-600	-0,953*	-0,866*	-0,925*	0,864*	-0,920*	-0,921*
0-650	-0,963*	-0,846*	-0,922*	0,866*	-0,918*	-0,916*
0-700	-0,965*	-0,840*	-0,922*	0,869*	-0,915*	-0,921*
0-750	-0,962*	-0,846*	-0,925*	0,856*	-0,900*	-0,916*
0-800	-0,963*	-0,846*	-0,926*	0,846*	-0,896*	-0,916*

Примечание: * – статистически значимые корреляционные связи

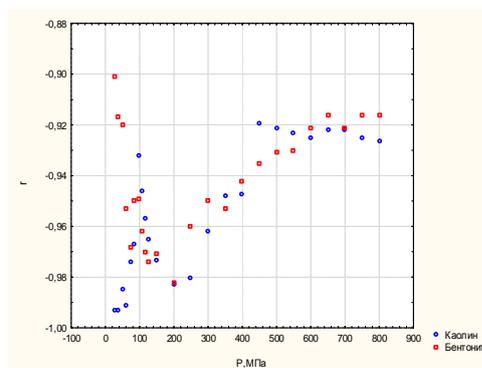
При рассмотрении коэффициентов корреляции получено, что между давлением и изучаемыми показателями наблюдаются как прямые, так и обратные взаимосвязи с разной их теснотой. По данным, приведенным в таблице 13, построены графики изменения коэффициентов r по изучаемым характеристикам (рисунок 24).



а



б



в

Рисунок 24 – Графики изменения значений r от P :

а – Суд, б – диаметр пор d и в – объем пор V

Из рисунка 24а видно, что значения коэффициентов r для бентонита во всех случаях положительные, что свидетельствует о том, что значения P до значений $P = 150$ МПа повышают значения Суд. При $P > 150$ МПа значения r незначительно снижаются практически по линейной модели. Для каолина значения r отрицательные, при этом значения Суд в диапазоне 0–150 МПа изменяются хаотично, при $P > 150$ МПа отрицательные значения r незначительно увеличиваются практически по линейной модели.

Между d от P наблюдаются различные по направленности связи для каолина и бентонита, но и в пределах этих связей наблюдаются разные градиенты изменения значений d от P . При этом необходимо отметить, что в пределах графика на визуальном уровне выделяются два типа соотношений. Границу этих соотношений можно провести по $P = 150$ МПа. Для каолина при P от 0 до 150–200 МПа происходит изменения r от слабых положительных до сильных отрицательных связей, далее сила отрицательных связей последовательно уменьшается. Для бентонита отрицательные значения r при повышении P незначительно уменьшаются. Влияние P на V характеризуется разной направленностью при $P < 200$ МПа и одинаковой направленностью различной тесноты связей при $P > 200$ МПа. Для каолина при тренде снижения значений отрицательных коэффициентов r происходят хаотичные изменения r , тогда как для бентонита эти изменения имеют более структурированный вид.

Таким образом, анализ графиков, представленных выше, показывает, что на всех из них наблюдаются изменения направлений практически при одних и тех же значениях P . При этом можно констатировать, что изменения значений $S_{уд}$ для каолина и бентонита происходят по противоположным тенденциям: для d по одной тенденции, но с разной интенсивностью её проявления, для V характеризуются разной направленностью при $P < 200$ МПа и одинаковой направленностью различной тесноты связей при $P > 200$ МПа.

Для комплексной оценки этих различий, полученных при статистическом линейном анализе, будем использовать линейный дискриминантный анализ (ЛДА).

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

$$Z_K = 0,085 \times S_{уд} - 0,488 \times d - 93,272 \times V + 14,568, \quad (8)$$

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

По данной формуле вычислены значения Z_K , приведенные в таблице 14.

Таблица 14 – Данные исследований

№	P, МПа	Каолиновая глина		Бентонитовая глина	
		Z _к	P(Z _к)	Z _б	P(Z _б)
1	0	-3,67337	1,000000	4,49162	1,000000
2	10	-3,40782	1,000000	3,38267	0,999999
3	25	-3,40589	1,000000	3,13169	0,999998
4	35	-3,37854	1,000000	2,84156	0,999993
5	50	-3,22337	0,999999	2,71281	0,999989
6	60	-2,97771	0,999998	1,87714	0,999619
7	75	-2,41821	0,999974	1,69864	0,999195
8	85	-1,90252	0,999756	2,12168	0,999863
9	95	-1,17751	0,994225	1,88297	0,999628
10	105	-1,17558	0,994176	1,04132	0,987472
11	115	-0,78751	0,969028	0,73835	0,956749
12	125	-0,88817	0,979833	0,78097	0,963571
13	150	-0,00371	0,504050	0,55875	0,912402
14	200	1,52372	0,001277	-1,23765	0,005538
15	250	1,84734	0,000310	-0,69224	0,051998
16	300	1,39400	0,002249	-1,14265	0,008226
17	350	1,63564	0,000783	-1,98954	0,000238
18	400	1,82797	0,000338	-1,66150	0,000941
19	450	1,30606	0,003300	-1,91965	0,000319
20	500	2,34363	0,000035	-2,25776	0,000077
21	550	2,57454	0,000013	-2,41119	0,000041
22	600	2,59541	0,000012	-2,22786	0,000088
23	650	2,23714	0,000056	-2,41194	0,000040
24	700	2,71613	0,000007	-3,23829	0,000001
25	750	3,20820	0,000001	-2,77178	0,000009
26	800	3,21013	0,000001	-3,29810	0,000001

По данным, приведенным в таблице 14, построена зависимость вероятности принадлежности к классу 1 $P(Z_K)$ от Z_K , которая приведена на рисунке 25.

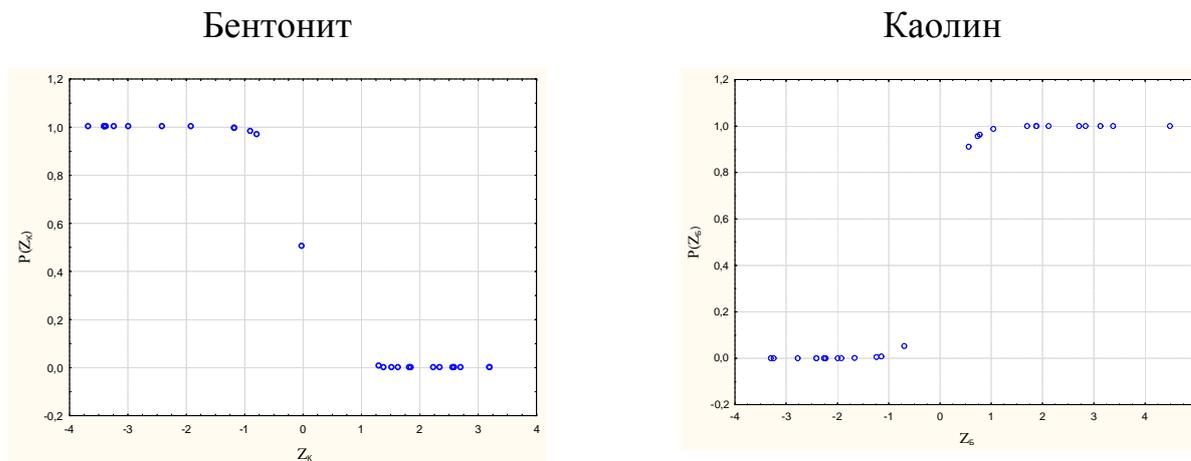


Рисунок 25 – Зависимость $P(Z_K)$ и $P(Z_B)$ от Z_K

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

Для бентонита получена следующая линейная дискриминантная функция:

$$Z_B = 0,0748 \times S_{уд} - 0,3255 \times d + 283,1754 \times V - 32,660, \quad (9)$$

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

По данной формуле вычислены значения Z_B , приведенные в таблице 14.

По данным, приведенным в таблице 14, построена зависимость вероятности принадлежности к классу 1 $P(Z_B)$ от Z_B , которая приведена на рисунке 25.

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

Таким образом, выполненный статистический анализ показал, что, во-первых, процесс влияния значений P для каолина и бентонита характеризуется разными проявлениями на значения $S_{уд}$, d , V , 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.

Поэтому исследуем изменения значений r в зависимости от этой величины (таблица 15). Отметим, что значения r до величины 150 МПа были приведены в таблице 14, поэтому приведем данные только при P больше 150 МПа.

Таблица 15 – Значения коэффициентов корреляции

Интервал значений P , МПа	Коэффициенты корреляции					
	Каолин			Бентонит		
	Суд	d	V	Суд	d	V
200-300	-0,916	0,500	-0,500	0,585	-0,866	0,000
300-350	-0,967	0,464	-0,800	0,313	-0,946	-0,688
300-400	-0,951	0,692	-0,863	0,665	-0,938	-0,729
300-450	-0,789	0,761	-0,463	0,821	-0,782	-0,801
300-500	-0,776	0,346	-0,698	0,583	-0,802	-0,861
300-550	-0,851	-0,113	-0,807	0,734	-0,860	-0,903
300-600	-0,898	-0,244	-0,868	0,650	-0,818	-0,887
300-650	-0,926	-0,102	-0,890	0,738	-0,846	-0,899
300-700	-0,932	-0,163	-0,916	0,804	-0,858	-0,923
300-750	-0,924	-0,364	-0,936	0,743	-0,795	-0,919
300-800	-0,928	-0,462	-0,949	0,709	-0,807	-0,936

Примечание: -0,967 – статистически значимые корреляционные связи

Отсюда видно, что принципиальное различие во влиянии значений P получено для каолина и бентонита только по Суд. По характеристике d для каолина наблюдается разнонаправленное влияние значений P на в диапазонах 200–500 МПа и при $P > 500$ МПа. Для бентонита наблюдается однонаправленное влияние P на d. Для характеристики V наблюдается однонаправленное изменение значений коэффициентов r для каолина и бентонита.

Выполненный анализ показал, что влияние P на изучаемые характеристики носит комплексный характер. При этом величина V по всем данным для каолина имеет следующий вид:

$$V^M = -0,126 + 0,008730 \times d + 0,003667 \times \text{Суд}, \quad (10)$$

при $R = 0,996$; $p < 0,000000$, стандартная ошибка 0,0017.

Формирование модели происходило в последовательности, приведенной в уравнении регрессии. Значения коэффициентов R , описывающих силу статистических связей, изменялись следующим образом: 0,972; 0,996.

Для бентонита значения V можно вычислить по следующей формуле:

$$V^M = -0,063 + 0,019624 \times d - 0,000400 \times \text{Суд}, \quad (11)$$

при $R = 0,986$; $p < 0,000000$, стандартная ошибка 0,0016.

Сравнение формирования значений V^M в зависимости от величин каолина и бентонита свидетельствует о разной последовательности включения в модели характеристик Суд и d .

Для изучения динамики влияния значений Суд и d на V построим серию уравнений регрессии по следующей схеме: первое уравнение регрессии строится по трём минимальным значениям P 0–25 МПа. По этим данным строится первое уравнение регрессии зависимостей V от Суд и d ($n = 3$), следующая модель при $n = 4$, и так далее до $n = 26$, когда $P = 800$ МПа. Модели строятся дифференцированно для каолина и бентонита.

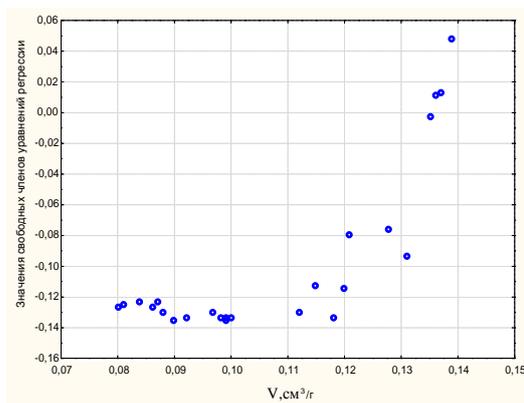
Таким образом, построено 24 многомерных модели для каолина и 24 для бентонита (таблица 16).

Таблица 16 – Многомерные модели для оценки влияния значений на Суд и d на V при различных значениях P для каолина

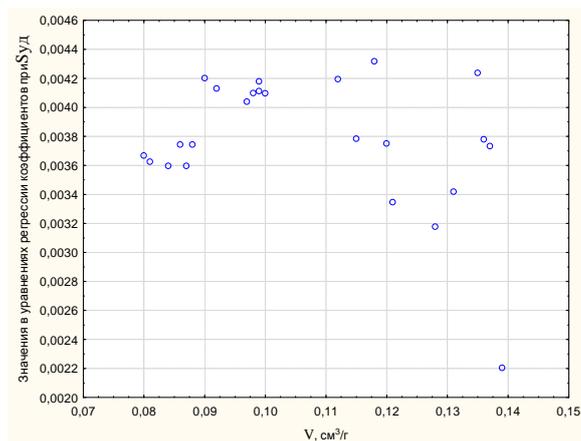
Интервал построения моделей по P (в скобках интервал значений по V)	Свободный член	Значения коэффициентов при вероятностях, и критерий p				Значение R – верхняя строка, значение критерия p – нижняя строка
		Суд	Критерий p	d	Критерий p	
0-25(0,141-0,139)	0,048	0,002203		0,001013		<u>1,000</u>
0-35(0,141-0,137)	0,013	0,003733				<u>0,937</u> <0,06250
0-50(0,141-0,136)	0,011	0,003779	0,006635			<u>0,968</u> <0,00663
0-60(0,141-0,135)	-0,003	0,004236	0,002287			<u>0,960</u> <0,00229
0-75(0,141-0,135)	-0,093	0,03417	0,080981	0,007238	0,080981	<u>0,862</u> <0,06593

