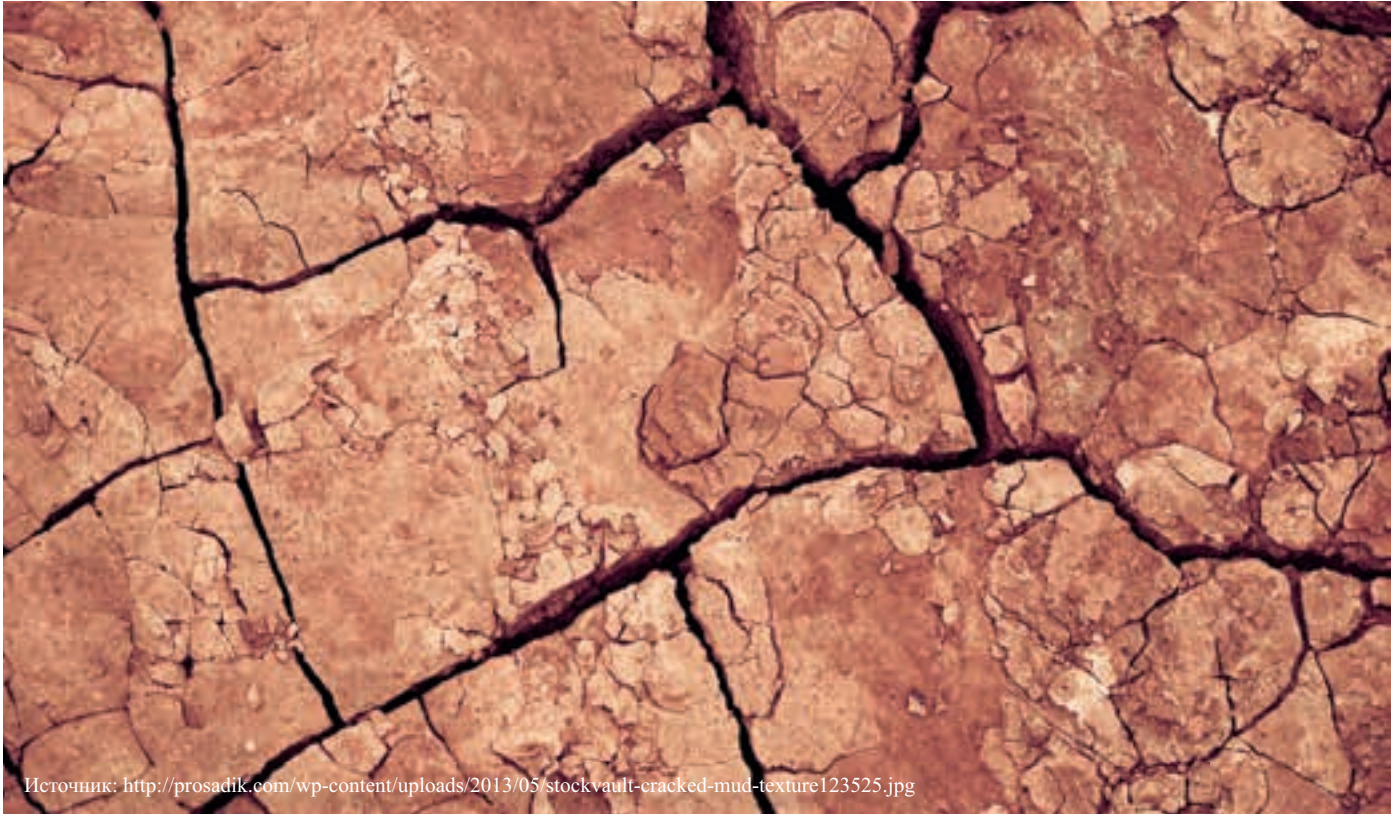


ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ И ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА НА ЭНЕРГЕТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ГЛИН

INFLUENCE OF PRESSURE AND PARTICLE-SIZE COMPOSITION ON ENERGY ACTIVITY OF CLAY

УДК 624.121.537

DOI 10.25296/1993-5056-2017-4-62-71



Источник: <http://prosadik.com/wp-content/uploads/2013/05/stockvault-cracked-mud-texture123525.jpg>

СЕРЕДИН В.В.

