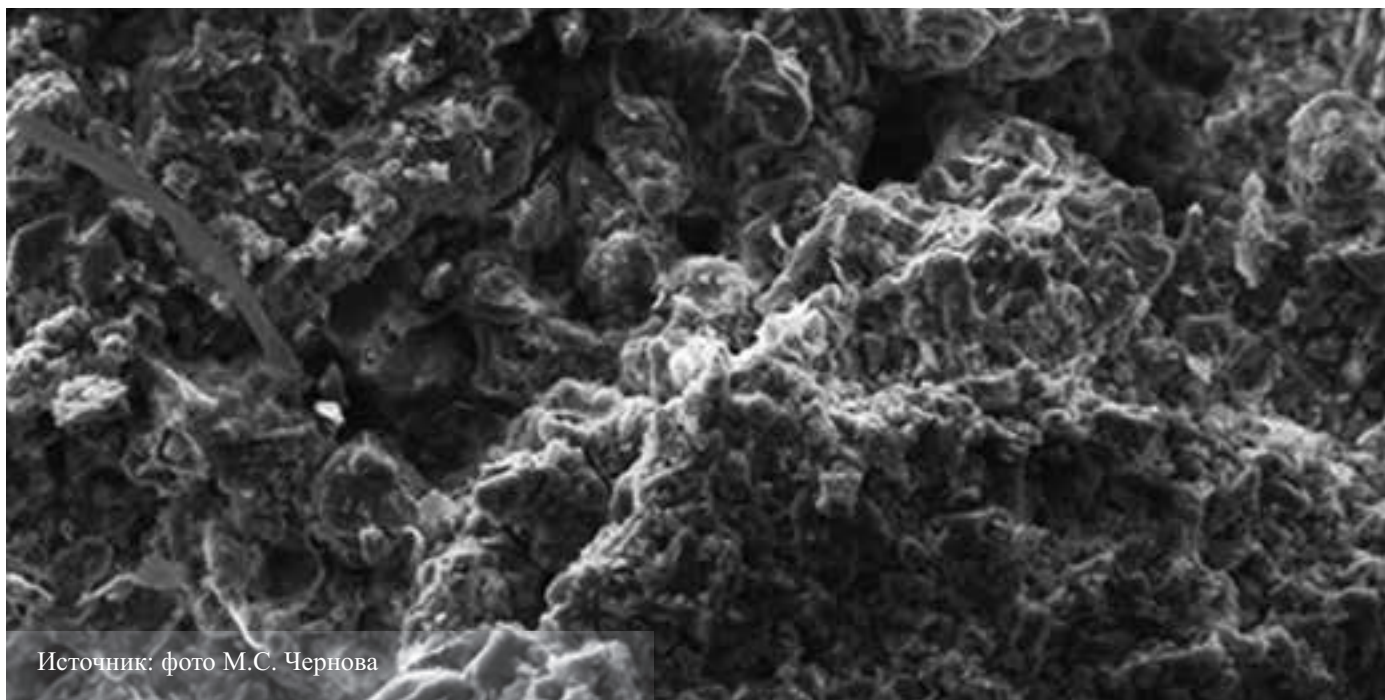


ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЗАРЯДОВ ЧАСТИЦ ГЛИНИСТЫХ ГРУНТОВ

PHYSICO-CHEMICAL REGULARITIES OF CHANGES OF THE CLAY SOIL PARTICLES ELECTRICAL CHARGE

УДК 624.131.4:502/504:537.363

DOI 10.25296/1993-5056-2017-4-50-60



Источник: фото М.С. Чернова

КОРОЛЕВ В.А.

Профессор кафедры инженерной и экологической геологии геологического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, д.г.-м.н., г. Москва, va-korolev@bk.ru

KOROLEV V.A.

Professor of the Department of Engineering and Ecological Geology, Faculty of Geology, Lomonosov Moscow State University, DSc (Doctor of Science in Geology and Mineralogy), Moscow, va-korolev@bk.ru

НЕСТЕРОВ Д.С.

Магистрант кафедры инженерной и экологической геологии геологического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, г. Москва, doktorfosch@mail.ru

NESTEROV D.S.

Candidate for a master's degree of the Department of Engineering and Ecological Geology, Faculty of Geology, Lomonosov Moscow State University, Moscow, doktorfosch@mail.ru

Ключевые слова:

глинистые грунты; перезарядка частиц; протонизация; гидроксильная; каолинит; иллит; смектит; точка нулевого заряда; ζ -потенциал; точка нулевого заряда протонов кристаллической решетки.

Key words:

clay soils; particles recharge; point of zero charge; protonization; hydroxilation; kaolinite; illite; smectite; ζ -potential; point of zero net proton charge.

Аннотация

Представлены результаты экспериментального изучения влияния различных физико-химических факторов на величину и знак электрического заряда частиц глинистых грунтов каолинитового, иллитового и смектитового состава. Закономерности перезарядки частиц глин охарактеризованы точкой нулевого заряда и другими параметрами. Установлено, что увеличение физико-химической активности глин приводит к смещению точки нулевого заряда в щелочную область. Подобная закономерность, вероятно, объясняется увеличением числа активных групп, участвующих в реакциях ионного обмена и нейтрализации в ряду «каолин – иллитовая глина – смектитовая глина». При увеличении ионной силы порового раствора значение точки нулевого заряда смещается в кислую область.

Abstract

The results of an experimental study of the influence of various physico-chemical factors on the magnitude and sign of the electric charge of clay soil particles of kaolinite, illite, and smectite composition are presented. The patterns of charge exchange of clay particles are characterized by a zero-charge point and other parameters. It is established that an increase in the physico-chemical activity of clays leads to a shift of the zero-charge point to the alkaline region. This regularity is probably due to an increase in the number of active groups involved in ion exchange and neutralization reactions in the «kaolin – illite clay – smectite clay» series. As the ionic strength of the pore solution increases, the value of the zero-charge point shifts to the acidic region.

Введение

Величина и знак электрического заряда частиц глинистых грунтов обуславливают особенности формирования вокруг них двойного электрического слоя (ДЭС), от которого, в свою очередь, зависят структурные особенности глин, их физико-химические и физико-механические свойства. Поэтому в грунтоведении изучению электрического заряда частиц дисперсных грунтов и закономерностям его формирования уделяется большое внимание [2, 3, 5, 9].

Электрический заряд глинистых частиц формируется по трем причинам: 1) из-за изоморфных замещений в кристаллической решетке глинистых минералов; 2) протонизации/депротонизации поверхностей частиц и 3) адсорбции ионов (отличных от H^+ и OH^-) из порового раствора [2, 3, 5, 8, 10, 11]. В соответствии с этим суммарный заряд частиц (σ_p) складывается из структурного заряда (σ_o), заряда вторичных гидроксильных групп поверхности (σ_H) и заряда адсорбированных ионов (σ_s) [11, 13, 15]:

$$\sigma_p = \sigma_o + \sigma_H + \sigma_s. \quad (1)$$

Величина структурного заряда (σ_o) не зависит от физико-химических условий среды, в которых находится частица, а определяется лишь кристаллохимическими особенностями минерала. Величины же (σ_H) и (σ_s) зависят от физико-химических условий среды, прежде всего от величины pH, состава и концентрации электролита порового раствора.

Механизмы возникновения заряда у глинистых частиц подробно изучены рядом исследователей [8, 11–16]. Р.И. Злочевской и В.А. Королевым [3, 5] были детально исследованы закономерности протекания в глинистых грунтах электрокинетических процессов, возникающих из-за наличия зарядов у частиц глинистых грунтов. Однако с позиций инженерной геологии многие вопросы, касающиеся электрических зарядов в грунтах, изучены явно недостаточно.