Интервал построения моделей по Р (в скобках интервал значений по V)	Свободный член	Значения коэффициентов при вероятностях, и критерий р				Значение R – верхняя строка, значение критерия р – нижняя строка
		Суд	Критерий р	d	Критерий р	
0-85(0,141-0,131)	-0,076	0,003176	0,170070	0,006667	0,110669	$\frac{0,828}{<0,09784}$
0-95(0,141-0,128)	-0,079	0,003347	0,095355	0,006490	0,015801	$\frac{0,932}{<0,00618}$
0-105(0,141-0,121)	-0,115	0,003751	0,082611	0,007870	0,004419	$\frac{0,958}{<0,00055}$
0-115(0,141-0,120)	-0,134	0,004317	0,027804	0,007886	0,002470	$\frac{0,970}{<0,00005}$
0-125(0,141-0,118)	-0,113	0,003784	0,03484	0,007700	0,002046	$\frac{0,975}{<0,00001}$
0-150(0,141-0,112)	-0,130	0,004195	0,000526	0,007885	0,000034	$\frac{0,983}{<0,00000}$
0-200(0,141-0,010)	-0,133	0,004096	0,000152	0,008274	0,000000	$\frac{0,989}{<0,00000}$
0-250(0,141-0,098)	-0,133	0,004098	0,000152	0,008270	0,000000	$\frac{0,992}{<0,00000}$
0-300(0,141-0,099)	-0,135	0,004179	0,000038	0,008249	0,000000	$\frac{0,993}{<0,00000}$
0-350(0,141-0,097)	-0,131	0,004038	0,000000	0,008304	0,000000	$\frac{0,994}{<0,00000}$
0-400(0,141-0,092)	-0,133	0,004130	0,000000	0,008228	0,000000	$\frac{0,995}{<0,00000}$
0-450(0,141-0,099)	-0,133	0,004111	0,000000	0,008233	0,000000	$\frac{0,995}{<0,00000}$
0-500(0,141-0,090)	-0,136	0,004202	0,000000	0,008247	0,000000	$\frac{0,996}{<0,00000}$
0-550(0,141-0,088)	-0,130	0,003744	0,000000	0,008572	0,000000	$\frac{0,996}{<0,00000}$
0-600(0,141-0,086)	-0,126	0,003744	0,000000	0,008572	0,000000	$\frac{0,996}{<0,00000}$
0-650(0,141-0,087)	-0,124	0,003596	0,000000	0,008763	0,000000	$\frac{0,996}{<0,00000}$
0-700(0,141-0,084)	-0,124	0,003596	0,000000	0,008819	0,000000	$\frac{0,996}{<0,00000}$
0-750(0,141-0,081)	-0,125	0,003626	0,000000	0,008760	0,000000	$\frac{0,996}{<0,00000}$
0-800(0,141-0,080)	-0,126	0,003667	0,000000	0,008730	0,000000	$\frac{0,996}{<0,00000}$

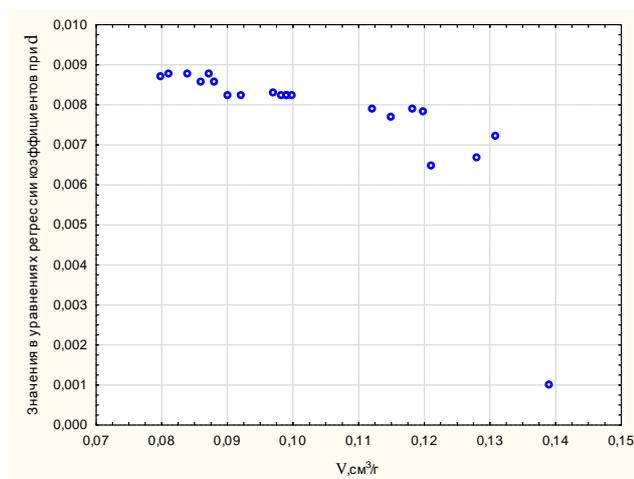
Значение свободных членов уравнений регрессии изучаемой последовательности варьируется в диапазоне от $-0,136$ до $0,048$, при среднем значении – $0,098 \pm 0,055$. Изменение значений свободного члена уравнений регрессии в зависимости от значений V приведено на рисунке 26а.



а



б



в

Рисунок 26 – Изменения значений свободных членов уравнений регрессии в зависимости от V , $S_{уд}$ и d для каолина

При изменении значений V величины свободных членов уравнений регрессии изменяются от положительных к отрицательным значениям. Здесь необходимо отметить, что динамика изменения значений свободных членов уравнений регрессии не на всем диапазоне значений V одинакова. На участке в интервале $0,14-0,11 \text{ см}^3/\text{г}$ значения свободных членов уравнений регрессии уменьшаются более значительно, чем те изменения, которые наблюдаются при $V > 0,10 \text{ см}^3/\text{г}$. Диапазон значений V в интервале $0,10-0,11 \text{ см}^3/\text{г}$ по величине P соответствует $150-200 \text{ МПа}$.

Изменения в уравнениях регрессии значений коэффициентов при $S_{уд}$ в зависимости от V приведены на рисунке 26б. Значения коэффициентов при $S_{уд}$ в уравнениях регрессии изучаемой последовательности изменяются от $0,0022$ до

0,0043 при среднем значении $0,0037 \pm 0,0004$. Изменения значений коэффициентов при Суд происходят по достаточно сложной траектории. При $V > 0,11 \text{ см}^3/\text{г}$ изменения характеризуются случайным видом. При $V < 0,10 \text{ см}^3/\text{г}$ наблюдается закономерное уменьшение коэффициентов при Суд.

Изменения в уравнениях регрессии значений коэффициентов при d в зависимости от V приведены на рисунке 26в. Значения коэффициентов при d в уравнениях регрессии изучаемой последовательности изменяется от 0,0022 до 0,0043 при среднем значении $0,0037 \pm 0,0004$. Увеличение значений коэффициентов при d происходит по достаточно сложному виду, в пределах которого наблюдаются два участка, где степень влияния характеризуется различной теснотой связи. При $V > 0,11 \text{ см}^3/\text{г}$ изменения характеризуются менее тесной связью по сравнению с тем, когда $V < 0,10 \text{ см}^3/\text{г}$.

Изменения значений коэффициента множественной регрессии R приведены на рисунке 27.

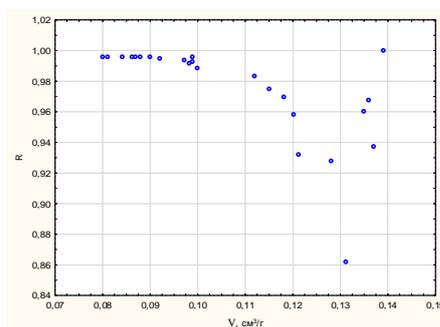


Рисунок 27 – Изменения значений коэффициентов R в зависимости от V

Значения коэффициентов R изменяются от 0,867 до 1,00 при среднем значении $0,961 \pm 0,034$. В пределах данного графика четко выделяется два участка, в пределах которых виды изменений принципиально различны. При $V > 0,11 \text{ см}^3/\text{г}$ изменения характеризуются случайным характером, при $V < 0,10 \text{ см}^3/\text{г}$ значения R имеют практически одинаковые высокие значения. Граница наблюдаемых двух участков находится по P в диапазоне 150–200 МПа.

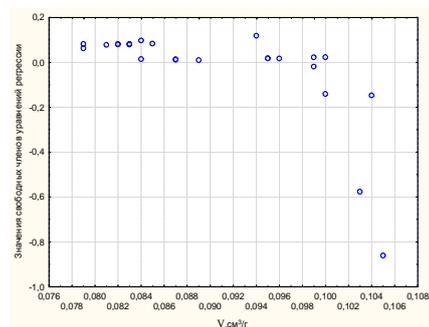
Многомерные модели оценки влияния значений на Суд и d на V при различных значениях P для бентонита приведены в таблице 17.

Таблица 17 – Многомерные модели влияния значений
на Суд и d на V бентонита

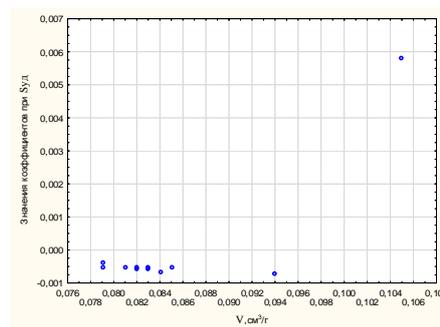
Интервал построения моделей по R (в скобках интервал значений по V)	Свободный член	Значения коэффициентов при вероятностях, и критерий p				Значение R – верхняя строка, значение критерия p – нижняя строка
		Суд	Критерий p	d	Критерий p	
0-25(0,110-0,105)	-0,861	0,005833		0,091667		<u>1,000</u>
0-35(0,110-0,104)	-0,146			0,059471	0,016483	<u>0,983</u> <0,01648
0-50(0,110-0,103)	-0,576			0,003779	0,006635	<u>0,968</u> <0,00663
0-60(0,110-0,100)	-0,140			0,028405	0,006012	<u>0,936</u> <0,00601
0-75(0,110-0,099)	-0,018			0,029457	0,000745	<u>0,956</u> <0,00074
0-85(0,110-0,100)	0,024			0,019175	0,005241	<u>0,867</u> <0,00524
0-95(0,110-0,099)	0,023			0,019469	0,001372	<u>0,888</u> <0,00137
0-105(0,110-0,096)	0,018			0,020577	0,000196	<u>0,916</u> <0,00020
0-115(0,110-0,095)	0,019			0,020465	0,000022	<u>0,936</u> <0,00002
0-125(0,110-0,095)	0,019			0,020410	0,000003	<u>0,975</u> <0,00000
0-150(0,110-0,094)	0,119	-0,000696	0,215844	0,012952	0,016635	<u>0,923</u> <0,00007
0-200(0,110-0,087)	0,013			0,021901	0,000000	<u>0,956</u> <0,00000
0-250(0,110-0,089)	0,011			0,022290	0,000000	<u>0,964</u> <0,00000
0-300(0,110-0,087)	0,014			0,021605	0,000000	<u>0,969</u> <0,00000
0-350(0,110-0,084)	0,015			0,021485	0,0000000	<u>0,974</u> <0,00000
0-400(0,110-0,085)	0,084	-0,000519	0,328835	0,017417	0,000409	<u>0,980</u> <0,00000
0-450(0,110-0,084)	0,098	-0,000641	0,212011	0,016837	0,000399	<u>0,981</u> <0,00000
0-500(0,110-0,083)	0,083	-0,000553	0,268148	0,017888	0,000078	<u>0,983</u> <0,00000
0-550(0,110-0,082)	0,082	-0,000543	0,244463	0,017735	0,000043	<u>0,985</u> <0,00000
0-600(0,110-0,083)	0,080	-0,000511	0,259094	0,018093	0,000018	<u>0,986</u> <0,00000
0-650(0,110-0,082)	0,081	-0,000518	0,239747	0,017968	0,000011	<u>0,987</u> <0,00000
0-700(0,110-0,079)	0,082	-0,000537	0,237096	0,018167	0,000011	<u>0,987</u> <0,00000
0-750(0,141-0,081)	0,079	-0,000517	0,267243	0,018554	0,000010	<u>0,986</u> <0,00000

Интервал построения моделей по R (в скобках интервал значений по V)	Свободный член	Значения коэффициентов при вероятностях, и критерий p				Значение R – верхняя строка, значение критерия p – нижняя строка
		Суд	Критерий p	d	Критерий p	
0-800(0,141-0,080)	0,063	-0,000400	0,388182	0,019624	0,000003	$\frac{0,986}{<0,00000}$

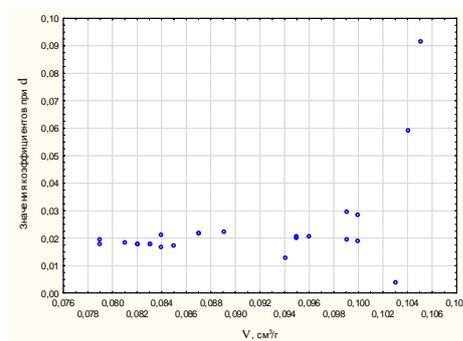
Значения свободных членов уравнений регрессии изучаемой последовательности изменяются в диапазоне от $-0,861$ до $0,119$ при среднем значении $-0,030 \pm 0,225$. Изменение значений свободного члена уравнений регрессии в зависимости от значений V приведено на рисунке 28.



а



б



в

Рисунок 28 – Изменения значений свободных членов уравнений регрессии в зависимости от V, Суд и d для бентонита

Из рисунка 28а видно, что при изменении значений V величины свободных членов уравнений регрессии переходят из отрицательных к положительным значениям. Отметим, что динамика изменения значений свободных членов уравнений регрессии не на всем диапазоне значений V одинакова. На участке в интервале $0,105-0,094$ см³/г значения свободных членов уравнений регрессии повышаются более значительно, чем те изменения, которые наблюдаются при

$V > 0,089 \text{ см}^3/\text{г}$. Диапазон значений V в интервале $0,094\text{--}0,089 \text{ см}^3/\text{г}$ по величине P соответствует $150\text{--}200 \text{ МПа}$.

Изменения в уравнениях регрессии значений коэффициентов при $S_{уд}$ в зависимости от V приведено на рисунке 28б.

Значения коэффициентов при $S_{уд}$ в уравнениях регрессии использовалось при построении 11 моделей, они изменяются от $-0,000696$ до $0,005833$ при среднем значении $0,000036 \pm 0,0019$.

Изменения в уравнениях регрессии значений коэффициентов при d в зависимости от V приведено на рисунке 28в.

Значения коэффициентов при d в уравнениях регрессии изучаемой последовательности изменяется от $0,0037$ до $0,091$ при среднем значении $0,023 \pm 0,017$. Уменьшение значений коэффициентов при d происходит по достаточно сложному виду, в пределах которого наблюдаются два участка, где степень влияния характеризуется различными видами r связи. При $V > 0,094 \text{ см}^3/\text{г}$ изменения характеризуются уменьшением значений при снижении значений V . При $V < 0,089 \text{ см}^3/\text{г}$ значения коэффициентов при d практически не меняются.

Изменения значений коэффициента множественной регрессии R приведены на рисунке 29.

Значения коэффициентов R изменяется от $0,867$ до $1,000$ при среднем значении $0,961 \pm 0,034$. В пределах данного графика четко выделяется два участка, в пределах которых виды изменений принципиально различны. При $V > 0,094 \text{ см}^3/\text{г}$ изменения характеризуются случайным характером, при $V < 0,089 \text{ см}^3/\text{г}$ значения R закономерно повышаются. Граница наблюдаемых двух участков находится по P в диапазоне $150\text{--}200 \text{ МПа}$.

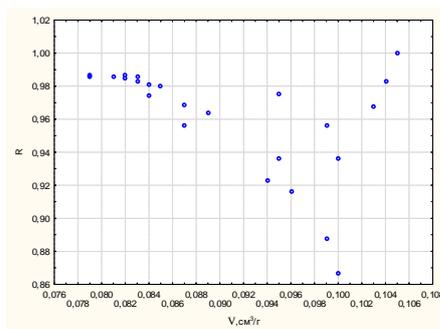


Рисунок 29 – Изменения значений коэффициентов R в зависимости от V

Изменения значений коэффициентов множественной регрессии R для каолина и бентонита приведены на рисунке 30.