Заведующий кафедрой инженерной геологии и охраны недр геологического факультета Пермского государственного национального исследовательского университета, д.г.-м.н., профессор, г. Пермь, seredin@nedra.perm.ru

РАСТЕГАЕВ А.В.

Профессор кафедры геологии нефти и газа горно-нефтяного факультета Пермского национального исследовательского политехнического университета, д.г.-м.н., профессор, г. Пермь, gng@pstu.ru

ГАЛКИН В.И.

Заведующий кафедрой геологии нефти и газа горно-нефтяного факультета Пермского национального исследовательского политехнического университета, д.г.-м.н., профессор, г. Пермь, vgalkin@pstu.ru

ПАРШИНА Т.Ю.

Аспирант кафедры инженерной геологии и охраны недр геологического факультета Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь, igeon@psu.ru

ИСАЕВА Г.А.

Старший преподаватель кафедры минералогии и петрографии геологического факультета Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь, mineral@psu.ru

SEREDIN V.V.

Head of the Department of Engineering Geology and Mineral Resources Protection, Geology Faculty, Perm State National Research University, DSc (Doctor of Science in Geology and Mineralogy), Perm, seredin@nedra.perm.ru

RASTEGAEV A.V.

Professor of the Department of Oil and Gas Geology, Mining and Oil Faculty, Perm National Research Polytechnic University, DSc (Doctor of Science in Geology and Mineralogy), Perm, gng@pstu.ru

GALKIN V.I.

Head of the Department of Oil and Gas Geology, Mining and Oil Faculty, Perm National Research Polytechnic University, DSc (Doctor of Science in Geology and Mineralogy), Perm, vgalkin@pstu.ru

PARSHINA T.YU.

Postgraduate student of the Engineering Geology Department, Geology Faculty, Perm State National Research University, Perm, igeon@psu.ru

ISAYEVA G.A.

Senior Lecturer of Mineralogy and Petrography Department, Geology Faculty, Perm State National Research University, Perm, mineral@psu.ru

Ключевые слова:

глина каолининовая и монтмориллонитовая; поверхностная энергия частиц; высокое давление.

Аннотация

Представлены экспериментальные данные по влиянию давления на энергетический потенциал поверхности глинистых частиц, который оценивался через комплексный показатель *Mk*. В монтмориллонитовой глине при давлениях до 125 МПа энергетический потенциал принимает максимальные значения, а с увеличением давления до 2 200 МПа наблюдается его уменьшение. В каолининовой глине выявлена иная закономерность: с увеличением давления наблюдается рост энергетического потенциала на поверхности частиц. Влияние фракционного состава на изменение *Mk* в каолининовой глине невелико, а в монтмориллонитовой, наоборот, значительно. На основании выявленных взаимосвязей между энергетическим потенциалом поверхности глинистых частиц и их содержанием в грунте разработаны математические модели, позволяющие прогнозировать *Mk* по данным фракционного состава глин.

Key words:

kaolinite and montmorillonite clay; surface energy of particles; high pressure.

Abstract

This article presents experimental data of pressure influence on the energy potential of clay particle surface. The potential was estimated through the complex indicator *Mk*. In montmorillonite clay the energy potential reaches maximum values at the pressure up to 125 MPa. As the pressure rises to 2 200 MPa, the potential gets reduced. A different pattern has been found in kaolinite clay: when pressure increases, the energy potential of the particle surface increases as well. In kaolinite clay the influence of the fractional composition on *Mk* changes is rather insignificant whereas in montmorillonite clay it is significant.

Based on the revealed relationships between the energy potential of clay particle surface and their content in the soil, the mathematical models have been developed that make it possible to predict *Mk* from the data of clay fractional composition.