Так, например, мало исследовано влияние на точку нулевого заряда¹ частиц разных по минеральному составу типов глинистых грунтов (каолинистых, иллитовых, смектиновых), а также таких факторов среды, как состав и концентрация порового раствора, pH, окислительно-восстановительные условия, влажность грунта, температура и др. Кроме того, остается открытым вопрос о влиянии величины и знака заряда частиц на многие физико-химические и физико-механические свойства глинистых грунтов.

Изменение физико-химических условий среды приводит к изменению величины и знака электрического заряда частиц за счет составляющих (σ_H) и (σ_s). Это, в свою очередь, отражается на параметрах ДЭС частиц, изменения которых ведут к изменению свойств глинистых грунтов. При этом у разных типов глин эти изменения будут протекать по-разному.

Поэтому **целью** данного исследования является установление влияния минерального состава, pH, окислительно-восстановительных условий (Eh) и концентрации порового раствора электролита на перезарядку частиц глинистых грунтов основных минеральных групп. Решаемые задачи: 1) провести определения ζ -потенциала частиц глин разного состава в широком диапазоне pH–Eh усло-

вий; 2) определить значения точек нулевого заряда частиц глин при различных ионных силах буферного раствора.

Объекты исследований

Исследования проводились на 8 образцах преимущественно мономинеральных глин, представляющих основные минеральные типы данного вида грунтов. Среди исследуемых глин были: 3 каолина, 2 иллитовые и 3 смектиновые (монтмориллонитовые) глины. Каолинистые глины были представлены глуховецким (Na- и Ca-формы, физико-химические свойства которых мало отличаются друг от друга вследствие низкой обменной способности [4]) и положским каолинами (Украина). В качестве иллитовых глин были выбраны кембрийская (Ленинградская обл.) и биясалинская (Крым, с. Прохладное) глины. Среди монтмориллонитовых использовались: крымский кил, огланлинский монтмориллонит (Туркмения, п. Огланлы) и асканглина (Грузия, п. Асканья). Огланлинский монтмориллонит был представлен Na-формой, остальные монтмориллонитовые глины — Ca-формами. Характеристики исследованных глин представлены в табл. 1.

Данные о минеральном составе исследуемых глин, полученные рентгеновским методом [7], представлены в табл. 2. Положский каолин, кил и асканглина являются мономинеральными глинами. Глуховецкий каолин и биясалинская гидрослюдистая глина состоят на > 70% из основного глинистого минерала и содержат значительную долю примесей кварца или других минералов. Кембрийская иллитовая и огланлинская монтмориллонитовая глины являются полиминеральными глинистыми грунтами с содержанием основного компонента в пределах 40–55%. Для каолинов также оценивался индекс Хинкли (H_I) — рентгеновский коэффициент кристалличности каолинита (см. табл. 1).

В целом физико-химическая активность глин и показатели их соответствующих свойств (I_p , CEC , S и др.) возрастают в ряду от глуховецкого каолина к асканглине.

Методика исследований

В настоящем исследовании закономерности перезарядки частиц были охарактеризованы тремя параметрами: 1) точкой нулевого заряда $pH_{p.z.c.}$ при которой происходит перезарядка всей частицы ($\sigma_p = 0$); 2) величиной $pH_{p.z.n.p.c.}$ при которой заряд вторичных гидроксильных групп поверхности σ_H становится равен нулю; 3) величиной ζ -потенциала частиц.

Исследования проводились на суспензиях частиц, приготовленных из вышеуказанных образцов. Были проанализированы 2 серии суспензий: 1) для измерения ζ -потенциала в широком диапазоне pH–Eh условий; 2) для определения точки $pH_{p.z.n.p.c.}$ глин при различных ионных силах буферного раствора.

Первая серия суспензий включала 2 группы. Для образцов глин № 1, 3, 5–7 были приготовлены по 3 суспензии: на дистиллированной воде и 0,001 н растворах HCl и NaOH. Таким образом, были получены суспензии со значениями pH ~ 7, 3 и 11 соответственно. Для образцов № 2, 4 и 8 было приготовлено по 11 суспензий со значениями pH в диапазоне 1–11. Для этого навески глин суспендировали в дистиллированной воде, а также растворах $Ca(OH)_2$ концентрации 0,009–0,00009 н и растворах HCl концентрации 0,001–0,1 н. Соотношение твердой фазы к

¹ Точка нулевого заряда ($pH_{p.z.c.}$) — величина pH, при которой электрический заряд частицы становится равным нулю.

Характеристика исследованных образцов глинистых грунтов								
Номер образца	Грунт	Геологический индекс	Название грунта по ГОСТ 25100-2012	Плотность тв. частиц ρ_s , г/см ³	Число пластичности I_p , ед.	Емкость катионного обмена, СЕС, мг-экв/100 г	Удельная поверхность, S , м ² /г	Индекс Хинкли HI^*
1	На-глуховецкий каолин	eN ₁	Глина легкая пылеватая	2,64	19	4	18	0,90
2	Са-глуховецкий каолин				19	3	17	—
3	Положский каолин*	eN ₁	Глина легкая пылеватая	2,63	17	4	24	0,58
4	Кембрийская иллитовая глина	mE ₁	Глина тяжелая пылеватая	2,84	22	11	52	—
5	Биясалинская гидрослюдистая глина**	mK _{1a}	Глина легкая пылеватая	2,50	26	13	74	—
6	Киловая глина**	mK _{2sn}	Глина тяжелая	2,62	32	94	790	—
7	Огланлинская монтмориллонитовая глина***	emP ₂	Глина тяжелая пылеватая	2,64	—	84	202 (по БЭТ)	—
8	Асканглина	hdP ₂	Глина тяжелая	2,50	45	68 (по МГ)	910	—

Примечание: *данные по [10]; **данные по [4]; ***данные по [1]; БЭТ — метод Брунауэра — Эметта — Теллера [7]; МГ — метод метиленового голубого [7].

Таблица 2

Минеральный состав исследуемых глин, вес. %										
№ образца	Грунт	Каолинит	Иллит	Смектит	Хлорит	Кварц	Калиевый полевой шпат	Плагиоклазы	Карбонаты	Гипс
1, 2	Глуховецкий каолин	75	5	0	0	18	0	0	0	2
3	Положский каолин	98	0	0	0	2	0	0	0	0
4	Кембрийская иллитовая глина	8	53	4	3	24	7	1	0	0
5*	Биясалинская гидрослюдистая глина	10	70	5	10	4	0	0	1	0
6*	Киловая глина	0	0	95	2	0	0	0	3	0
7**	Огланлинская монтмориллонитовая глина	27	0	41	0	32	0	0	0	0
8	Асканглина	0	0	100	0	0	0	0	0	0

Примечание: *данные по [4]; **данные по [1].