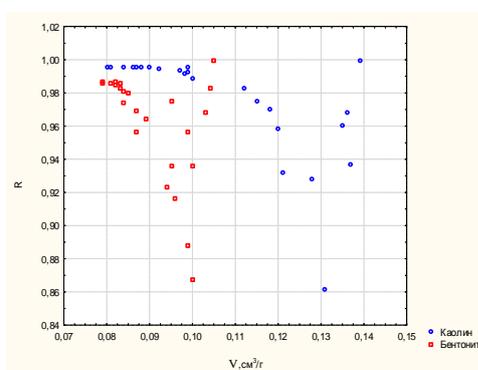


Рисунок 30 – Изменения значений коэффициентов R в зависимости от V для каолина и бентонита

Отсюда видно, что распределения значений R в зависимости от V для каолина и бентонита характеризуются близкими видами со смещением значений по V .

Если сравнить изменения значений R , полученные в результате построения моделей для определения значений V от величин $S_{уд}$ и d , с величиной, в результате которой происходили эти изменения R , то получим следующие графики (рисунок 31).

Анализ данных графиков показывает, что зависимости имеют одинаковые виды по форме при P больше 150 МПа, при этом наблюдается смещение вниз значений R по бентониту относительно значений R по каолину. При $P < 150$ МПа значения R для каолина и бентонита ведут себя различно. О том, что это действи-

тельно так, свидетельствуют значения коэффициентов корреляции r между R при давлениях до 150 МПа и более 150 МПа (таблица 18).

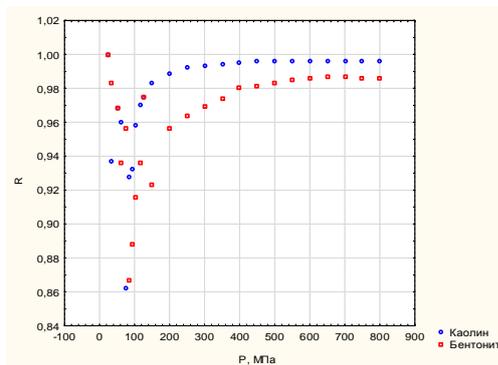


Рисунок 31 – Изменения значений коэффициентов R в зависимости от P для каолина и бентонита

Таблица 18 – Уравнения регрессии зависимости R по бентониту (R_b)

Значения P	Значения свободных членов уравнений регрессии	Значения коэффициентов при R_b	Значения r	Значения p
$P < 150$ МПа	0,659	0,295	0,268	0,4247
$P > 150$ МПа	-3,6081	4,5108	0,976	0,00000

Отсюда видно, что приведенные уравнения регрессии показывают, что влияние P на характеристики по каолину и бентониту значительно различается при $P < 150$ МПа и развиваются по аналогичным сценариям при $P > 150$ МПа.

3.2. Влияние микроструктуры на пористость глин

Влияние размеров структурных элементов на пористость глин. В работах Паршиной и др. [79, 80] приведено, что с возрастанием давления содержание глинистой фракции в целом уменьшается, а пылеватой возрастает. Установлено, что бентонитовая глина содержит тонкую фракцию размером менее 0,2 мкм, а в каолине эта фракция не обнаружена. С увеличением давления содержание фракции менее 0,2 мкм увеличивается.

Для оценки влияния содержания глинистой фракции на изменения площади удельной поверхности пор проведен корреляционный анализ. В бентоните с уве-

личением содержания тонкой глинистой фракции $\Phi_{<0,1}$ мкм площадь удельной поверхности микропор возрастает, а при увеличении содержания глинистой фракции $\Phi_{0,2-5,0}$ мкм, наоборот, $S_{уд}$ уменьшается.

На рисунке 32 приведены поля корреляции между фракционным составом и площадью удельной поверхности мезопор каолиновой и бентонитовой глин.

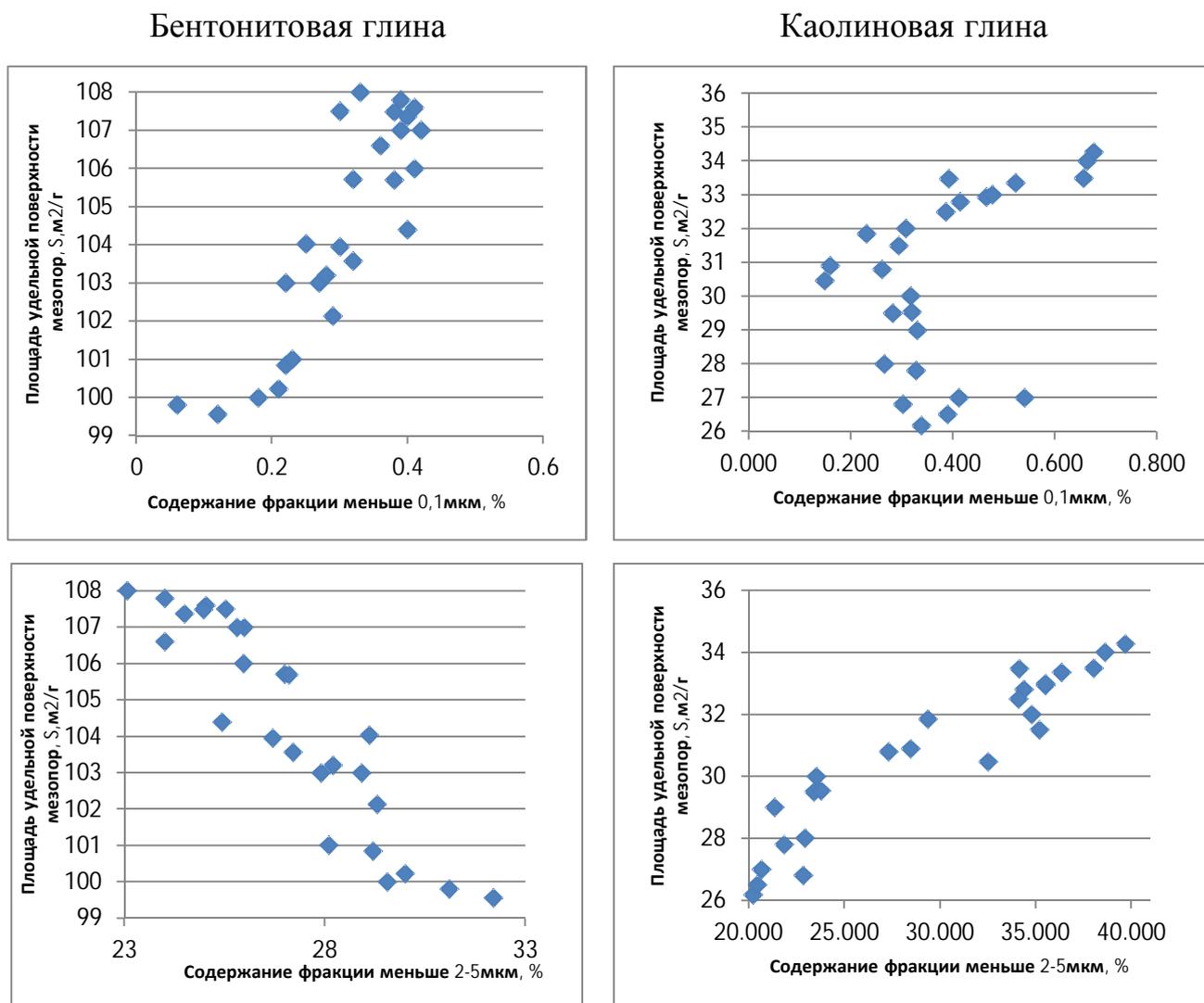


Рисунок 32 – Влияние содержания фракции 0,1 мкм и 2–5 мкм на площадь удельной поверхности микропор

Из рисунка видно, что в бентоните с увеличением содержания тонкой фракции (0,1 мкм) площадь удельной поверхности мезопор возрастает, а при увеличении глинистой фракции (2–5 мкм), наоборот снижается. В каолине наблюдается противоположенная закономерность.

Таким образом, размер структурных элементов контролирует площадь удельной поверхности микро- и мезопор.

Влияние микроструктуры на пористость глин изучалось методом электронной микроскопии.

Работы выполнялись на сканирующем электронном микроскопе JSM 6390LV (JEOL, Япония). Режим работы прибора: рабочее расстояние – 12 мм, ток – 10 мА, рабочее напряжение – 20 кВ (рисунок 33).



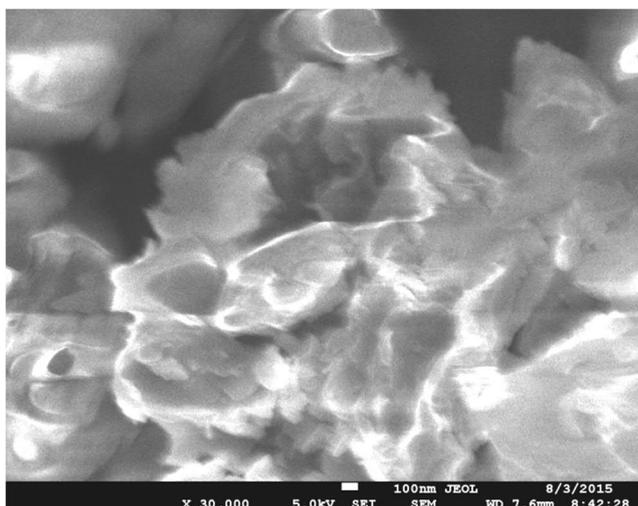
Рисунок 33 – Сканирующий электронный микроскоп JSM 6390LV

Электронное микрофотографирование глинистой фракции образцов выполнено при разных увеличениях (от нескольких сотен до 30 тысяч раз) с целью отразить строение как отдельных микрочастиц минералов, так и разные уровни их агрегатов.

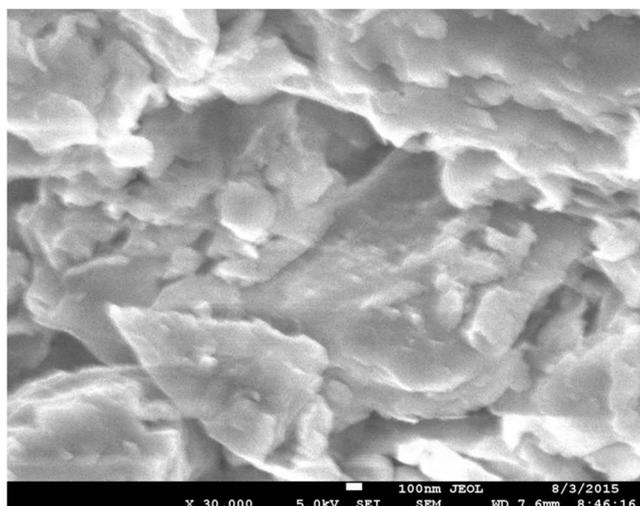
Ниже приведены электронные микрофотографии глинистых фракций монтмориллонитового и каолинитового образцов. Для каждой из пяти серий экспериментов сделано от 4 до 6 снимков при разных увеличениях агрегатов и отдельных скоплений глинистых частиц в локальных участках.

Глинистая фракция монтмориллонита. Исходный образец ($P = 0$ МПа). Монтмориллонитовая порода представлена агрегатами разного размера, но

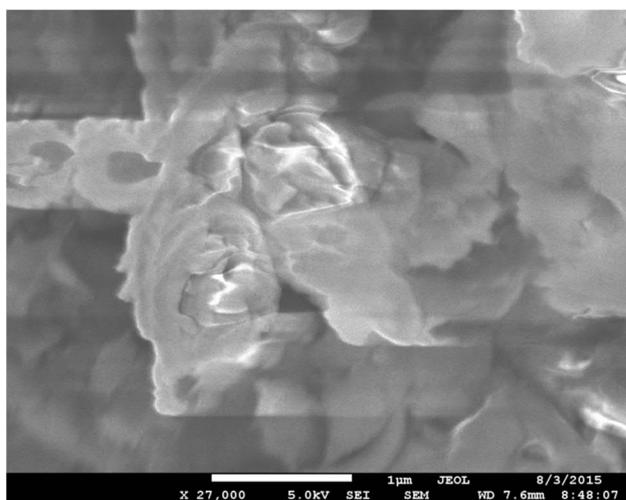
преимущественно малыми (первые микрометры микрона). В пространстве между агрегатами встречаются даже наночастицы размером менее 100 нм (рисунок 34а и 34б). Обычно наночастицы глинистых минералов располагаются непосредственно на поверхности агрегатов или отдельных частиц, что может свидетельствовать об их сорбции в процессе литогенеза.



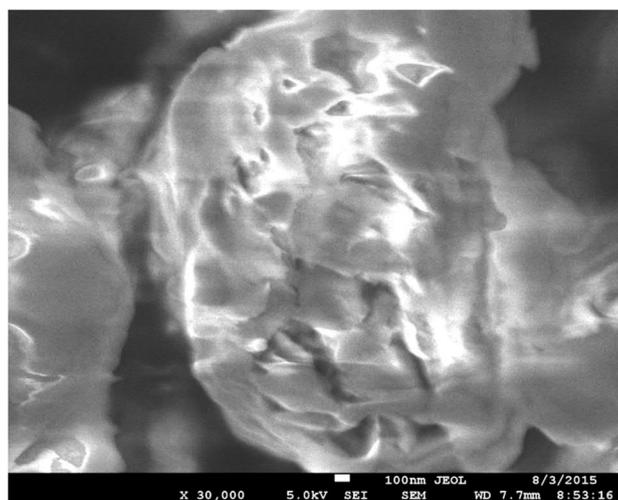
а



б



в

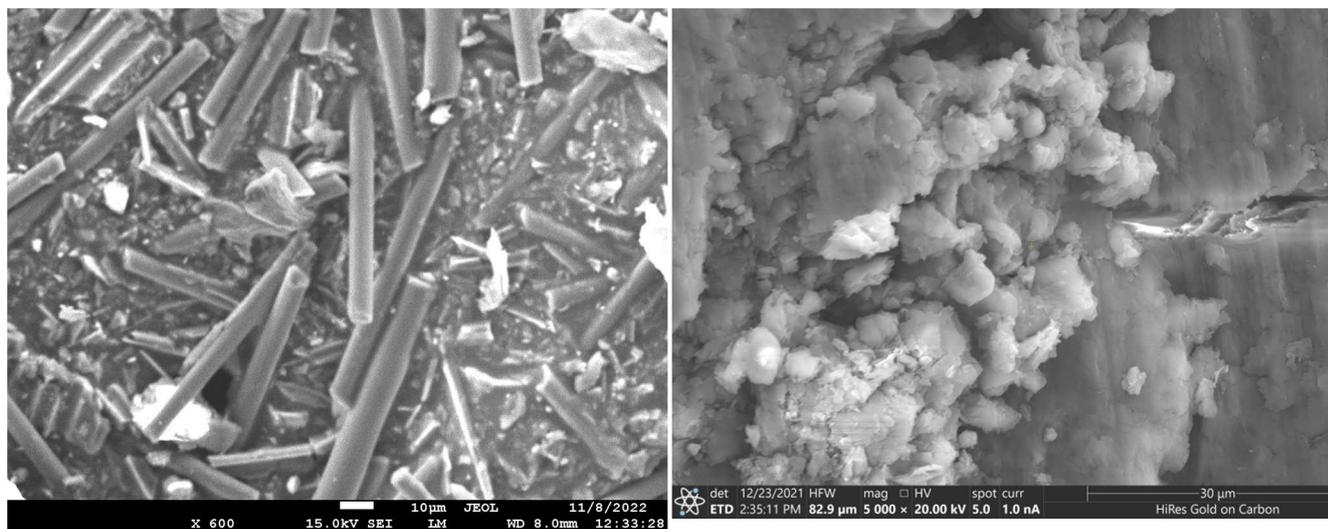


г

Рисунок 34 – Исходный образец монтмориллонита

Агрегаты имеют неправильную форму, обнаружены также кольцеобразные формы размером 0,5–1,0 мкм в поперечнике, которые закономерно сочетаются друг с другом (рисунок 34в). Кроме того, встречаются и округлые фрагменты с пустотами (рисунок 34г). Между агрегатами расположены пустоты и каналы, имеющие неправильную и удлиненную форму.