Введение

Глины относятся к природным материалам, поверхность частиц которых является энергетически активной. Это свойство позволяет широко использовать их в промышленности в качестве сорбентов [5, 7, 8, 15, 16]. Однако сорбционная активность глин для различных загрязнителей неодинакова, поэтому разрабатываются технологии по ее повышению. К ним можно отнести термическую технологию, предполагающую обработку глин теплом в диапазоне температур 400–600°C. В результате удаляется большая часть поверхностной и кристаллизационной воды из структуры минерала и, как следствие, происходит освобождение высокоэнергетических адсорбционных центров [2], что приводит к повышению сорбционной активности глин [5]. Совмещенная технология включает в себя прокаливание каолина, обработанного щелочью и кислотой. Это позволяет увеличить удельную поверхность каолинита и создать поры размером до 4 нм, что повышает сорбционную активность глины. Способ ультрафиолетовой активации глин [7] основан на обработке грунта УФ-лучами. Облучение ослабляет связи в кристаллической решетке минералов, в результате этого ионы металлов выходят из октаэдрических и тетраэдрических позиций, что способствует увеличению сорбционной активности глин в 1,3 раза. Следующий способ — создание бионанокompозитов на основе вермикулита, обработанного ультразвуком. Данная операция способствует удалению из октаэдрических позиций катионов, что вызывает активизацию адсорбционных центров и, как следствие, повышает сорбционную активность в 3 раза. Из приведенного выше видно, что большинство технологий, направленных на повышение сорбционной активности глин, подразделяются на две группы. К первой можно отнести способы, увеличивающие площадь активной поверхности глин, ко второй — технологии, направленные на повышение энергетической активности этих поверхностей. Однако, несмотря на значительное количество подобных методов, экспериментальных исследований недостаточно [14, 19, 20]. Поэтому особый интерес представляют работы, связанные с воздействием на глинистые

грунты давления, посредством которого должны изменяться их структурно-текстурные особенности, состав, состояние и физико-химические свойства и, соответственно, сорбционные способности. В связи с этим целью данного исследования стало изучение влияния давления и гранулометрического состава на энергетическую активность поверхности глинистых частиц.

Объектом исследования явились лобановская монтмориллонитовая и челябинская каолининовая глины.

Методика исследований

Из глинистой породы выделялась фракция менее 0,01 мм седиментационным способом. Полученный материал подвергался сжатию со сдвигом под давлением до 2 200 МПа на специально сконструированном приборе по методике, изложенной в работе [18]. На подготовленных образцах проводились дифрактометрические исследования. Дифрактометрический анализ образцов выполнялся с применением рентгеновского порошкового дифрактометра D2 Phaser по методике [6]. Характеристики прибора: рентгеновская трубка с медным анодом (излучение — $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$), генератор напряжением 30 кВ, силой тока 10 мА; детектор линейный — LYNXEYE; фильтр — Ni.

Для дифрактометрического анализа проба глины в виде уплотненных прессованных «таблеток» истиралась в агатовой ступке со спиртом. Затем навеска пробы помещалась в кювету, производилась съемка дифрактограммы. Условия съемки: расходящаяся щель 0,2 мм, щели Соллера: первичная — 2,5°, вторичная — 2,5°; скорость набора импульсов в каждой точке — 1,0 с; шаг — 0,02°. Съемка на первом этапе исследований проводилась на угловом диапазоне от 5° до 70° 2 θ , на втором этапе — от 4,5 до 15° 2 θ . Данный сокращенный диапазон позволяет выявить наиболее интенсивные базальные отражения (001) глинистых минералов с межплоскостными расстояниями 14 Å для монтмориллонита и 7,15 Å для каолинита. Съемка производилась три раза для каждой пробы после перенабивки кюветы.

Расчет содержаний минералов в пробах осуществлялся по интегральным интенсивностям их наиболее интенсивных отражений с применением корундовых чисел.