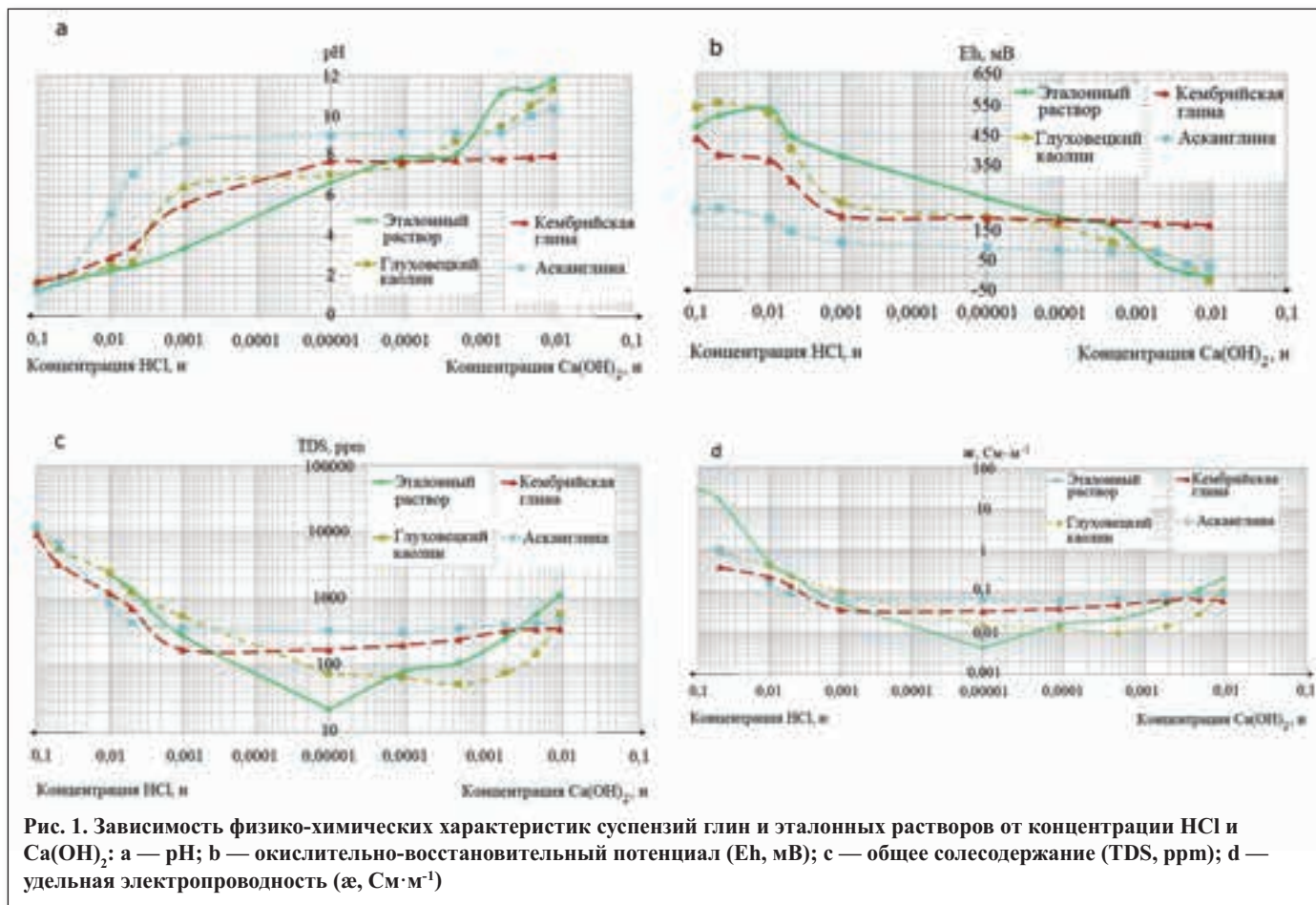
жидкой в суспензиях составляло 1:20 для образцов глин № 1, 3, 5–7 и 1:40 для образцов глин № 2, 4, 8. При приготовлении данных суспензий ионная сила растворов не выдерживалась постоянной.

Вторая серия суспензий также содержала 2 группы. Навески образцов глин № 1, 3, 5–7 были суспендированы в растворах NaNO₃ с ионной силой 0,1; 0,01 и 0,001 М. Суспензии из глин № 2, 4 и 8 были приготовлены на растворах CaCl₂ с ионной силой 0,3; 0,03 и 0,003 М. Для всех суспензий этой серии соотношение твердой фазы к жидкой составляло 1:20.

В первой серии суспензий определялись величины рН, Eh, общее солесодержание и удельная электропроводность, а также значения ζ -потенциала частиц. Величины

рН измерялись на приборе рН-061, окислительно-восстановительный потенциал — на Eh-метре марки ОРР-169В. Солесодержание и электропроводность определялись солемером марки НМ Digital COM-80. В суспензиях, приготовленных на концентрированных растворах, электропроводность измерялась при помощи кондуктометра ММ34-04 [7]. Солесодержание выражалось через эквивалентное содержание ионов КСl. Кроме того, вышеперечисленные величины определялись для эталонных (равновесных) растворов тех же концентраций и состава, но не содержащих частиц грунтов.

Значения ζ -потенциала частиц измерялись с помощью лазерного анализатора частиц марки Horiba SZ-100 [7]. Для каждой суспензии определения ζ -потенциала были



проведены с 4–5-кратной повторностью, затем вычислялось среднее арифметическое значение. В дальнейшем по графику зависимости $\zeta = f(\text{pH})$ определялись величины $\text{pH}_{\text{p.z.c.}}$, при которых $\zeta = 0$.

Во второй серии суспензий оценивалась величина $\text{pH}_{\text{p.z.n.p.c.}}$. Определение точки $\text{pH}_{\text{p.z.n.p.c.}}$ проводили методом потенциометрического титрования растворами кислоты и щелочи [12]. Для образцов глин № 1, 3, 5–7 в качестве титрантов использовались 0,01 М растворы HCl и NaOH. Образцы глин № 2, 4 и 8 титровались растворами 0,01 М HCl и 0,009 М Ca(OH)₂. Также проводили титрование буферных растворов с теми же величинами ионных сил, не содержащих твердую фазу.

По результатам титрования рассчитывали величину плотности поверхностных зарядов гидроксильных групп поверхности (σ_H , Кл/м²) по формуле [12]:

$$\sigma_H = \frac{(V - V_T) \cdot c \cdot F}{m \cdot z \cdot S}, \quad (2)$$

где V и V_T — объемы титранта, израсходованные на титрование суспензии и эталонного раствора соответственно, л; c — концентрация титранта, М; F — постоянная Фарадея, Кл/моль; m — масса навески грунта, г; z — число эквивалентности вещества, ед; S — удельная поверхность глины, м²/г.

Значения $\text{pH}_{\text{p.z.n.p.c.}}$ определяли по графикам $\sigma_H = f(\text{pH})$ как величину pH , при которой $\sigma_H = 0$.

Все измерения проводились при температуре 21–23 °С и нормальном атмосферном давлении.

Результаты исследований

Полученные результаты определения физико-химических характеристик частиц глин приведены на рис. 1. В

широком диапазоне концентрации кислоты и щелочи (от 0,05 н HCl до 0,001 н Ca(OH)₂) в ряду «каолин — иллитовая глина — монтмориллонитовая глина» закономерно происходит увеличение значения pH, уменьшение величин Eh, а также рост солесодержания и удельной электропроводности. Иными словами, в этом ряду среда суспензий становится более щелочной, восстановительной и увеличивается содержание ионов в суспензии при той же концентрации порового раствора. При высоких концентрациях растворов электролитов эта закономерность нарушается, наибольшие значения pH и солесодержания и наименьшие величины Eh характерны для каолина.

В том же диапазоне концентраций для всех суспензий характерны большие значения pH и меньшие величины Eh по сравнению с эталонными растворами тех же концентраций. В ряду растворов от 0,005 н HCl до 0,0001 н Ca(OH)₂ солесодержание и удельная электропроводность суспензий превышали эти величины эталонных растворов тех же концентраций за счет суспензионного эффекта, обусловленного наличием ДЭС вокруг частиц [3, 5].