Образцы режима сжатия $P = 300$ МПа. Образцы, обработанные давлением $P = 300$ МПа, имеют удлиненную форму, объем пор уменьшается (рисунок 35). Выявлены техногенные трещины (рисунок 35б).



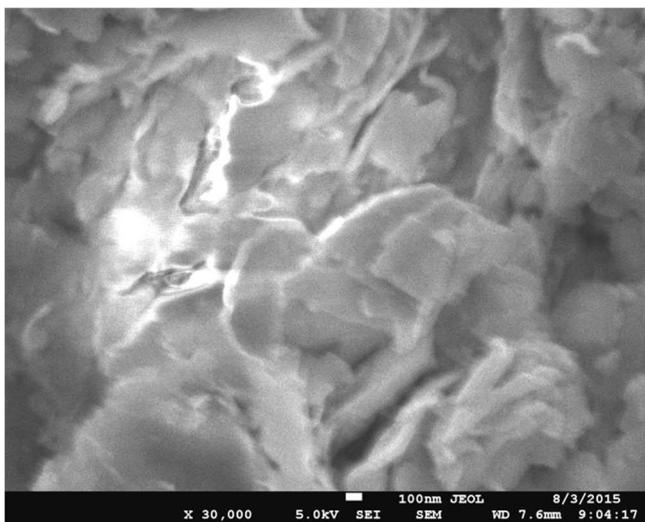
а

б

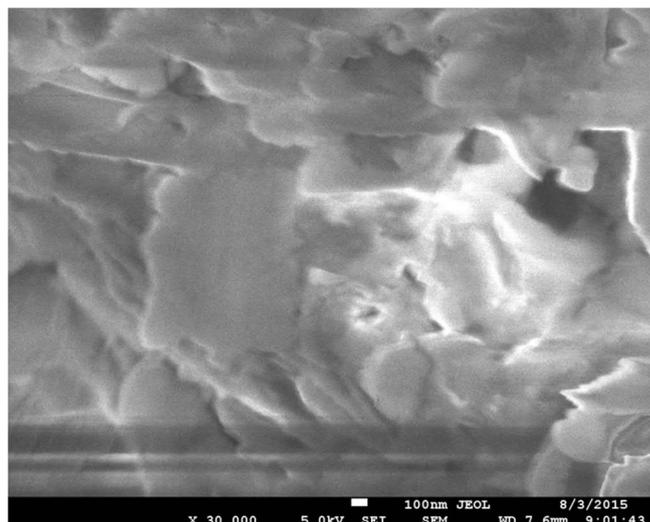
Рисунок 35 – Монтмориллонит, обработанный давлением $P = 300$ МПа

Образцы режима сжатия $P = 1000$ МПа. Основной вывод, который может быть сделан после обзора микрофотографий образцов после режима сжатия $P = 1000$ МПа заключается в том, что монтмориллонитовая глина характеризуется более высокой плотностью заполнения порового пространства. Количество пустот, каналов, пор уменьшается (рисунок 36а и 36б).

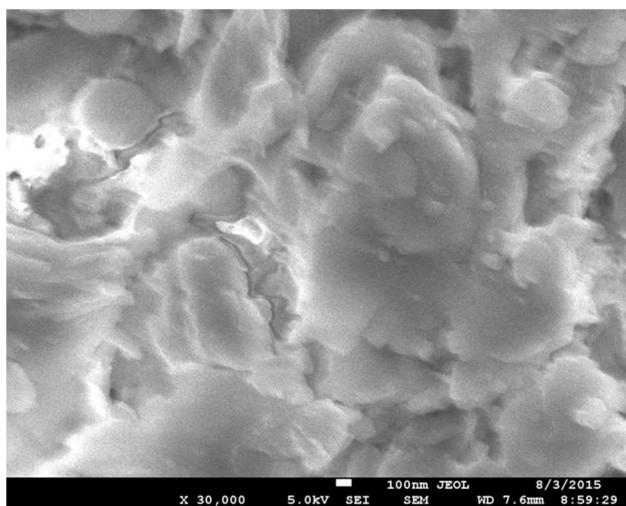
Кроме того, более рельефно выражается слоистое строение агрегатов. Появляются также вытянутые формы агрегатов глинистых минералов (рисунок 36б).



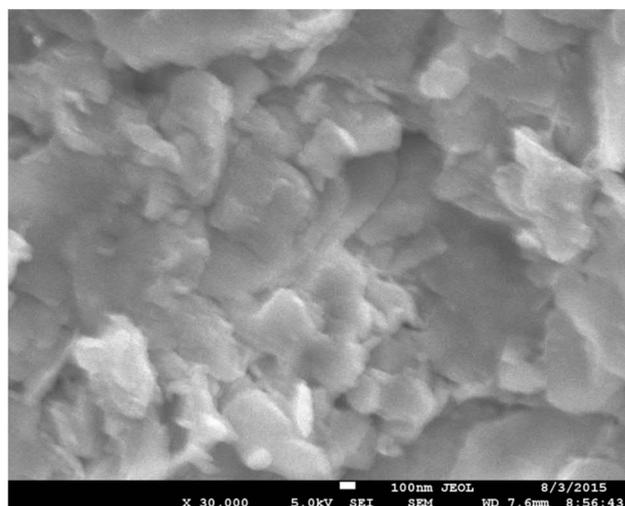
а



б



в



г

Рисунок 36 – Монтмориллонит, обработанный давлением $P = 1000$ МПа

Образцы режима сжатия $P = 1500$ МПа. На электронных снимках (рисунок 37) видно, что микроструктура имеет хлопьевидные, ветвистые, уплощенные и удлиненные формы. Пористость уменьшается, наблюдаются только отдельные поры и каналы.

Таким образом, при обработке монтмориллонитовой глины давлением уменьшается ее (глины) пористость, поры мелкие и имеют удлиненную форму. При давлении формируются техногенные трещины, увеличивается длина агрегатов.

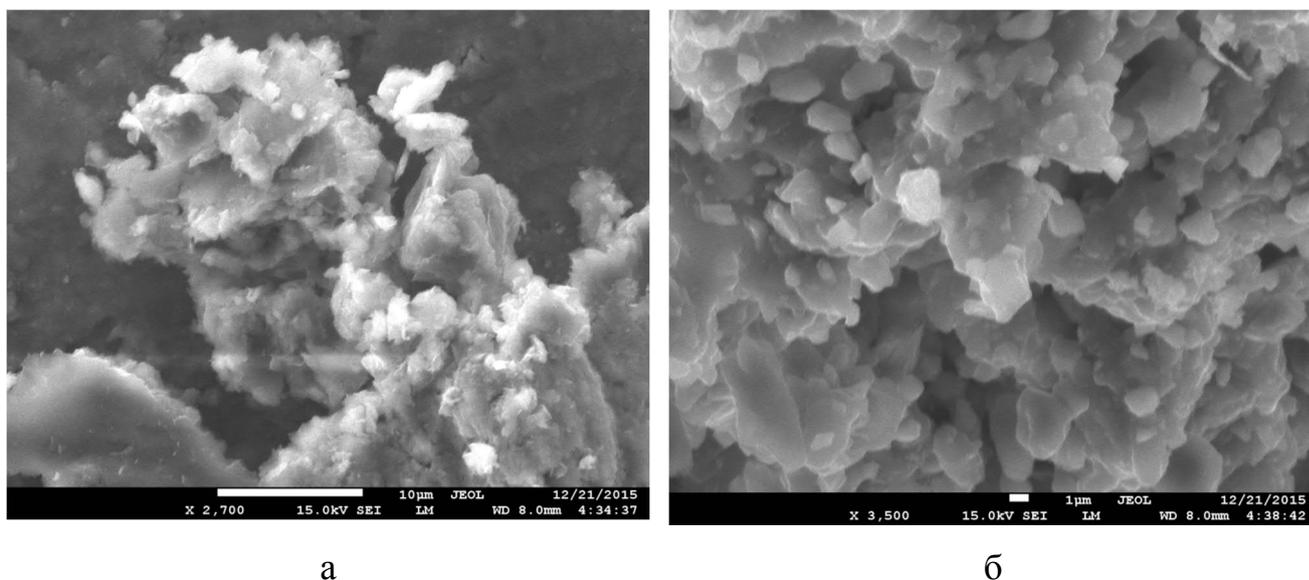


Рисунок 37 – Монтмориллонит, обработанный давлением $P = 1500$ МПа

Глинистая фракция каолинита. Исходный образец $P = 0$ МПа. Каолин представлен достаточно крупными агрегатами, преимущественно десятки микрометров (рисунок 38а). По сравнению с монтмориллонитовой глиной их размеры в 3–4 раза крупнее. Между агрегатами наблюдаются достаточно крупные и короткие поры (рисунок 38а).

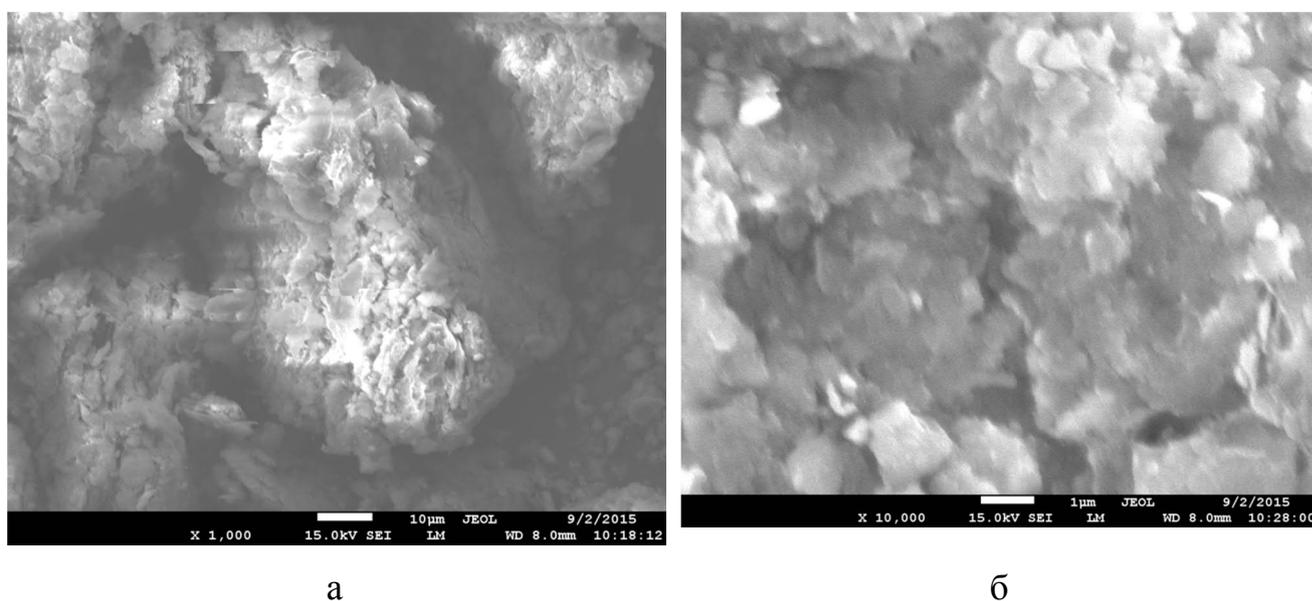
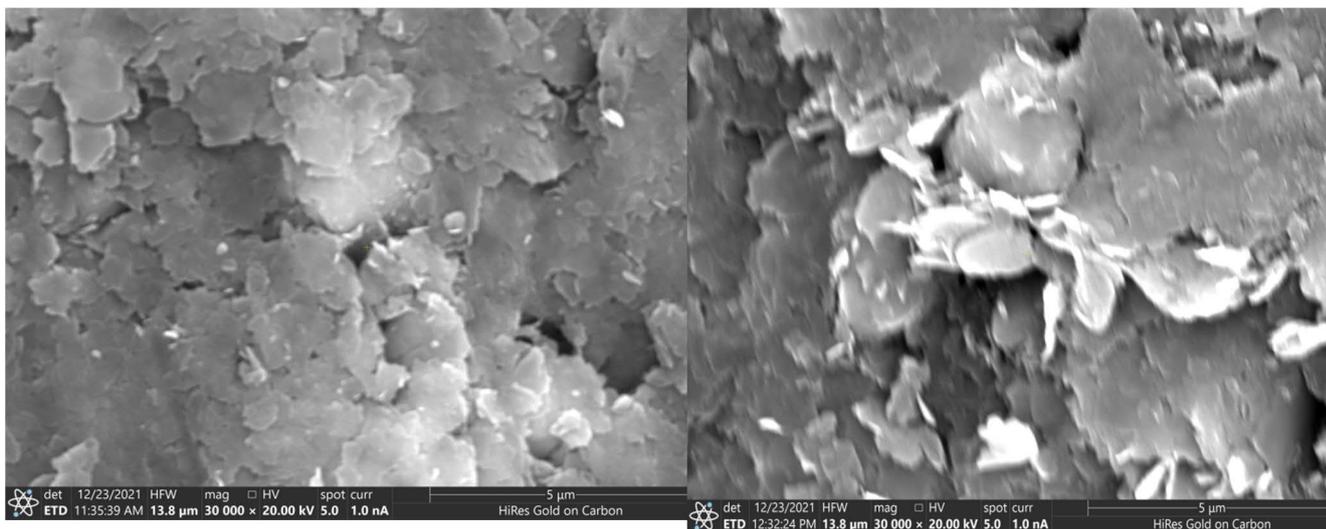


Рисунок 38 – Каолин исходный $P = 0$ МПа

Образцы режима сжатия 300 МПа. На снимке (рисунок 39а) четко прослеживается влияние давления на форму агрегатов, которая представляет собой изометрическую, уплощенную и ячеистую структуру.