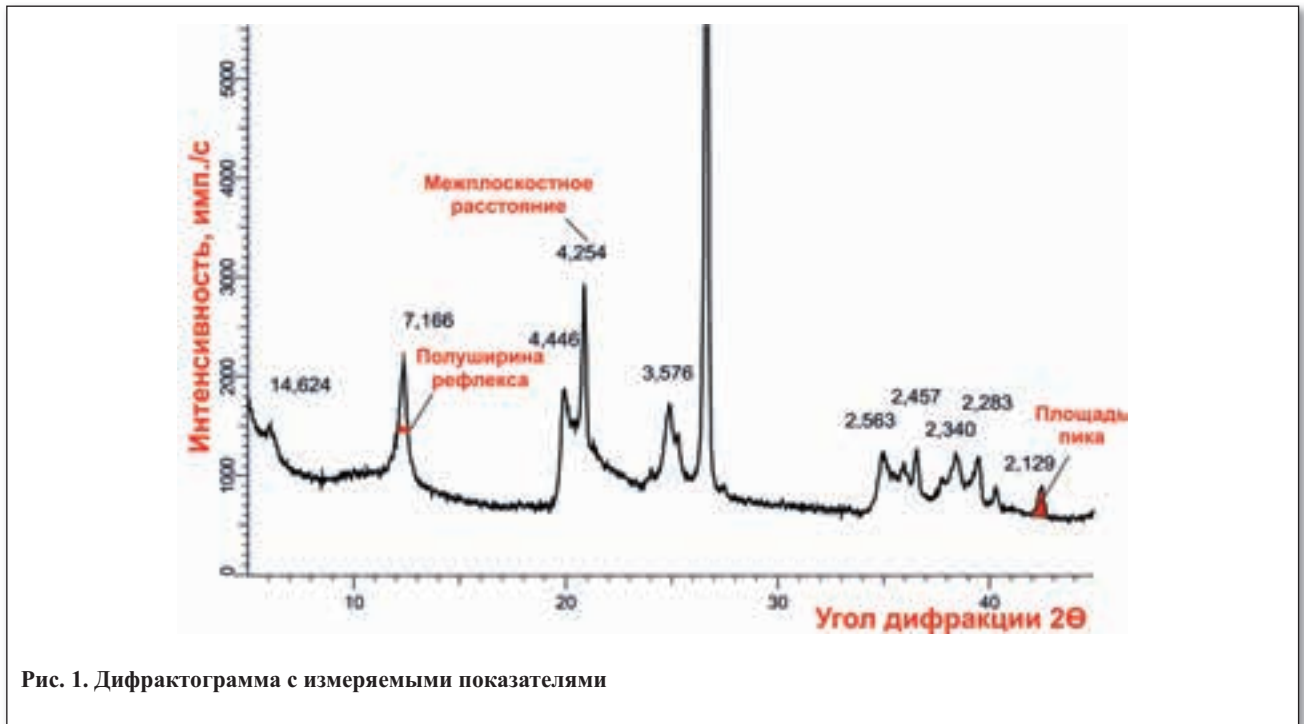


Рис. 1. Дифрактограмма с измеряемыми показателями

С помощью программы Diffrac Eva измерялись следующие характеристики дифрактометрического спектра (рис. 1): полуширина рефлекса (h_1), интегральная интенсивность-площадь пика (s_1), межплоскостное расстояние (d_1) и угол 2θ (a_1) дифракционного максимума отражения.

Полученные экспериментальные данные обрабатывались с использованием программ Statistica, MS Excel и с учетом [1]. Гранулометрический состав сырых глин определялся на лазерном дифракционном анализаторе «Анализетте-22 MicroTec plus», согласно методике [18].

Результаты исследований и их обсуждение

На первом этапе производились выбор и обоснование дифрактометрических критериев, характеризующих энергетическую активность глин. Анализ дифрактограмм позволил выявить, что наиболее чувствительными показателями, характеризующими изменения структуры минералов при давлении, являются: полуширина рефлекса (h_1), интегральная интенсивность-площадь пика (s_1), межплоскостное расстояние (d_1) и угол 2θ (a_1) дифракционного максимума отражения [3, 4, 12]. Рассмотрим эти показатели с позиций формирования дефектов кристаллической структуры глинистых частиц. Полуширина рефлекса (h_1) является одним из основных показателей, характеризующих степень кристалличности минерала (размер среднего бездефектного кристаллита). Установлено: чем большее значение принимает h_1 , тем меньше размер кристаллитов. В свою очередь, чем меньше размер кристаллитов, тем выше энергетический потенциал на поверхности частицы (выше дефектность структуры глин) [10]. Интегральная интенсивность-площадь пика (s_1) характеризует количество кристаллитов, которые отражают рентгеновские лучи. Отсюда видно, что чем больше площадь пика, тем больше кристаллитов, которые отражают рентгеновское излучение, и меньше — рентгеноаморфной фазы. К ней относятся частицы с эффективным размером менее 3 нм либо не имеющие дальнего порядка. Процесс «аморфизации» монтмориллонитовой глины как при механическом воздействии, так и под влиянием природных процессов протекает намного быстрее, чем у каолинита и других минералов. Это объясняет-