Результаты измерения ζ -потенциала частиц исследуемых глин представлены в табл. 3 и на рис. 2, 3. Согласно данным табл. 3, для глин в нейтральной среде характерны отрицательные значения ζ -потенциала частиц, достигающие у каолинитов и иллитов -40 мВ, у монтмориллонитов -67 мВ. С увеличением pH абсолютное значение ζ -потенциала растет. В кислой среде отрицательные значения ζ -потенциала уменьшаются по модулю, а при дальнейшем понижении величины pH, достигающей точки нулевого заряда, наблюдается перезарядка частиц. В целом от каолинов к монтмориллонитовым глинам значения ζ -потенциала увеличиваются по модулю при близкой величине pH. С повышением физико-химической активности в пре-

Значения ζ -потенциала частиц исследуемых образцов глин

Образцы	Величина ζ -потенциала, мВ при рН		
	3,0	7,0	11,0
Na-форма глуховецкого каолина	-30,8	-14	-55
Ca-форма глуховецкого каолина	-15	-40	-60
Положский каолин	+14,9	-11,3	-103,4
Кембрийская глина	-10	-40	нет данных
Биясалинская гидрослюда	-54,1	-13,2	-57
Кильовый монтмориллонит	-41,7	-47,4	-108,3
Огланлинский монтмориллонит	-12,5	-67	-115,7
Асканглина	+25	-20	-75

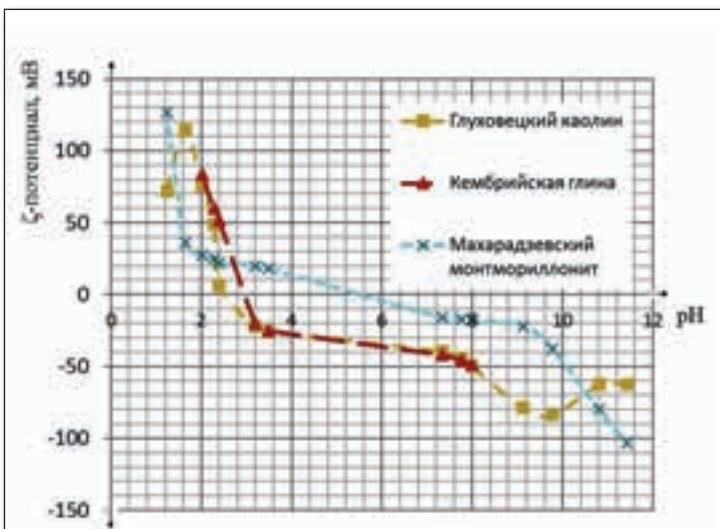


Рис. 2. Зависимость величины ζ -потенциала глинистых частиц от значения рН среды

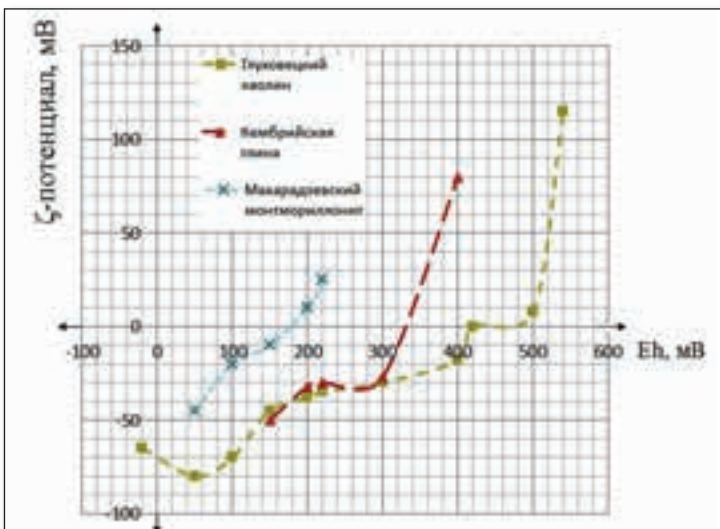


Рис. 3. Зависимость величин ζ -потенциала глинистых частиц от значений окислительно-восстановительного потенциала (Eh) среды

Для трех минеральных типов глинистых суспензий зависимость ζ -потенциала частиц от рН была изучена подробнее (см. рис. 2). Видно, что в кислой среде ζ -потенциал частиц глин этих типов положительный и достигает наибольших значений — 100–130 мВ — при рН < 2. С увеличением рН происходит падение ζ -потенциала до нуля при рН_{р.з.с.} после чего с дальнейшим ростом рН ζ -потенциал становится отрицательным и растет по абсолютной величине, достигая от -50 до -100 мВ в сильно щелочной области. При этом в ряду «каолин — иллитовая глина — монтмориллонитовая глина» величина рН, при которой происходит перезарядка, увеличивается, то есть рН_{р.з.с.} смещается в этом ряду в щелочную область (см. рис. 2).

Зависимость величин ζ -потенциала частиц от окислительно-восстановительного потенциала (Eh) среды приведена на рис. 3. Из графика видно, что с увеличением Eh происходит рост ζ -потенциала частиц глин. Аналогично величине «рН точки нулевого заряда» можно ввести параметр «Eh точки нулевого заряда», соответствующий значению Eh, при котором заряд частицы становится равным нулю. В ряду от каолина к монтмориллонитовой глине значение Eh, при котором происходит перезарядка частиц, уменьшается, то есть «Eh точки нулевого заряда» смещается в восстановительную область — справа-налево (см. рис. 3). В этом же ряду увеличиваются значения ζ -потенциала при одинаковой величине Eh.

В целом величины рН_{р.з.н.р.с.} уменьшаются с увеличением ионной силы раствора и растут с повышением физико-химической активности глинистых минералов, причем как в ряду «каолин — иллитовая глина — монтмориллонитовая глина», так и в пределах одного минерального типа. Результаты потенциометрического титрования изучаемых образцов приведены на рис. 4 в виде зависимостей $\sigma_H = f(\text{pH})$ и в табл. 4.

Из графиков видно, что кривые титрования при разных ионных силах для глуховецкого каолина и биясалинской гидрослюдистой глины пересекаются в одной точке (см. рис. 4). При этом с увеличением ионной силы раствора растет по модулю и величина плотности поверхностного заряда гидроксильных групп поверхности частиц (σ_H) во всем диапазоне рН.

Кривые титрования положского каолина, кембрийской иллитовой и огланлинской монтмориллонитовой глин и

делах одного минерального типа глин перезарядка происходит при больших величинах рН.