а

б

Рисунок 39 – Каолин исходный $P = 300$ МПа

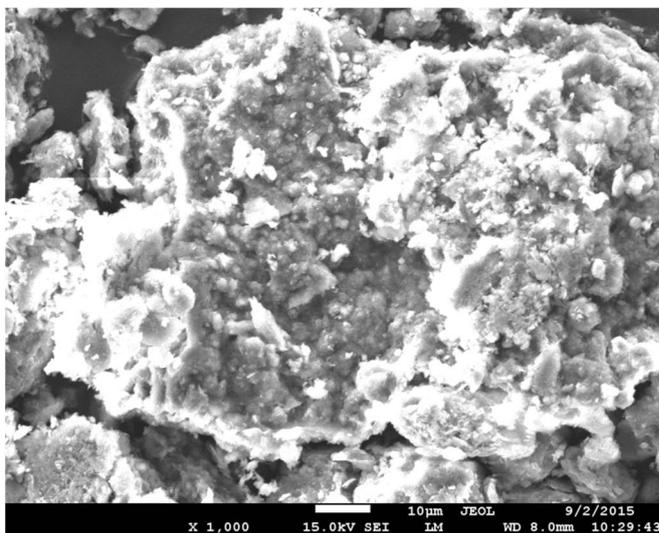
Пустотное пространство представлено крупными порами.

Образцы режима сжатия 1000 МПа. По данным микронзондового и рентгенофлюоресцентного анализов в составе глинистой фракции каолинитовой глины в заметном количестве присутствует титанистое вещество (рисунок 40а). Благодаря вещественному контрасту оно отражается более светлой окраской. Этот же эффект может быть получен при использовании изображения в обратно-рассеянных электронах.

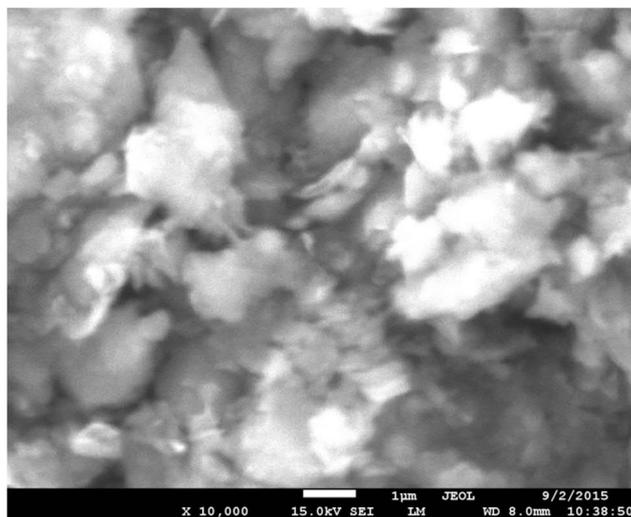
После сжатия образуются уплощенные фрагменты глинистой фракции, которые при раздавливании распадаются на отдельные кусочки слоистого строения с многочисленными налетами, в т. ч. титанистого вещества.

Частицы каолинита размером менее одной десятой микрометра встречаются довольно редко.

Наблюдается залечивание пустот более мелкими агрегатами, в целом объем пор уменьшается, а форма пор приближается к кругу.



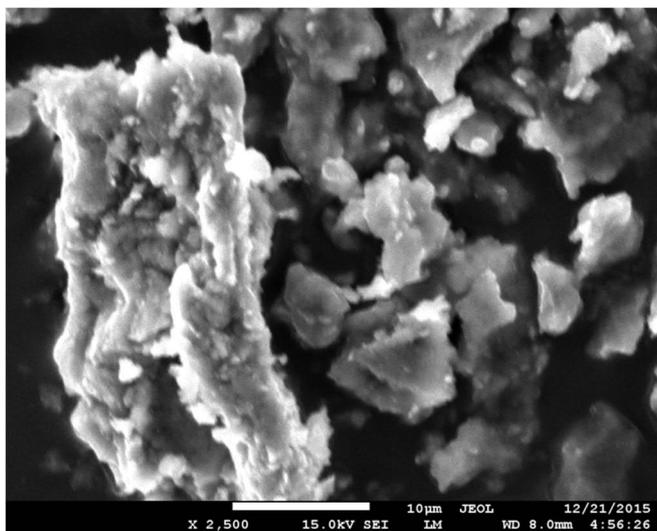
а



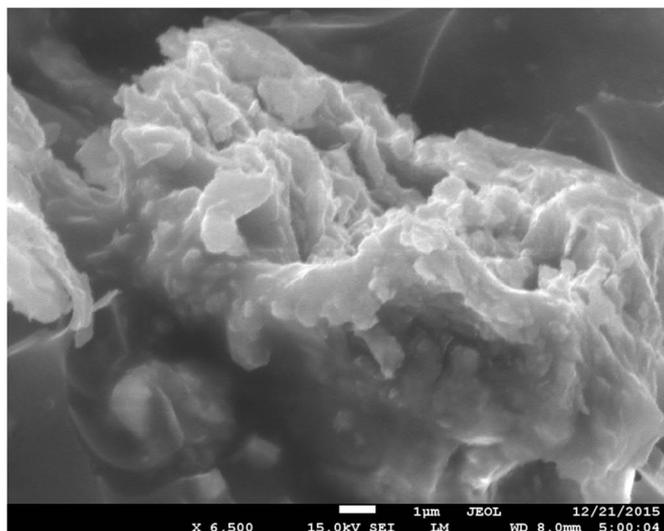
б

Рисунок 40 – Каолин исходный $P = 1000$ МПа

Образцы режима сжатия $P = 1500$ МПа. В образцах выявлены разные по размеру и форме агрегаты (рисунок 41). На электронных снимках каолина просматриваются достаточно крупные поры различной формы.



а



б

Рисунок 41 – Каолин исходный $P = 1500$ МПа

Таким образом, при обработке каолиновой глины давлением уменьшается ее (глины) пористость, поры крупные и короткие. При давлении формируются техногенные трещины, форма агрегатов изометрическая.

3.3. Моделирование морфологии пор

Для подтверждения гипотезы влияния морфологии пор на Суд разработана математическая модель, по которой проведен расчет длины пор (соотношения диаметров к длине пор) с учетом их размера.

При разработке модели использовались следующие экспериментальные данные: средний диаметр пор d (нм), относительный объем пор V (см³/г) и площадь удельной поверхности пор S (м²/г). Допустим, что пора представляет собой прямоугольную призму с основанием в виде квадрата стороной d , длиной b , тогда объем поры можно представить выражением:

$$V = d^2 \times b, \text{ отсюда } b = V / d^2 \quad (12)$$

Площадь поверхности поры можно представить в виде:

$$S = 4d \times b, \text{ отсюда } b = S / 4d \quad (13)$$

Используя полученную модель (формула 13) проведены расчеты длины пор (b) для каждого образца каолина и бентонитовой глины, обработанных давлением. Результаты расчетов показали, что в бентонитовой глине при диапазоне давлений $P = 0\text{--}800$ МПа длина пор увеличивается с $b = 24,5$ см до $b = 26,95$ см. В каолине наблюдается иная закономерность: с увеличением давления длина пор уменьшается с $b = 8,5$ см до $b = 6,6$ см.

Таким образом, выдвинутая гипотеза о том, что площадь удельной поверхности глин связана с морфологией пор, подтверждена модельными исследованиями.

Выводы по главе 3

1. При увеличении давления диаметр и объем пор уменьшаются, при этом средний диаметр мезопор в бентоните составляет около 4 нм, а в каолине 16 нм. В бентоните выявлены микропоры, а в каолине они не установлены.

2. В бентонитовой глине при активации ее давлением наблюдается увеличение длины и уменьшение диаметра внутриагрегатных пор за счет слабых структурных связей между минералами монтмориллонит и, как следствие, подвижности их между собой. Поэтому с возрастанием давления до 800 МПа фиксируется увеличение площади удельной поверхности мезо и микропор.

3. В каолиновой глине наблюдается противоположная закономерность: с увеличением давления уменьшается длина и увеличивается диаметр внутриагрегатных пор за счет достаточно жестких структурных связей между минералами и микроагрегатами каолина. Поэтому с возрастанием давления до 800 МПа наблюдается уменьшение площади удельной поверхности мезопор.

Глава 4.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ АДсорбЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ ГЛИН, ПОДВЕРЖЕННЫХ ДАВЛЕНИЮ

4.1. Влияние давления на адсорбционную активность каолина по метиленовому голубому

Изменение сорбционной способности каолина по отношению к МГ в зависимости от прилагаемого давления на образцы представлено на рисунке 42.

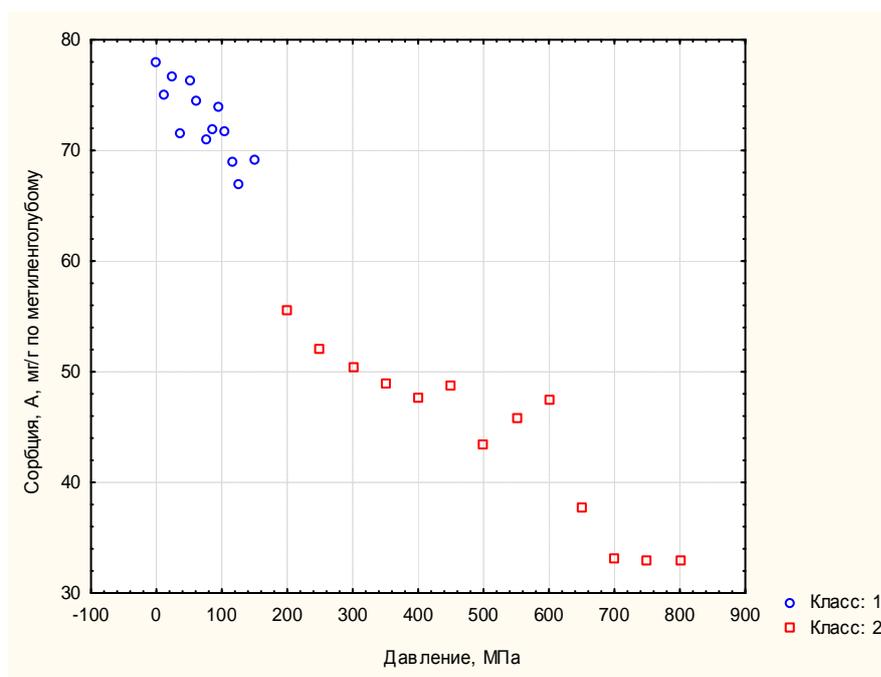


Рисунок 42 – Поле корреляции адсорбции от давления

Из рисунка видно, что с повышением давления показатель адсорбции по отношению к красителю метиленовому голубому каолинита уменьшается с 78 мг/г до 32 мг/г. В данном процессе выделяют два диапазона давлений: до 200 МПа и свыше 200 МПа. Давление 150–200 МПа является критическим. Данное утверждение согласуется с ранее проведенными исследованиями [84]. Рассчитанные

коэффициенты корреляции (r_p) между Р и А для каждого класса (таблица 19) позволяют оценить степень воздействия давления на сорбцию.

Таблица 19 – Коэффициенты корреляции

Показатель адсорбции, А, мг/г	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 бездефектного кристаллита), Мк, Å	pH	Площадь удельной поверхности частиц, Суд, mm^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:

$$\text{Класс 1: } Амг = 76,0238 - 0,0499 \times Р;$$

$$\text{Класс 2: } Амг = 78,5635 - 0,0122 \times Р.$$

Полученные модели позволяют прогнозировать адсорбцию каолина от степени их литификации. С физической точки зрения давление не может изменить сорбцию, меняется состав [79] и структура [82, 84] глины, что приводит к изменению ее сорбционной активности. Изменение же состава и структуры может оказать влияние на сорбционную активность глин. Поэтому ниже рассмотрим влияние дефектности пакета минерала каолинит на сорбционную активность каолина.

4.2. Влияние дефектности пакета каолинита на адсорбцию каолина

В работе Середина В.В. [82] показано, что в пакете Al_2O_3 можно применять критерий «С-содержание» как показатель, характеризующий изменение дефект-

ности пакета минерала. На рисунке 43 приведены экспериментальные исследования влияния «С-содержания» на изменение сорбционной характеристики каолина. По рисунку можно наблюдать, что с ростом выноса оксидов алюминия снижается сорбционная активность каолина.

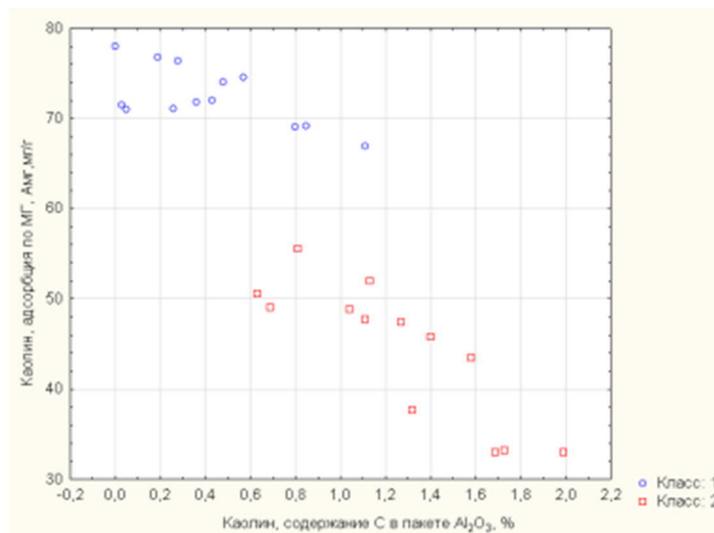


Рисунок 43 – Изменение показателя адсорбции каолина в зависимости от дефектности пакета («С-содержание» в пакете Al_2O_3)

Разработаны следующие математические модели, которые позволяют прогнозировать величину адсорбции каолина в зависимости от содержания в пакете оксидов алюминия.

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

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

4.3. Влияние дефектности минералов на сорбционную активность каолина

Изменение сорбционной характеристики каолина по отношению к красителю метиленовому голубому в зависимости от дефектности минералов показана на рисунке 44.

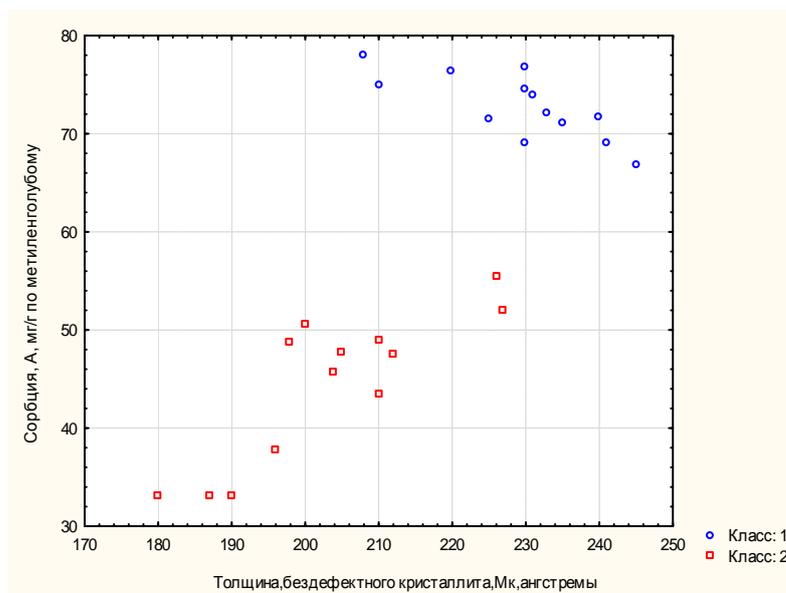


Рисунок 44 – Изменение показателя адсорбции каолина в зависимости от дефектности кристаллита (Мк – толщина бездефектного кристаллита)

На рисунке видно, что в 1 классе (давление до 150 МПа) с увеличением толщины бездефектного кристаллита (Мк) сорбционная активность глин уменьшается с 78 мг/г до 68 мг/г. Во 2 классе (давление свыше 150 МПа) имеется обратная зависимость: сорбционная активность повышается с 32 мг/г до 56 мг/г. Эти данные согласуются с корреляционным анализом (таблица 19). Наличие статистических связей позволило рассчитать уравнения регрессии:

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

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

4.4. Изменение сорбционной активности каолина в зависимости от рН

Изменение сорбционной активности каолина по отношению к метиленовому голубому в зависимости от рН раствора, слагающего диффузный слой частицы, представлено на рисунке 49. При давлениях до 150 МПа с увеличением рН сорбционная активность глин возрастает с 68 мг/г до 79 мг/г, при давлениях свы-

ше 150 МПа – с 32 мг/г до 56 мг/г. Получены математические модели для прогноза адсорбции по величине водородного показателя порового раствора каолина:

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

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

Корреляционный анализ согласуется с полученными данными (таблица 19).

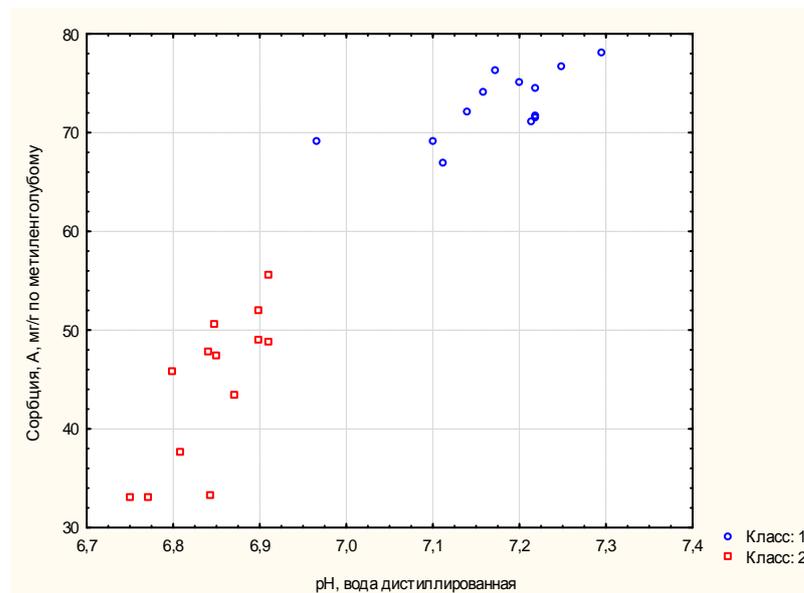


Рисунок 45 – Изменение показателя адсорбции каолина в зависимости от pH

4.5. Изменение сорбционной активности каолина в зависимости от площади удельной поверхности частиц

Изменение сорбционной активности каолина по отношению к метиленовому голубому в зависимости от площади удельной поверхности частиц показано на рисунке 50. При воздействии давлений до 150 МПа с увеличением Суд сорбционная активность глин возрастает с 68 мг/г до 79 мг/г, при давлениях свыше 150 МПа – с 32 мг/г до 56 мг/г. Проведенный корреляционный анализ данных согласуется с этим (таблица 19).

Рассчитаны уравнения регрессии:

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

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

Экспериментально установлено, что все рассмотренные выше показатели влияют на сорбционную активность каолина разнонаправленно.

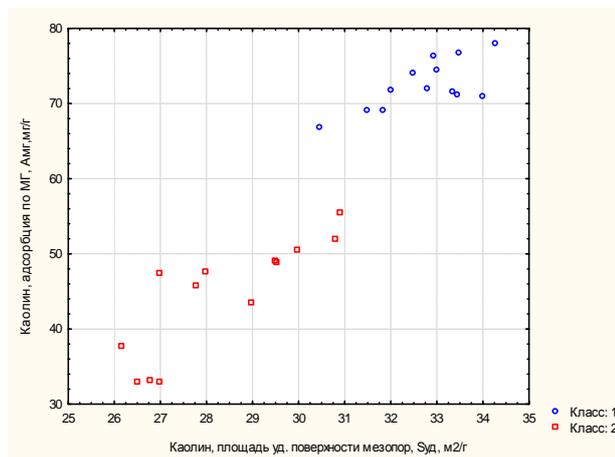


Рисунок 46 – Изменение показателя адсорбции каолина в зависимости от площади удельной поверхности мезопор (S_{уд})

Для подтверждения достоверности полученных результатов и сделанных выводов дополнительно было проведено исследование по совместному влиянию изучаемых показателей (S_{уд}, M_к, C, pH) на сорбционную активность каолина.

4.6. Совместное влияние состава и структуры на формирование сорбционных свойств каолина

Для решения задачи рассчитывали уравнение множественной регрессии. Показатель сорбции A – зависимая переменная, а показатели S_{уд}, M_к, C, pH – независимые переменные. Общий вид уравнения следующий:

$$A = b + k_1 \times S_{\text{уд}} + k_2 \times M_{\text{к}} + k_3 \times C + k_4 \times \text{pH}, \quad (14)$$

где b – свободный член;

k₁ – k₄ – коэффициенты.

Так как по результатам исследований [81] давление 150–200 МПа является граничным, то оценку степени влияния состава и структуры на показатель адсорбции проводили для каждого класса.

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

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

$$A_{мг} = 16,4486 \times pH + 1,5331 \times S_{уд} - 0,0744 \times M_k + 3,2399 \times C - 80,1631 \quad (15)$$

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

$$A_{мг} = -16,4281 \times pH + 1,3216 \times S_{уд} + 0,2876 \times M_k - 8,0839 \times C + 71,38 \quad (16)$$

С помощью рассчитанных математических моделей можно прогнозировать адсорбционную активность каолина, обработанного давлением, и оценить степень влияния признаков на $A_{мг}$.

Анализ уравнений регрессии показывает, что во всем диапазоне давлений наибольшее влияние на адсорбцию каолина оказывает pH порового раствора и площадь удельной поверхности пор ($S_{уд}$).

Влияние pH . Водородный показатель формирует энергетическую активность ионов диффузного слоя (ДС). Изменение ДС можно объяснить следующим: при сжатии из октаэдрических листов каолинита в диффузный слой коллоида выносятся ионы алюминия. Эти ионы 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 по-

верхности коллоида и, как следствие, к снижению адсорбции каолина по метиле-новому голубому.

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

Влияние дефектности структуры на уровне минерала (M_k). 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

1. Закономерности развития дефектности структуры каолина заключаются в том, что при воздействии на глину высоким давлением дефектность структуры на уровне пакета и минерала меняется разнонаправленно. На уровне пакета – с усилением 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 150 МПа упорядочивается структура кристаллита за счет формирования дополнительных водородных связей между пакетами. При давлениях 150–800 МПа, наоборот, дефектность кристаллита возрастает за счет разрушения структурных связей между пакетами и, как следствие, возникают скольжение и вращение структурных пакетов относительно друг друга.

2. Закономерности изменения водородного показателя суспензий каолина состоят в том, что при обработке глины усилением давления до $P = 800$ МПа численное значение рН уменьшается. Это обусловлено выносом ионов Al^{3+} из октаэдрических листов каолинита в диффузный слой частицы; диссоциацией молекул воды на ионы водорода и гидроксильные группы; образованием гидроксидов алюминия путем взаимодействия ионов Al^{3+} с гидроксильными группами и, как следствие, образованием свободных ионов водорода, которые и формируют кислотность суспензии. При дополнительной обработке глин раствором KCl ионы K^+ , как и ионы Al^{3+} , выполняя роль «активных» центров, дополнительно изымают в диффузном слое ионы кислорода и гидроксильных групп и оставляют в нем свободными ионы водорода, которые и создают кислотность суспензии.

3. Закономерности формирования адсорбционной активности каолина по метиленовому голубому заключаются в том, что при воздействии на каолин давлением наибольшее влияние на формирование адсорбционных свойств каолина по метиленовому голубому оказывают рН раствора и площадь удельной поверхности пор.

Таким образом, при техногенном воздействии на глину изменяется ее энергетический потенциал, физико-химические свойства и, как следствие, инженерно-геологические условия территории строительства и эксплуатации инженерных сооружений.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Алванян К.А., Андрианов А.В., Селезнева Ю.Н. Закономерности изменения гранулометрического состава бентонитовой глины Зыряновского месторождения, активированной давлением // Вестник Пермского университета. Геология. – 2020. – Т. 19. – № 4. – С. 380-387.

2. 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.

3. Боева Н.М. Зависимость энтальпии дегидротации от обменных катионов монтмориллонита в бентоните острова Сахалин / Н.М. Боева, Ю.И. Бочарникова, В.М. Новиков // Вестник ВГУ. Серия: Геология. – 2015. – № 4 – С. 84-90.

4. Боева Н.М. Синхронный термический анализ и его возможности в изучении гипергенных минералов / Н.М. Боева, Н.С. Бортников, В.М. Новиков, А.Д. Слукин // Приоритетные и инновационные направления литологических исследований. – Екатеринбург, 2012. – С. 18-19.

5. Бочарникова Ю.И. Модификация монтмориллонита методом кислотной активации / Ю.И. Бочарникова, П.Е. Белоусов, Н.М. Боева // Глины-2015: Материалы 3-го Рос. совещ. по глинам и глинистым минералам. – М.: ИГЕМ РАН, 2015. – С. 79-83.

6. Бойко В.Ф. Зависимость гранулометрических характеристик дисперсного брусита от срока хранения / В.Ф. Бойко, А.Д. Верхотурова, Т.Б. Ершова, Н.М. Власова // Огнеупоры и техническая керамика. – 2009. – № 6. – С. 47-49.

7. Булыгина Л.Г. Иерархический подход при изучении структуры глинистых грунтов / Л.Г. Булыгина, В.Н. Соколов, В.А. Королев [и др.] // Глины-2015: Материалы 3-го Рос. совещ. по глинам и глинистым минералам. – М.: ИГЕМ РАН, 2015. – С. 83-84.

8. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2-х кн. Кн. 2. Физико-химические методы анализа / В.П. Васильев. – М.: Дрофа, 2004. – 384 с.

9. Везенцев А.И. Физико-химические характеристики природной и модифицированной глины месторождения поляна Белгородской области / А.И. Везенцев, С.В. Королькова, Н.А. Воловичева // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. – Т. 8. – Вып. 5. – С. 790-795.

10. Влияние термического модифицирования на адсорбционные свойства природных силикатов / Л.И. Бельчинская [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2006. – Т. 6. – Вып. 1. – С. 80-81.

11. Влияние термической обработки глин на их адсорбцию по красителю метиленовый голубой / А.В. Анюхина, В.В. Середин, А.В. Андрианов, Т.Ю. Хлуденева // Недропользование. – 2021. – Т. 21. – № 2. – С. 52-57.

12. Галкин В.И. Вероятностно-статистическая оценка нефтегазоносности локальных структур / В.И. Галкин, А.В. Растегаев, С.В. Галкин; Рос. акад. наук. Урал. отд-ние – Екатеринбург, 2001. – 299 с.

13. Голубова Н.В. Реликтовые глины в аргиллитах башкирского яруса среднего карбона Восточного Донбасса / Н.В. Голубова, Е.В. Талиа // Концептуальные проблемы литологических исследований в России: материалы 6-го Всерос. литологического совещ. – Казань, 2011. – Т. 1. – С. 224-227.

14. Горбунов Н.И. Рентгенограммы, термограммы и кривые обезвоживания минералов, встречающихся в почвах и глинах / Н.И. Горбунов, И.Г. Цюрюпа, Е.А. Шуригина. – М.: Изд-во Акад. наук СССР, 1952. – 188 с.

15. Гойло Э.А. Кристаллохимия трансформации слоистых силикатов: диссертация на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук / Э.А. Гойло; Санкт-Петербургский государственный университет. – Санкт-Петербург, 1997. – 70 с.

16. Гойло Э.А. Экспериментальное исследование влияния давления и температуры на кристаллические структуры каолинита, иллита и монтмориллонита / Э.А. Гойло, Н.В. Котов, В.А. Франк-Каменецкий // Физические методы исследования осадочных пород. – М.: Наука, 1966. – С. 123-129.

17. Грибанов Е.Н. Особенности строения, морфологии и кислотно-основных свойств поверхности алюмосиликата Хотынецкого месторождения /

Е.Н. Грибанов, Э.Р. Оскотская, А.П. Кузьменко // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2018. – Т. 20. – № 1. – С. 42-49.

18. Григорьев М.В. Влияние механической обработки на структуру и свойства порошка нестехиометрического карбида титана / М.В. Григорьев, Л.М. Молчунова, С.П. Буякова, С.Н. Кульков // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2013. – Т. 56. – № 7/2. – С. 206-210.

19. Долгов С.И. О связанной и капиллярной воде в почве / С.И. Долгов // Почвоведение. – 1943. – № 9-10. – С. 24-28.