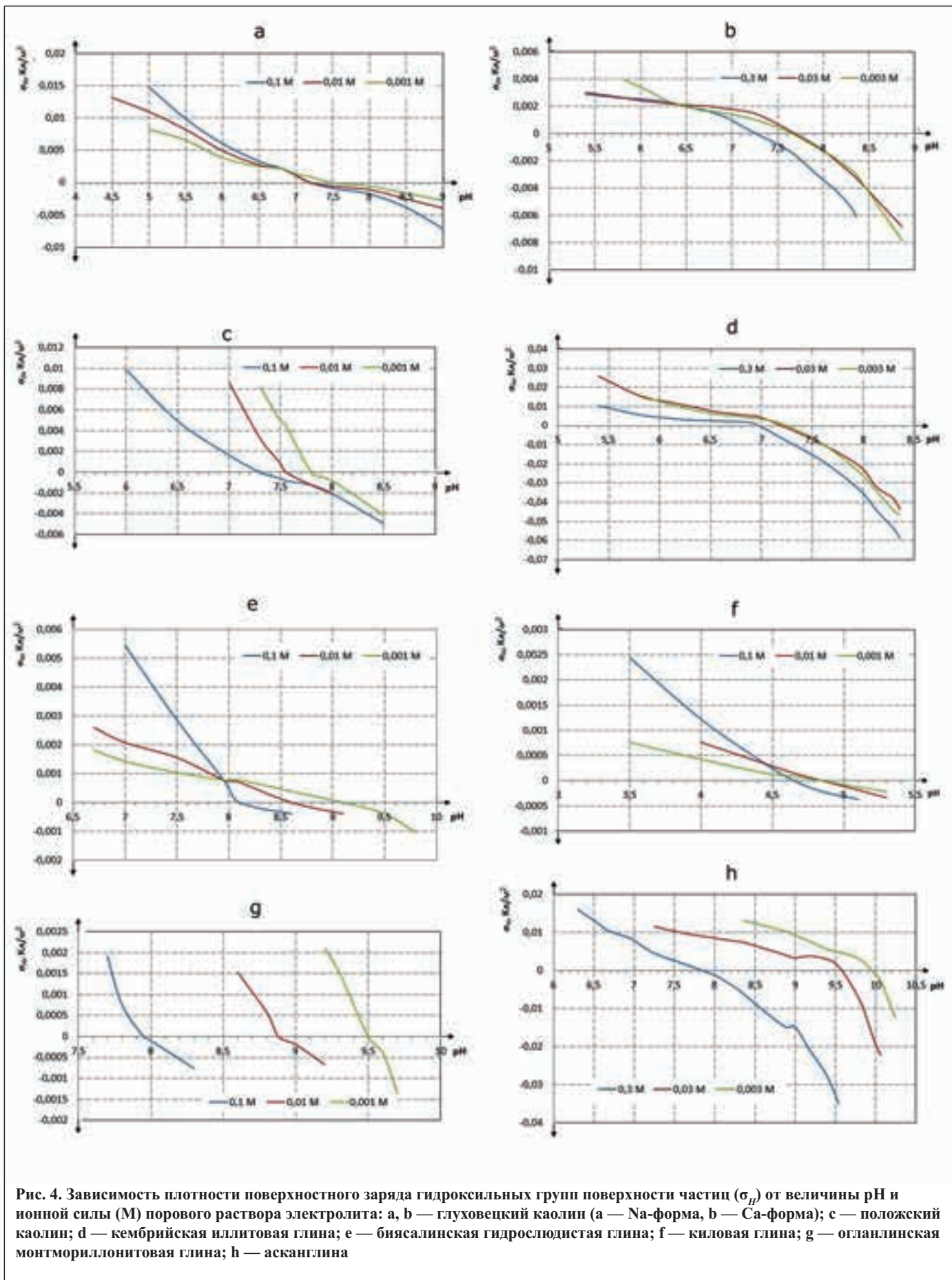


Рис. 4. Зависимость плотности поверхностного заряда гидроксильных групп поверхности частиц (σ_p) от величины рН и ионной силы (М) порового раствора электролита: а, б — глуховецкий каолин (а — Na-форма, б — Са-форма); с — положский каолин; д — кембрийская иллитовая глина; е — биясалинская гидрослюдистая глина; ф — килловая глина; г — огланлинская монтмориллонитовая глина; h — асканглина

асканглины не пересекаются в одной точке: в широком диапазоне рН они проходят конформно, для монтмориллонитовых глин пересечения нет ни в одной точке (см. рис. 4). Для такого рода кривых при одном значении

рН с ростом ионной силы поверхностный заряд становится более положительным. Для кила (монтмориллонитового состава) характерно промежуточное поведение кривых титрования, а изменение заряда в зависимости от

Величины рН _{р.з.п.р.с} исследованных образцов глин			
Образцы	рН _{р.з.п.р.с} при разной ионной силе электролитов		
	NaNO ₃		
	0,1 М	0,01 М	0,001 М
Na-форма глуховецкого каолина	7,2	7,2	7,5
Положский каолин	7,3	7,55	7,8
Биясалинская гидрослодистая глина	8,1	8,6	9,1
Киловая монтмориллонитовая глина	4,65	4,85	4,85
Огланлинская монтмориллонитовая глина	7,95	8,9	9,5
	CaCl ₂		
	0,3 М	0,03 М	0,003 М
	Са-форма глуховецкого каолина	7,3	7,7
Кембрийская глина	7,0	7,2	7,3
Асканглина	7,85	9,6	9,95

ионной силы раствора подчиняется более сложным закономерностям (см. рис. 4).

Обсуждение результатов

Как известно [3], суммарный электрический заряд (σ_p) частиц глинистых минералов обусловлен тремя причинами: 1) структурным зарядом (σ_o), зависящим от особенностей изоморфных замещений в кристаллической решетке минерала; 2) гидроксильной группой поверхности, обусловленной как явлениями изоморфизма (с образованием OH-групп на базальных поверхностях), так и разрывом валентных связей (например, в местах боковых сколов), приводящими к формированию поверхностного заряда (σ_H); 3) внеструктурными ионами — обменными катионами, образующимися на поверхности за счет эквивалентного обмена их на H^+ из OH-группы и вносящими вклад в заряд адсорбированных ионов (σ_s), а также компенсирующими структурный заряд частицы. При этом в растворах индифферентных (не влияющих на структурный заряд σ_o) и неиндифферентных (способных «до-страивать» кристаллическую решетку и менять σ_o) электролитов влияние обменных ионов на перезарядку частиц будет различно [3].

Роль этих факторов в разных глинистых минералах проявляется по-разному. Так, например, для каолинита не характерны изоморфные замещения, и заряд его элементарной ячейки равен нулю. Поэтому формирование его суммарного электрического заряда (σ_p) происходит в основном за счет составляющих (σ_H) и (σ_s). В иллитах и смектитах, напротив, велика роль составляющей (σ_o).

Кроме того, необходимо учитывать неоднородность локализации электрического заряда в разных местах частицы того или иного глинистого минерала. Это, в свою очередь, влияет на неоднородность поля ионов-компенсаторов или на неоднородность ДЭС вокруг частицы. Особенно значительна роль неоднородности электрического поля вокруг частицы при изменении рН среды.

Взаимодействие глинистых минералов с кислотными и щелочными растворами проявляется в реакциях ионного обмена на базальных плоскостях частиц и реакциях нейтрализации по всей поверхности частиц. Реакции нейтрализации, в свою очередь, проявляются в поверхностной диссоциации минералов частиц в щелочной среде с отдачей ионов H^+ , а в кислой — в отщеплении ионов OH^- или присоединении ионов H^+ . При ионном обмене часть

ионов H^+ или OH^- поглощается из раствора в обменный комплекс глины. Так как глинистые частицы в большом диапазоне рН заряжены отрицательно, то из раствора преимущественно поглощаются ионы водорода или катионы-компенсаторы. В ряду «каолинит < иллит < монтмориллонит» увеличивается емкость катионного обмена (СЕС), поэтому в этом же ряду происходит увеличение рН суспензий при одинаковой концентрации порового раствора.

Гидроксильные группы на поверхности частиц глинистых минералов способны присоединять протоны (ионы H^+), то есть при взаимодействии с раствором они «отдают электроны». От каолинитов к монтмориллонитам растет число OH-групп на поверхности частиц глинистых минералов в единице объема, поэтому среда суспензий в этом ряду становится более восстановительной.

Увеличение емкости ионного обмена от каолинитов к монтмориллонитам приводит к росту эффективного количества активных обменных ионов, что является причиной роста в этом ряду величин солесодержания и удельной электропроводности суспензий при одинаковой концентрации порового раствора [3].

В концентрированных растворах кислоты и щелочи вследствие сжатия ДЭС происходит агрегация глинистых частиц. На этот процесс оказывает влияние и неоднородность распределения электрического заряда, и неоднородность ДЭС. При агрегации частиц в суспензии монтмориллонитовой глины большая доля поверхности частиц в агрегате, по-видимому, оказывается «перекрыта» соседними частицами по сравнению с суспензией каолина. Поэтому при высоких концентрациях раствора солесодержание и удельная электропроводность суспензий каолина выше, чем у монтмориллонитовой суспензии.

На рис. 5 показана схема снижения электрического потенциала (ϕ) с ростом расстояния от поверхности частицы (x) в пределах ДЭС при перезарядке частиц глин за счет изменения рН порового раствора, представленного индифферентным электролитом. На схеме представлены функции $\phi = f(x)$, формирующиеся вблизи поверхности частицы за счет разных составляющих ее электрического заряда (σ_o , σ_H , σ_s), а также за счет суммарного заряда (σ_p).

В нейтральной среде (см. рис. 5, б) частицы глинистых минералов заряжены отрицательно ($\sigma_p < 0$). Увеличение рН вызывает усиление поверхностной диссоциации — депротонизацию (или гидроксильную) с отдачей ионов

H^+ , из-за чего в щелочной среде суммарный отрицательный заряд (σ_p) частиц растет за счет составляющей (σ_H) (см. рис. 5, c). При уменьшении pH в кислой среде механизм диссоциации изменяется на противоположный — протонизацию, при которой глинистые частицы отдают в раствор ионы OH^- (или присоединяют протоны). Поэтому в кислой среде знак суммарного заряда частиц глинистых минералов меняется на положительный ($\sigma_p > 0$) (см. рис. 5, a). Определенный вклад в перезарядку частиц может вносить и специфическая адсорбция ионов (см. рис. 5, d), при которой в пределах адсорбционного слоя может формироваться заряд (σ_s), противоположный по знаку структурному заряду (σ_o).