20. Дриц В.А. Глинистые минералы: слюды, хлориты / В.А. Дриц, А.Г. Коссовская. – М.: Наука, 1991. – 176 с.

21. Дриц В.А. Глинистые минералы: смектиты, смешанослойные образования / В.А. Дриц, А.Г. Коссовская. – М.: Наука. 1990. – 214 с.

22. Дриц В.А. Слоистые силикаты в земной коре / В.А. Дриц, А.Г. Коссовская // Литология и полезные ископаемые. – 1984. – № 6. – С. 3-23.

23. Дриц В.А. Слоистые силикаты в земной коре / В.А. Дриц, А.Г. Коссовская // Литология и полезные ископаемые. – 1985. – № 1. – С. 3-16.

24. Дятлова Е.М. ИК-спектроскопическое исследование каолинового сырья белорусских месторождений / Е.М. Дятлова, Н.М. Бобкова, О.А. Сергиевич // Проблемы недропользования. – 2019. – № 2. – С. 143-149.

25. Ерощев-Шак В.А. Размерность и форма минералов семейства каолинита разного генезиса и возраста / В.А. Ерощев-Шак, Б.А. Богатырев // Концептуальные проблемы литологических исследований в России. – Казань, 2011. – Т. 1. – С. 293-297.

26. Закусин С.В. Механизмы адсорбции катиона Cs на природных и кислотно-модифицированных бентонитах / С.В. Закусин, В.В. Крупская, О.В. Доржиева [и др.] // Глины-2015: Материалы 3-го Рос. совещ. по глинам и глинистым минералам. – М.: ИГЕМ РАН, 2015. – С. 90-91.

27. Звягина Б.Б. Кристаллохимические особенности и диагностические характеристики диоктаэдрических слюд 1М (иллиты, алюмоноселадониты, глаукоциты, селадониты) по данным рентгеновской дифракции и ИК-спектроскопии /

Б.Б. Звягина // Материалы 4-й Рос. школы по глинистым минералам. – М.: ИГЕМ РАН, 2015. – С. 11-18.

28. Злочевская Р.И. О природе изменения свойств связанной воды в глинах под действием повышающих температур и давлений / Р.И. Злочевская, В.А. Королев, З.А. Кривошеева, Е.М. Сергеев // Вестник Моск. ун-та. Серия: Геология. – 1977. – № 3. – С. 80-96.

29. Злочевская Р.И. Связанная вода в глинистых грунтах / Р.И. Злочевская. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1969. – 176 с.

30. Зухус И.Д. Литогенетические преобразования глин в зонах аномально высоких пластовых давлений / И.Д. Зухус, В.В. Бахтин. – М.: Наука, 1979. – 139 с.

31. Иванова В.П. Термический анализ минералов и горных пород / В.П. Иванова, Б.К. Касатов, Т.Н. Красавина, Е.Л. Розина – Л.: Недра, 1974. – 398 с.

32. К вопросу о сорбционной очистке воды монтмориллонит содержащей глиной / О.Н. Каныгина [и др.] // Вестник ОГУ. – 2014. – № 9 (170). – С. 160-163.

33. Кара-Сал Б.К. Повышение адсорбционных свойств глинистых пород Тувы в зависимости от методов активации / Б.К. Кара-Сал, Т.В. Сапелкина // Актуальные проблемы современной науки. – 2012. – № 5. – С. 158-162.

34. Карпова Г.В. Глинистые минералы и их эволюция в терригенных отложениях / Г.В. Карпова. – М.: Недра, 1972. – 175 с.

35. Клубова Т.Т. Минералогическое и экспериментальное изучение устойчивости глинистых минералов в различных типах осадочных пород / Т.Т. Клубова // Физические и химические процессы и фации. – М.: Наука, 1968. – С. 51-56.

36. Кокшина Л.В. Бентониты в карбоне Боровской зоны (юго-запад Западной Сибири) / Л.В. Кокшина, Г.А. Мизенис // Приоритетные и инновационные направления литологических исследований. – Екатеринбург, 2012. – С. 69-71.

37. Комаров В.С. Адсорбционно-структурные, физико-химические и каталитические свойства глин Белоруссии / В.С. Комаров – Минск: Наука и техника, 1970. – 320 с.

38. Копелиович А.В. Эпигенез древних толщ юго-запада Русской платформы / А.В. Копелиович. – М.: Наука, 1965. – 312 с.

39. Кормош Е.В. Разработка эффективных сорбционно-активных материалов для очистки сточных вод от нефтепродуктов / Е.В. Кормош, Т.М. Алябьева // Успехи современного естествознания. – 2016. – № 5. – С. 20-24.

40. Королёв В.А. Моделирование гранулометрического состава лунных грунтов / В.А. Королёв // Инженерная геология. – 2016. – № 5. – С. 40-50.

41. Коссовская А.Г. Генетические типы корренситов и корренситоподобных минералов / А.Г. Коссовская, В.А. Дриц // Литология и полезные ископаемые. – 1985. – № 5. – С. 16-38.

42. Коссовская А.Г. Глинистые минералы – индикаторы глубинного изменения терригенных пород / А.Г. Коссовская, В.Д. Шутов, В.А. Дриц // Геохимия, петрография и минералогия осадочных образований / Под ред. акад. Д.И. Щербакова. – М.: Изд-во АН СССР, 1963. – С. 120-131.

43. Котельников Д.Д. Глинистые минералы осадочных пород / Д.Д. Котельников, А.И. Конюхов. – М.: Недра, 1986. – 247 с.

44. Котельников Д.Д. О связи морфологических особенностей глинистых минералов с условиями их образования в осадочных породах / Д.Д. Котельников // Доклады АН СССР. – 1962. – Т. 146. – № 4. – С. 905-908.

45. Котельников Д.Д. Структурные преобразования и морфологические особенности глинистых минералов в седименто- и литогенезе / Д.Д. Котельников, Н.А. Солодкова // Бюл. МОИП. Отделение: Геология. – 1995. – Т. 70. – Вып. 3. – С. 72-85.

46. Кривошеева З.А. О природе изменения состава и свойств глинистых пород в процессе литогенеза / З.А. Кривошеева, Р.И. Злочевская, В.А. Королев, Е.М. Сергеев // Вестник Моск. ун-та. Серия: Геология. – 1977. – № 4. – С. 60-73.

47. Крупская В.В. Преобразование структуры и адсорбционных свойств монтмориллонита при термохимическом воздействии / В.В. Крупская, С.В. Закусин, Е.А. Тюпина [и др.] // Глины-2015: Материалы 3-го Рос. совещ. по глинам и глинистым минералам. – М.: ИГЕМ РАН, 2015. – С. 46-48.

48. Кузнецов Р.А. Изменение строения гидротермальных глинистых грунтов при деформировании / Р.А. Кузнецов, Л.Г. Булыгина, М.С. Чернов // Глины-2015: Материалы 3-го Рос. совещ. по глинам и глинистым минералам. – М.: ИГЕМ РАН, 2015. – С. 96-97.

49. Кузнецова Т.А. Микрзонды для определения силы адгезии и удельной поверхностной энергии методом атомно-силовой микроскопии / Т.А. Кузнецова, Н.В. Чижик, Т.И. Ширяева // Приборы и методы измерений. – 2013. – № 1(6). – С. 41-45.

50. Куприна Г.А. Особенности термической дегидратации монтмориллоновой и каолинитовой глин и состояния в них связанной воды / Г.А. Куприна // Вопросы инженерной геологии и грунтоведения. Вып. 3. – М.: Изд-во МГУ, 1973. – С. 56-67.

51. Куртукова Л.В. Исследования по удалению из воды солей жесткости с применением сорбентов на основе минеральных волокон и бентонитовых глин / Л.В. Куртукова, В.А. Сомин, Л.Ф. Комарова // Успехи современного естествознания. – 2011. – № 12. – С. 29-31.

52. Лебедев А.Ф. Почвенные и грунтовые воды / А.Ф. Лебедев. – Москва; Ленинград: Изд-во Сельхозгиз, 1930. – 278 с.

53. Логвиненко Н.В. Образование и изменение осадочных пород на континенте и в океане / Н.В. Логвиненко, Л.В. Орлова. – Л.: Недра, 1987. – 237 с.

54. Лучицкий И.В. Эксперименты по деформации горных пород в обстановке высоких давлений и температур / И.В. Лучицкий, В.И. Громин, Г.Д. Ушаков. – Новосибирск: Наука, 1967. – 76 с.

55. Марьяндышев П.А. Термогравиметрическое и кинетическое исследование торфа и гидролизного лигнина / П.А. Марьяндышев, А.А. Чернов, В.К. Любов // Международный журнал экспериментального образования. – 2014. – № 12. – С. 20-27.

56. Маслова М.Д. Термохимические характеристики глинистых минералов и слюд / М.Д. Маслова, С.Л. Белопухов, Е.С. Тимохина, Т.В. Шнее // Вестник Казанского технологического ун-та. – 2014. – Т. 17. - № 21 – С. 121-127.

57. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии / В.Л. Миронов; РАН Институт физики микроструктур. – Нижний Новгород, 2004. – 114 с.

58. Морис П., Поверхность и межфазные границы в окружающей среде. От наноуровня к глобальному масштабу / П. Морис. – М.: БИНОМ, 2013. – 540 с.

59. Мосталыгина Л.В. Кислотная активация бентонитовой глины / Л.В. Мосталыгина, Е.А. Чернова, О.И. Бухтояров // Вестник ЮУрГУ. – 2012. – № 24. – С. 57-61.

60. Нагорнов Ю.С. Способы исследования поверхности методами атомно-силовой и электронной микроскопии / Ю.С. Нагорнов, И.С. Ясников, М.Н. Тюрков; Тольяттинский государственный университет. – Тольятти, 2012. – 58 с.

61. Ничипоренко С.П. Физико-химическая механика дисперсных минералов / С.П. Ничипоренко, Н.Н. Круглицкий, А.А. Панасевич, В.В. Хилько. – Киев: Наукова думка, 1974. – 243 с.

62. Осипов В.И. Глины и их свойства / В.И. Осипов, В.Н. Соколов. – М.: ГЕОС, 2013. – 576 с.

63. Осипов В.И. Микроструктура глинистых пород / В.И. Осипов, В.Н. Соколов, Н.А. Румянцева. – М.: Недра, 1989. – 211 с.

64. Осипов В.И. Нанопленки адсорбированной воды в глинах, механизм их образования и свойства / В.И. Осипов // Геоэкология. – 2011. – № 4. – С. 291-305.

65. Осовецкий Б.М. Дробная гранулометрия аллювия / Б.М. Осовецкий. – Пермь: Изд-во Перм. ун-та, 1993. – 343 с.

66. Пермяков Е.Н. Влияние структурных и кристаллохимических особенностей монтмориллонита на технологические свойства бентонитовых и полиминеральных глин / Е.Н. Пермяков. – Казань, 2005. – 126 с.

67. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры минералов / И.И. Плюснина. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1976. – 175 с.

68. Покидько Б.В. Исследование реологических свойств глинистых дисперсий / Б.В. Покидько // Материалы 4-й Российской школы по глинистым минералам. – М.: ИГЕМ РАН, 2015. – С. 45-49.

69. Пушкарева Г.И. Влияние температурной обработки брусита на его сорбционные свойства / Г.И. Пушкарева // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2000. – № 6. – С. 90-93.

70. Райтбурд Ц.М. К вопросу о распределении глинистых минералов по фракциям в осадочных породах / Ц.М. Райтбурд, А.М. Царева // Литология и полезные ископаемые. – 1965. – № 2. – С. 172-174.

71. Райтбурд Ц.М. Кристаллохимия поверхности глинистых минералов и микроструктура глин / Ц.М. Райтбурд, М.В. Слонимская // Физические и химические процессы и фации. – М.: Наука, 1968. – С. 42-50.

72. Райтбурд Ц.М. О природе энергетической неоднородности адсорбированной воды глин / Ц.М. Райтбурд, Л.И. Кульчитский, М.В. Слонимская, А.Л. Салынь // Криогенные процессы в горных породах. – М.: Наука, 1965. – С. 55-64.

73. Рентгенографический количественный фазовый анализ (РКФА) глинистых минералов (каолинита, гидрослюд, монтмориллонита): Методические рекомендации № 139. – М.: ВИМС, 1999. – 21 с.

74. Роде А.А. Основы учения о почвенной влаге / А.А. Роде. – Л.: Гидрометеорологическое изд-во, 1965. – 664 с.

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

76. Савко А.Д. Эволюция минерального состава глин в зависимости от условий их седиментации и диагенеза (на примере кайнозойских отложений Воронежской антеклизы) / А.Д. Савко, В.А. Свиридов // Эволюция осадочных процессов в истории Земли: Материалы VIII Всероссийского литологического совещания. – 2015. – С. 293-296.

77. Сергеев Е.М. Избранные главы общего грунтоведения. – М.: МГУ, 1946. – 102 с.

78. Сергеев Е.М. К вопросу уплотнения пылеватого грунта большими нагрузками / Е.М. Сергеев // Вестник Моск. ун-та. – 1946. – № 1. – С. 91-93.

79. Середин В.В. Влияние давления и гранулометрического состава на энергетическую активность глин / В.В. Середин, А.В. Растегаев, В.И. Галкин, Т.Ю. Паршина // Инженерная геология. – 2017. – № 4. – С. 62-71.

80. Середин В.В. Влияние давления на площадь активной поверхности частиц глинистых грунтов / В.В. Середин, А.В. Растегаев, Н.А. Медведева, Т.Ю. Паршина // Инженерная геология. – 2017. – № 3. – С. 18-27.

81. Середин В.В. Закономерности изменения сил адгезии на поверхности частиц каолиновой глины, подверженной сжатию / В.В. Середин, М.В. Федоров, И.В. Лунегов, Н.А. Медведева. // Инженерная геология. – 2018. – № 3. – С. 8-18.

82. 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.

83. 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.

84. Середин В.В. Влияние давления на структуру каолинита в огнеупорных глинах Нижне-Увельского месторождения по данным ИК-спектроскопии / Ситева О.С., Медведева Н.А., Середин В.В., Иванов Д.В., Алванян К.А. // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2020. – Т. 331. – № 6. – С. 208-217.

85. 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.

86. Середин В.В., Ситева О.С., Алванян К.А., Андрианов А.В. Сорбция каолина, обработанного давлением, по отношению к красителю метиленовому голу-

бому // Вестник Пермского университета. Геология. – 2020. – Т. 19. – № 3. – С. 264-274.

87. 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.

88. Соколова Т.А. Сорбционные свойства почв. Адсорбция. Катионный обмен: учебное пособие по некоторым главам химии почв / Т.А. Соколова, С.Я. Трофимов. – Тула: Гриф и К, 2009. – 172 с.