Таким образом, перезарядка или смена знака электрического заряда частиц при изменении pH происходит за счет явлений протонизации (понижающей величину σ_H вплоть до смены знака на положительный) или депротонизации (увеличивающей суммарный отрицательный заряд), то есть за счет составляющей (σ_H), которая может иметь как положительный (см. рис. 5, a), так и отрицательный (см. рис. 5, c) знак. В ряду от каолинитов к монтмориллонитам увеличивается количество OH^- -групп на поверхности частиц в единице объема, вследствие этого изменение знака суммарного заряда частиц (σ_p) в этом ряду происходит при более высоких значениях pH и точка $pH_{p.z.c}$ смещается в сторону больших величин.

Окислительная среда порового раствора, характеризующаяся величиной Eh, обусловлена наличием свободных протонов; в таких условиях частицы глин заряжены положительно ($\sigma_p > 0$). Восстановительная среда формируется при недостатке протонов, то есть при преобладании в растворе ионов OH^- , при этом частицы глинистых грунтов имеют отрицательный заряд. При одинаковой концентрации раствора в ряду от каолинитов к монтмориллонитам в суспензиях условия становятся более восстановительными. По этой причине величина Eh, при которой меняется знак заряда частиц глин ($Eh_{p.z.c}$), уменьшается.

Образцы глин, для которых кривые титрования пересекаются в одной точке (см. рис. 4), имеют малую величину структурного заряда (σ_o) [15]. Вокруг частиц таких глин формируется слабое электростатическое поле. В широком диапазоне pH базальные плоскости частиц заряжены отрицательно, а боковые сколы — положительно. Поэтому увеличение ионной силы раствора ослабляет взаимодействие базисов и сколов, из-за чего частицы расходятся на большие расстояния. Это выражается в увеличении абсолютных значений заряда (σ_H) при росте ионной силы буферного раствора.

Частицы глин, кривые титрования которых не имеют точек пересечения (см. рис. 4), обладают значительным структурным зарядом ($\sigma_o \ll 0$) [15, 16]. Такие частицы формируют вокруг себя более сильное электростатическое поле. Увеличение концентрации электролита приводит к агрегированию таких частиц, в результате чего часть боковых сколов остается как бы «скрытой» внутри агрегатов. По этой причине при уменьшении ионной силы электролита заряд (σ_H) увеличивается при одинаковом значении pH.

Установленные нами значения величины $pH_{p.z.n.p.c}$ для исследованных глин находятся в согласии с имеющимися опубликованными данными для глин аналогичного минерального состава. Так, например, полученные нами значения величины $pH_{p.z.n.p.c}$ для биясалинской гидрослюдистой глины близки к результатам, полученным А. Криаа и др. [14] для тунисской

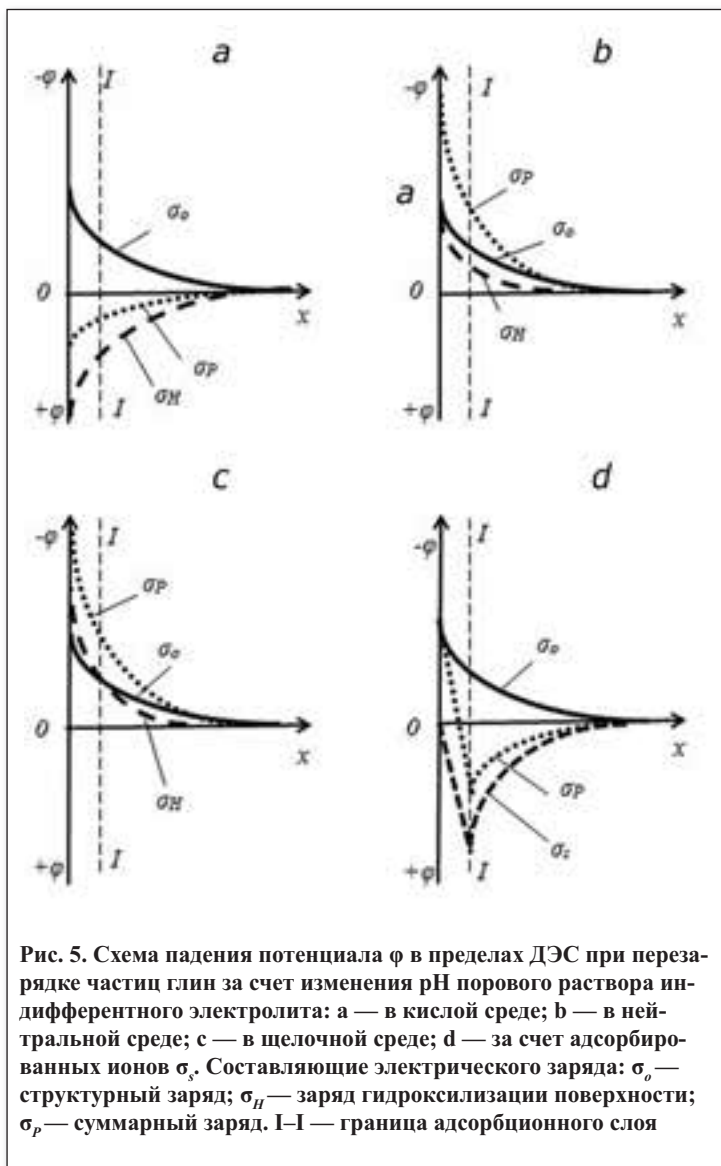


Рис. 5. Схема падения потенциала ϕ в пределах ДЭС при перезарядке частиц глин за счет изменения pH порового раствора индифферентного электролита: а — в кислой среде; б — в нейтральной среде; с — в щелочной среде; d — за счет адсорбированных ионов σ_s . Составляющие электрического заряда: σ_o — структурный заряд; σ_H — заряд гидроксизации поверхности; σ_p — суммарный заряд. I-I — граница адсорбционного слоя

смешаннослойной хлорит-иллитовой глины при ионной силе буферных растворов NaCl 0,001–0,1 М. Величина $pH_{p.z.n.p.c}$ огланлинского монтмориллонита при ионной силе раствора $NaNO_3$ 0,1 М схожа с данными П. Стаги и др. [16] по $pH_{p.z.n.p.c}$ для монтмориллонитовой глины с о. Милос при ионной силе раствора KNO_3 0,1 М. Кроме того, наши результаты определения $pH_{p.z.n.p.c}$ огланлинского монтмориллонита при ионной силе раствора $NaNO_3$ 0,001–0,1 М подтверждаются данными М. Авена и Де Паули [12], полученными для аргентинской монтмориллонитовой глины при ионной силе раствора NaCl 0,002–0,088 М.

Заключение

Изменение параметров внешних физико-химических условий, таких как pH, окислительно-восстановительный потенциал Eh, состав и концентрация электролита порового раствора, приводит к перезарядке глинистых частиц. Смена величины и знака заряда глинистых частиц подчиняется определенным закономерностям:

- 1) с увеличением физико-химической активности глинистых минералов в ряду «каолинит < иллит < смектит» величины $pH_{p.z.n.p.c}$ и $pH_{p.z.c}$ смещаются в щелочную область;
- 2) рост концентрации электролита приводит к смещению $pH_{p.z.n.p.c}$ глинистых частиц в кислую область;

- 3) в нейтральной и щелочной средах частицы основных групп глинистых минералов заряжены отрицательно, в кислой среде — положительно;
- 4) увеличение окислительно-восстановительного потенциала (Eh) приводит к росту ζ -потенциала вплоть до смены его знака с отрицательного на положительный при $Eh_{p.z.c}$;
- 5) значение $Eh_{p.z.c}$ уменьшается в ряду минералов «каолинит > иллит > монтмориллонит».

Полученные данные могут быть использованы для обоснования регулирования свойств глинистых грунтов, в частности, для создания защитных глинистых сорбционных экранов на пути миграции загрязнителей, имеющих различную кислотность или щелочность. Величина и знак заряда глинистых частиц определяют характеристики ДЭС частиц, а изменение параметров ДЭС напрямую

отражается на свойствах глинистых грунтов, что позволяет создавать глины и сорбенты на их основе с заданными свойствами в широком диапазоне изменения pH среды. 🌐

Благодарности

Авторы благодарят профессора, д.г.-м.н. В.Н. Соколова и старшего научного сотрудника, к.г.-м.н. М.С. Чернова за предоставленную возможность работы на анализаторе Horiba SZ-100, а также доцента, к.г.-м.н. Е.Н. Самарина за ценные советы и конструктивное обсуждение результатов.

Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного при поддержке Программы развития Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Влияние состава и структуры природных алюмосиликатных материалов Челябинской области на сорбционные свойства / Г.Г. Михайлов, Т.М. Лонзингер, А.Г. Морозова и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». 2015. Т. 15. № 4. С. 42–50.
2. Грунтоведение: учебник / под ред. В.Т. Трофимова. 6-е изд., перераб. и доп. М.: Изд-во МГУ, 2005. 1024 с.
3. Злочевская Р.И., Королев В.А. Электроповерхностные явления в глинистых породах. М.: Изд-во МГУ, 1988. 177 с.
4. Королев В.А. Инженерно-геологические особенности глинистых пород юго-западной части Горного Крыма // Вестник МГУ. Сер. 4. Геология. 1986. № 3. С. 69–81.
5. Королев В.А. Теория электроповерхностных явлений в грунтах и их применение. М.: ООО «Сам полиграфист», 2015. 468 с.
6. Королев В.А., Нестеров Д.С., Чернов М.С. Регулирование заряда глинистых частиц в связи с технологиями создания защитных экранов // Сергеевские чтения. «Геоэкологическая безопасность разработки месторождений полезных ископаемых». М.: РУДН, 2017. Вып. 19. С. 307–312.
7. Лабораторные работы по грунтоведению: уч. пособие / под ред. В.Т. Трофимова и В.А. Королева. 3-е изд. М.: КДУ, 2017. 656 с.
8. Мдивнишвили О.М. Кристаллохимические основы регулирования свойств природных сорбентов. Тбилиси, 1983. 266 с.
9. Нестеров Д.С., Королев В.А. О влиянии pH среды на электрический заряд частиц глинистых грунтов // Геология в развивающемся мире: сб. науч. тр. (материалы IX Междунар. науч.-практ. конф. студ., асп. и молодых ученых): в 2 т. Пермь: Пермск. гос. нац. исслед. ун-т, 2016. Т. 1. С. 451–454.
10. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. Киев: Наукова думка, 1975. 352 с.
11. Физическая химия силикатов / под ред. А.А. Пашенко. М.: Наука, 1986. 368 с.
12. Avena M.J., De Pauli C.P. Proton Adsorption and Electrokinetics of an Argentinean Montmorillonite // Journal of Colloid and Interface Science. 1998. № 202. P. 195–204. DOI: 10.1006/jcis.1998.5402.
13. Chorover J., Sposito G. Surface Charge Characteristics of Kaolinitic Tropical Soils // Geochimica Et Cosmochimica Acta. 1995. Vol. 59. № 5. P. 875–884. DOI: 10.1016/0016-7037(94)00357-2.
14. Kriaa A., Hamdi N., Srasra E. Proton Adsorption and Acid-Base Properties of Tunisian Illites in Aqueous Solution // Journal of Structural Chemistry. 2009. Vol. 50. № 2. P. 288–301. DOI: 10.1007/s10947-009-0039-6.
15. Sposito G. The Chemistry of Soils. Second edition. Oxford University Press, 2008. 344 p.
16. Stathi P., Papadas I.T., Tselepidou A., Delegiannakis Y. Heavy-Metal Uptake by a High Cation-Exchange-Capacity Montmorillonite: the Role of Permanent Charge Sites // Global NEST J. 2010. Vol. 12. № 3. P. 248–255.

Summary

Electrical charge of clay soils particles seems to be an important factor that influences clay soils properties. Value of charge is different due to mineral composition and crystal-chemical structure of clay. Moreover, various agents such as pH, reduction-oxidation potential, ionic strength and composition of pore solution have a great influence on the parameters of particles electrical charge. The change in value and sign of clay particles electrical charge affects thickness of double electrical layer. In general, it results in change of clay soil properties.

Relatively few researchers investigate electrical charge of particles in clay soils. Basically the majority of investigators consider this concern in the field of geochemistry and chemistry of soils. The studies that unfold this problem from the engineering geology point of view are one-offs. But the regulation of clay particles charge may be applied to the estimation of heavy-metal ions adsorption, needs of technical melioration of soils, design of protective sorption barrier etc. So the main purpose of this article is to estimate the influence of clay mineral composition, pH, reduction-oxidation potential


and ionic strength of pore solution on the recharge of clay soil particles.

Eight clay soils were investigated in present study among them 3 kaolines, 2 illite and 3 montmorillonite clays. Two series of suspensions of each clay soil were prepared. The first were prepared in wide range of pH by using of acidic and alkaline solutions with different ionic strength. The second series were made with buffer NaNO_3 or CaCl_2 buffer solutions with 3 values of ionic strength. The first group of suspensions was studied by electrophoresis whereas the second group was studied by potentiometric titration. Found regularities were characterized by points $\text{pH}_{p.z.c}$ and $\text{pH}_{p.z.n.p.c}$.

Clay particles have negative charge in neutral and alkaline area of pH for all types of clays. They obtain

positive charge in acidic pH area. Values of $\text{pH}_{p.z.c}$ shift to alkaline pH area in raw kaolin — illite clay — montmorillonite clay due to rise of active surface centers quantity. Besides, the meanings of $\text{pH}_{p.z.n.p.c}$ shift in this raw to alkaline area in solutions with the same ionic strength too.

The increase of reduction-oxidation potential (Eh) results in rise of electrical charge values. Regularities of particles recharge due to Eh meanings were estimated by using $\text{Eh}_{p.z.c}$ parameter. $\text{Eh}_{p.z.c}$ shifts to reductional Eh area in raw kaolin — illite clay — montmorillonite clay.

Finally, the increase of ionic strength of pore solution leads to shifting of $\text{pH}_{p.z.n.p.c}$ values to acidic pH area. This may be explained by the fact that in concentrated solutions clay particles are aggregated so large amount of active surface centers are hidden inside aggregates. 