89. Соколова Т.Н. Аутигенное силикатное минералообразование разных стадий осолонения (на примере пермских бассейнов юго-востока Русской платформы) / Т.Н. Соколова. – М.: Наука, 1982. – 164 с. (Труды. ГИН АН СССР; Вып. 361).

90. Соколова Т.Н. Структурноминералогическая характеристика и условия формирования лейкофиллита из соленосных отложений купола Индер / Т.Н. Соколова, В.А. Дриц, А.Л. Соколова, К.А. Степанова // Литология и полезные ископаемые. – 1976. – № 6. – С. 80-95.

91. Структурообразование в дисперсиях слоистых силикатов / С.П. Ничипоренко, А.А. Панасевич, В.В. Минченко [и др.]; под общ. ред. С.П. Ничипоренко. – Киев: Наукова думка, 1978. – 202 с.

92. Стукалова И.Е. Калиевый тобелит – индикатор условий постседиментационного преобразования угленосных осадочных комплексов / И.Е. Стукалова, В.В. Петрова, Б.А. Сахаров, Е.В. Покровская // Проблемы геологии, геохимии и рудогенеза осадочного процесса: Матер. к 1-му Всерос. литологич. совещ. – М.: ГЕОС, 2000. – Т. 2. – С. 269-271.

93. Тарасевич Ю.И. Адсорбция на глинистых минералах / Ю.И. Тарасевич, Ф.Д. Овчаренко. – Киев: Наукова думка, 1975. – 351 с.

94. Тарасевич Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов / Ю.И. Тарасевич. – Киев: Наукова думка, 1988. – 248 с.

95. Тимофеев П.П. Фации и изменения глинистых минералов в торфяниках Рионского межгорного прогиба / П.П. Тимофеев, Л.И. Боголюбова // Литология и полезные ископаемые. – 1972. – № 3. – С. 48-75.

96. Торопова Н.А. Практикум по химии кремния и физической химии силикатов / Н.А. Торопова. – Львов: Изд-во Львов.ун-та, 1965. – 292 с.

97. Трофимов В.Т. Грунтоведение / В.Т. Трофимов, В.А. Королев, В.А. Вознесенский, Г.А. Голодковская, Ю.К. Васильчук, Р.С. Зиангиров. – 6-е изд., перераб. и доп. – М.: Изд-во МГУ, 2005. – 1024 с.

98. Трубача-Богинска А.А. Выделение субмикронной глинистой фракции из суспензии иллитовой глины, стабилизированной триполифосфатом натрия / А.А. Трубача-Богинска, А.Я. Ацтиньш, Я.Я. Швиркстс // Глины-2015: Материалы 3-го Рос. совещ. по глинам и глинистым минералам. – М.: ИГЕМ РАН, 2015. – С. 85-86.

99. Тучкова А.И. Влияние температуры активации бентонита на его сорбционную способность к извлечению Cs-137 из вакуумных масел / А.И. Тучкова, Е.А. Тюпина // Успехи в химии и химической технологии: сборник науч. трудов – 2010. – Т. XXIV, 7(112). – С. 12-15.

100. Тучкова А.И. Влияние щелочной активации глинистых минералов на их сорбционную способность к извлечению Cs-137 из отработавшего масла / А.И. Тучкова, Е.А. Тюпина, М.Г. Рахимов // Успехи в химии и химической технологии: сборник научн. трудов. – 2012. – Т. XXVI. – № 6(135). – С. 92-95.

101. Формирование энергетических свойств поверхности глинистых частиц, модифицированных высоким давлением / Федоров М.В., Середин В.В., Лунегов И.В. // Вестник Пермского университета. Геология. – 2021. – Т. 20. – № 1. – С. 33-48.

102. Франк-Каменецкий В.А. Изменение структуры глинистых минералов в различных термодинамических условиях / В.А. Франк-Каменецкий, Н.В. Котов, ЭА. Гойло // Рентгенография минерального сырья. – М.: Недра, 1970. – № 7. – С. 166-174.

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

104. Чернов М.С. Наночастицы в гидротермальных глинах: состав, строение и свойства / М.С. Чернов, В.Н. Соколов, В.В. Крупская, А.Р. Алёшин // Глины-2015: Материалы 3-го Рос. совещ. по глинам и глинистым минералам. – М.: ИГЕМ РАН, 2015. – С. 51-52.

105. Чечетко Е.С. Сорбция катионов меди глиной Дашковского месторождения / Е.С. Чечетко // Глины-2015: Материалы 3-го Рос. совещ. по глинам и глинистым минералам. – М.: ИГЕМ РАН, 2015. – С. 67-69.

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

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

108. Шутов В.Д. Генетическая интерпретация полиморфизма минералов каолиновой группы в осадочных породах / В.Д. Шутов, В.А. Александрова, С.А. Лосиевская // Физические методы исследования минералов осадочных пород. – М.: Наука, 1966. – С. 109-122.

109. Шутов В.Д. Динамика преобразований монтмориллонита в гидрослюду при региональном эпигенезе / В.Д. Шутов, В.А. Дриц, Б.А. Сахаров // Эпигенез и его минеральные индикаторы. – М.: Наука, 1971. – С. 54-61.

110. Шушков Д.А. Сорбция радиоактивных элементов цеолитсодержащими глинистыми породами Республики Коми / Д.А. Шушков, И.И. Шуктомова, О.Б. Котова // Глины-2015: Материалы 3-го Рос. совещ. по глинам и глинистым минералам. – М.: ИГЕМ РАН, 2015. – С. 70-71.

111. Юдович Я.Э. Конвергентные слоистые силикаты – индикаторы литогенеза / Я.Э. Юдович, М.П. Кетрис // Концептуальные проблемы литологических исследований в России. – Казань, 2011. – Т. 2. – С. 515-519.

112. Япаскурт О.В. Литогенетические факторы формирования глубинной пористости отложений палеодельт (в низах разреза Тюменской скважины) / О.В. Япаскурт, В.И. Горбачев // Докл. АН СССР. – 1997. – Т. 353. – № 2. – С. 241-245.

113. Япаскурт О.В. Литология: учебник для вузов / О.В. Япаскурт. – М.: Академия, 2008. – 336 с.

114. Abayazeed S.D., El-Hinnawi E. Characterization of Egyptian smectitic clay deposits by methylene blue adsorption, *American Journal of Applied Sciences*, 2011, Vol. 8 (12), pp. 1282-1286.

115. Ata A., Rabinovich Y.I., Singh R.K. *J. Adhes. Sci. Technol*, 2002, 16, pp. 337-346.

116. Bhattacharyya K.G., Gupta S.S. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2008, 140, pp. 114-131.

117. Bouyoucos G. Classification and measurement of the different forms of water in the soil by means of the dilatometer method. Michigan State University. Agricultural Experiment Station, 1917, Bul. 36.

118. Biggs S., Cain R.G., Dagastine R.R., Page N.W. *J. Adhes. Sci. Technol*, 2002, 16, pp. 869-885.

119. Ehrenberg S.N., Aagaard P., Wilson M.J., Fraser A.R. and Duthie D.M.L. Depth-dependent transformation of kaolinite to dickite in sandstones of the Norwegian continental shelf, *Clay Minerals*, 1993, Vol. 28(3), pp. 325-352.

120. 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, Vol. 64(3), pp. 189-209.

121. Fritzsche J., Peuker U.A. Wetting and adhesive forces on rough surfaces – an experimental and theoretical study, *Procedia Engineering*, 2015, Vol. 102, pp. 45-53.

122. Galan E., Aparicio P., Gonzalez I., La Iglesia A. The effect of pressure on order/disorder in kaolinite under wet and dry conditions, *Clays and Clay Minerals*, 2006, Vol. 54(2), pp. 230-239.

123. Chiappone A., Marello S., Scavia C. Clay mineral characterization through the methylene blue test: comparison with other experimental techniques and applications of the method, *Canadian Geotechnical Journal*, 2004, Vol. 41(6), pp. 1168-1178.

124. Guo Yu., Xiong (Bill) Yu. Characterizing the surface charge of clay minerals with Atomic Force Microscope (AFM), *AIMS Materials Science*, 2017, Vol. 4(3), pp. 582-593.

125. Gürses et al. Determination of adsorptive properties of clay/water system: methylene blue sorption, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, Vol. 269(2), pp. 310-314.

126. Çolak A., Wormeester H., Zandvliet H.J.W., Poelsema B. Surface adhesion and its dependence on surface roughness and humidity measured with a flat tip, *Applied Surface Science*, 2012, Vol. 258(18), pp. 6938-6942.

127. Hills J.F., Pettifer G.S. The clay mineral content of various rock types compared with the methylene blue value, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology. Chemical Technology*, 1985, Vol. 35(4), pp. 168-180.

128. ISO 4287/1-1997. Geometrical product specifications (GSP) – surface texture: profile method – terms, definitions and surface texture parameters.

129. Jones R., Pollock H.M., Cleaver J. A.S., Hodges C.S. *Langmuir*, 2002, 8, pp. 8045-8055.

130. Jörg Fritzsche, Urs A. Peuker. Wetting and adhesive forces on rough surfaces – an experimental and theoretical study, *Procedia Engineering*, 2015, Vol. 102, pp. 45-53.

131. Klaassen A., Liu F., Van den Ende D., Mugele F., Siretanu I. Impact of surface defects on the surface charge of gibbsite nanoparticles, *Nanoscale*, 2017, Vol. 9(14), pp. 4721-4729.

132. Kossovskaya A.G., Shutov V.D. Facies of regional epi- and metagenesis, *International Geology Review*, 1963, Vol. 7(7), pp. 1157-1167.

133. Kumar N., Zhao C., Klaassen A., Van den Ende D., Mugele F., Siretanu I. Characterization of the surface charge distribution on kaolinite particles using high resolution atomic force microscopy, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, Vol. 175, pp. 100-112.

134. Kukkadapu R.K., Stevhe A.B. Tetramethylphosphonium-and tetramethylammonium-smectites as adsorbents of aromatic and chlorinated hydrocarbons: effect of water on adsorption efficiency, *Clays and Clay Minerals*, 1995, Vol. 43(3), pp. 318-323.

135. La Iglesia A. Pressure induced disorder in kaolinite, *Clay Minerals*, 1993, Vol. 28(2), pp. 311-319.

136. Laser particle sizer «Analysette 22» (NanoTec/MicroTec/XT): operating instructions. Idar-Oberstein, Germany: Fritsch GmbH, 2004.

137. Leite F.L., Ziemath E.C., Oliveira Jr. O.N., Herrmann P.S.P. Adhesion forces for mica and silicon oxide surfaces studied by atomic force spectroscopy (AFS), *Microscopy and Microanalysis*, 2005, Vol. 11(S03), pp. 130-133.

138. Türköz M., Tosun H. The use of methylene blue test for predicting swell parameters of natural clay soils, *Scientific Research and Essays*, 2011, Vol. 6(8), pp. 1780-1792.

139. Pham Till Hang, G.W. Brindley. Methylene blue absorption by clay minerals. Determination of surface areas and cation exchange capacities (Clay-organic studies XVIII), *Clays and Clay Minerals*, 1970, Vol. 18, pp. 203-212.

140. Peng Zh. Effects of Surface Roughness and Film Thickness on the Adhesion of a Bio-inspired Nanofilm, *Bio-inspired Studies on Adhesion of a Thin Film on a Rigid Substrate*, Berlin, 2015, pp. 55-70.

141. Persson B.N.J., Tosatti E., *J. Chem. Phys.*, 2001, 115, pp. 5597-5610.

142. Range K.J., Range A., Weiss A. Fire-clay type kaolinite or fire-clay mineral, Experimental classification of kaolinite-halloysite minerals, Proc. Int. Clay Conf., Tokyo, 1969, pp. 3-13.

143. Ruiz Cruz M.D., Andreo B. Genesis and transformation of dickite in Permo-Triassic sediments (Betic Cordilleras, Spain), *Clay Minerals*, 1996, Vol. 31(2), pp. 133-152.
144. Stefani V.F., Conceicao R.V., Balzaretto N.M., Carniel L.C. Stability of lanthanum-saturated montmorillonite under high pressure and high temperature conditions, *Applied Clay Science*, 2014, Vol. 102, pp. 51-59.
145. 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, Vol. 105-106, pp. 207-216.
146. Seredin V.V., Khrulev A.S. Variations of temperature in specimens of rocks and geomaterials under failure, *Journal of Mining Science*, 2016, Vol. 52(4), pp. 683-688.
147. Seredin V.V., Isaeva G.A., Andrianov A.A. The effect of high pressure on the kaolinite structure, *Lecture Notes in Networks and Systems (LNNS)*, 2022, Vol. 342, pp. 194-204.
148. 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)*, Vol. 4(3), March 2017, pp. 22-29.
149. Tang L., Sparks D.L. Cation-exchange kinetics on montmorillonite using pressure-jump relaxation, *Soil Science Society of America Journal*, 1993, Vol. 57(1), pp. 42-46.
150. Tombacz E. and Szekeres M. Surface charge heterogeneity of kaolinite in aqueous suspension in comparison with montmorillonite, *Applied Clay Science*, 2006, Vol. 34(1), pp. 105-124.
151. Yukselen Y., Kaya A. Suitability of the methylene blue test for surface area, cation exchange capacity and swell potential determination of clayey soils, *Engineering Geology*, 2008, Vol. 102(1-2), pp. 38-45.
152. Zhou Z., Gunter W.D. The nature of the surface charge of kaolinite, *Clay Clay Miner*, 1992, Vol. 40, pp. 365-368.

153. 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, pp. 127-136.

ПРИЛОЖЕНИЕ



ООО «РИД Ойл-Пермь» ИНН 5902034600, КПП 590201001
614990, РФ, Пермский край, г. Пермь, ул. Монастырская, 4а
Тел: (342) 206-11-40
Email: info-r@ridoil-perm.ru

Дата _____

№ _____

«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор

_____ Д.В. Пронюшкин

« 16 » _____ января 2024г.

АКТ

**о применении результатов диссертационной работы А.В. Андрианова
«Формирование физико-химических свойств глин, активированных
давлением»**

Результаты диссертационной работы А.В. Андрианова использованы при разработке технологии приготовления растворов, для тампонажа скважин и ложа шламовых амбаров, а также противofильтрационных завес на объекте «Обустройство куста № 1 Беляевского нефтяного месторождения».

Для формирования заданных свойств глин, в том числе и адсорбционных, разработан способ обработки глин высоким давлением, который использовался в строительстве нулевого цикла зданий сооружений на производственных площадках Пермского края.

И.о. Главного инженера

А.В. Ушаков