CAPTIONS TO FIGURES

Fig. 1. Dependence of physico-chemical characteristics of clay suspensions and standard solutions on the concentration of HCl and $\text{Ca}(\text{OH})_2$: a — pH; b — oxidation-reduction potential (Eh, mV); c — total salinity, TDS, ppm; d — specific electrical conductivity, $\text{Sm} \cdot \text{m}^{-1}$

Fig. 2. Dependence of the value of clay soil particles ζ -potential on the pH of the medium

Fig. 3. Dependence of the values of clay soil particles ζ -potential on the values of the oxidation-reduction potential (Eh) of the medium

Fig. 4. Dependence of the surface charge density of the hydroxyl groups of the particle surface (σ_H) on the pH and ionic strength (M) of the pore solution of the electrolyte: a, b — Glukhovetsky kaolin (a — Na-form, b — Ca-form); c — Polozhsky kaolin; d — Cambrian illite clay; e — Biyasalinsky hydromica clay; f — kilo clay; g — Oglanly montmorillonite clay; h — Ascanian clay

Fig. 5. Scheme of the drop in the potential ϕ within the DEL for the charge exchange of clay particles due to a change in the pH of the pore solution of the indifferent electrolyte: a — in an acid medium; b — in a neutral medium; c — in an alkaline medium; d — due to the adsorbed ions σ_s . Components of electric charge: σ_o — structural charge; σ_H — the charge of hydroxylation of the surface; σ_p — the total charge. I—I — boundary of the adsorption layer

CAPTIONS TO TABLES

Table 1. Characteristics of the investigated clay soil samples

Table 2. The chemical and mineral composition of the clays studied, weight %

Table 3. The values of the particle ζ -potential of the investigated clays

Table 4. The values of $\text{pH}_{p.z.n.p.c}$ investigated clay soils

REFERENCES

1. Vliyaniye sostava i struktury prirodnykh alyumosilikatnykh materialov Chelyabinskoy oblasti na sorbcionnyye svoystva [The Influence of the Composition and Structure of Natural Aluminosilicate Materials of the Chelyabinsk Region on Sorption Properties] / G.G. Mihajlov, T.M. Lonzinger, A.G. Morozova i dr. // Vestnik YuUrGU. Seriya «Metallurgiya» [Bulletin of the SUSU. Series «Metallurgy»]. 2015. T. 15. № 4. S. 42–50. (Rus.).
2. Gruntovedenie: uchebnik [Ground Science: textbook] / pod red. V.T. Trofimova [Ed. by V.T. Trofimov]. 6-e izd., pererab. i dop. [6 Edition, Updated]. M.: Izd-vo MGU, 2005. 1024 s. (Rus.).
3. Zlochevskaya R.I., Korolev V.A. Elektropoverhnostnye yavleniya v glinistykh porodah [Electrosurface Phenomena in Clayey Rocks]. M.: Izd-vo MGU, 1988. 177 s. (Rus.).
4. Korolev V.A. Inzhenerno-geologicheskie osobennosti glinistykh porod jugo-zapadnoj chasti Gornogo Kryma [Engineering-Geological Properties of Clay Rocks in the Southwestern Part of the Mountainous Crimea] // Vestnik MGU [Bulletin of MSU]. Ser. 4. Geologiya [Series 4. Geology]. 1986. № 3. S. 69–81. (Rus.).
5. Korolev V.A. Teoriya elektropoverhnostnykh yavlenij v gruntah i ih primenenie [Theory of the Electro-Surface Phenomena in Soils and Their Application]. M.: OOO «Sam poligrafist», 2015. 468 s. (Rus.).
6. Korolev V.A., Nesterov D.S., Chernov M.S. Regulirovanie zaryada glinistykh chastic v svyazi s tekhnologiyami sozdaniya zashitnykh ekranov [Regulation of the Charge of Clay Particles in Connection with the Technology of Creating Protective Screens] // Sergeevskie chteniya. «Geoekologicheskaya bezopasnost' razrabotki mestorozhdenij poleznykh iskopaemykh» [Sergeev's Readings. «Geoecological Safety of Mining Mineral Deposits»]. M.: RUDN, 2017. Vyp. 19. S. 307–312. (Rus.).
7. Laboratornye raboty po gruntovedeniyu: uch. posobie [Laboratory Work on Soil Science: textbook] / pod red. V.T. Trofimova i V.A. Koroleva [Ed. by V.T. Trofimov and V.A. Korolev]. 3-e izd. [Third Edition]. M.: KDU, 2017. 656 s. (Rus.).
8. Mdivnishvili O.M. Kristallohimicheskie osnovy regulirovaniya svoystv prirodnykh sorbentov [Crystallochemical Basis for Regulating the Properties of Natural Sorbents]. Tbilisi, 1983. 266 s. (Rus.).

9. *Nesterov D.S., Korolev V.A.* O vliyaniy pH sredy na elektricheskij zaryad chastic glinistyh gruntov [About the Influence of pH on the Electric Charge of Clay Soil Particles] // *Geologiya v razvivajushhemsya mire: sb. nauch. tr. (materialy IX Mezhdunar. nauch.-prakt. konf. stud., asp. i molodyh uchenyh): v 2 t.* [Geology in the developing world. Collection of Scientific Papers (Proceeding of the IX International Scientific-Practical Conference of Students and young scientists): in 2 vol.]. Perm': Permsk. gos. nac. issled. un-t [Perm State University], 2016. T. 1. S. 451–454. (Rus.).
10. *Tarasevich Yu.I., Ovcharenko F.D.* Adsorbciya na glinistyh mineralah [Adsorption on Clay Minerals]. Kiev: Naukova dumka, 1975. 352 s. (Rus.).
11. *Fizicheskaya himiya silikatov* [Physical Chemistry of Silicates] / pod red. A.A. Pashhenko [Ed. by A.A. Pashenko]. M.: Nauka [Science], 1986. 368 s. (Rus.).
12. *Avena M.J., De Pauli C.P.* Proton Adsorption and Electrokinetics of an Argentinean Montmorillonite // *Journal of Colloid and Interface Science*. 1998. № 202. P. 195–204. DOI: 10.1006/jcis.1998.5402.
13. *Chorover J., Sposito G.* Surface Charge Characteristics of Kaolinitic Tropical Soils // *Geochimica Et Cosmochimica Acta*. 1995. Vol. 59. № 5. P. 875–884. DOI: 10.1016/0016-7037(94)00357-2.
14. *Kriaa A., Hamdi N., Srasra E.* Proton Adsorption and Acid-Base Properties of Tunisian Illites in Aqueous Solution // *Journal of Structural Chemistry*. 2009. Vol. 50. № 2. P. 288–301. DOI: 10.1007/s10947-009-0039-6.
15. *Sposito G.* The Chemistry of Soils. Second edition. Oxford University Press, 2008. 344 p.
16. *Stathi P., Papadas I.T., Tselepidou A., Delegiannakis Y.* Heavy-Metal Uptake by a High Cation-Exchange-Capacity Montmorillonite: the Role of Permanent Charge Sites // *Global NEST J*. 2010. Vol. 12. № 3. P. 248–255.

ГЕОТЕХНИКА

**Журнал для изыскателей, проектировщиков
и строителей**

**Цель журнала — ознакомление российских
специалистов с передовым отечественным
и зарубежным опытом в области геотехники**

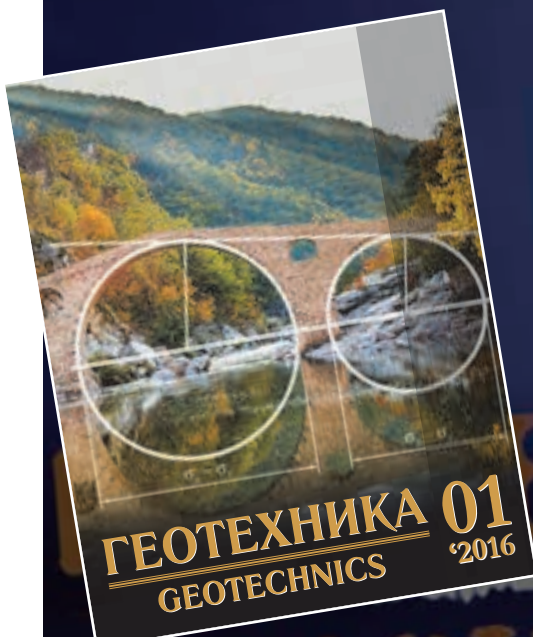
Периодичность в 2017 году:

6 номеров

Стоимость годовой подписки:

3900 рублей

info@geomark.ru



ЭЛЕКТРОННАЯ ПОДПИСКА НА ЖУРНАЛЫ

«ИНЖЕНЕРНЫЕ ИЗЫСКАНИЯ»,
«ИНЖЕНЕРНАЯ ГЕОЛОГИЯ»,
«ГЕОТЕХНИКА» И «ГЕОРИСК»



www.geomark.ru