ся тем, что размер межплоскостного расстояния глинистых минералов по оси C (вертикали) больше, чем параметры элементарной ячейки, например, кварца. Поэтому у монтмориллонита размеры кристаллита, при которых они станут «незаметными» для рентгеновских лучей, в 3–4 раза больше, чем у кварца, и в 2 раза больше, чем у каолинита [12, 17]. Так как наиболее интенсивное дробление частицы на мелкие индивиды происходит по зонам с дефектами кристаллита, то наблюдаемый процесс «аморфизации» будет свидетельством увеличения дефектности структуры глинистого минерала. Кроме того, разделение на меньшие по размеру частицы с увеличением их количества приведет к росту поверхности и повышению поверхностной энергии. Таким образом, чем меньше площадь базального пика глинистого минерала, тем больше дефектность структуры и выше энергетический потенциал на поверхности частиц. Межплоскостное расстояние (d_1) дифракционного максимума базального отражения показывает толщину пакета (слой из 2 или 3 сеток и межслоевой промежуток). Изменения данного показателя зависят не от изменений толщины пакета, а от размера (толщины) кристаллита. Это связано с особенностями рассеивания рентгеновских лучей кристаллитами различного размера [11, 12]. Увеличение межплоскостного расстояния (d_1) свидетельствует об уменьшении среднего размера кристаллитов, а уменьшение этого параметра, наоборот, говорит об увеличении. Как уже отмечалось, существует обратная зависимость между размером кристаллита и дефектностью структуры минерала. Поэтому увеличение межплоскостного расстояния (d_1) отражает увеличение дефектности структуры и повышение энергетического потенциала на поверхности частиц.

На втором этапе изучалось влияние давления (P) на изменение дифрактометрических характеристик глин. Для этого проведено $n = 84$ опыта монтмориллонитовой и $n = 81$ каолиновой глин. Результаты экспериментальных исследований приведены на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что на всех графиках отмечается закономерное изменение дифрактометрических характеристик в трех диапазонах давлений. В первом при давлениях от 0 до 125 МПа (Кл. 1) наблюдается снижение величины меж-

плоскостного расстояния базального рефлекса (d_1) в монтмориллоните и увеличение в каолините. Полуширина (h_1) и интегральная интенсивность (s_1) в монтмориллоните возрастает, а в каолините, наоборот, уменьшается. Во втором диапазоне давлений от 125 до 750 МПа (Кл. 2) в монтмориллоните d_1 увеличивается, а h_1 и s_1 уменьшаются, в каолините d_1 распределяется хаотично, h_1 возрастает и s_1 уменьшается. В третьем диапазоне давлений от 750 до 2 200 МПа (Кл. 3) в монтмориллоните d_1 увеличивается, а h_1 и s_1 уменьшаются, в каолините d_1 , h_1 и s_1 распределяются хаотично.

Таким образом, можно предположить, что существуют граничные значения давлений 125 и 750 МПа, при которых характер изменения дифрактометрических показателей специфичен.

Для доказательства данного предположения проведена статистическая обработка данных по методике [12]. Если границы между классами установлены достоверно, то должна наблюдаться максимальная правильность различения этих классов.

Для каждого типа глин (каолиновой и монтмориллонитовой) было составлено по две дискриминантные функции:

Z_{1-2} — для обоснования границы между классами 1 и 2;
 Z_{2-3} — для обоснования границы между классами 2 и 3.

Выполненные по дискриминантным функциям расчеты, в ходе которых использовались данные по фракционному составу сырых глин, показали, что правильная распознаваемость всех выборок составляет 96%. Таким образом, доказано, что граничные значения давления 125 и 750 МПа были выбраны обоснованно, а более детальный алгоритм расчета выделения классов приведен в работе [9].

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

Для повышения надежности и достоверности энергетической активности грунтов необходимо выбрать обобщенный (комплексный) критерий. Анализ результатов исследований [10, 12] показал, что в качестве такого критерия можно использовать показатель «размер области когерентного рассеяния» (ОКР). Областью когерентного рассеяния называется микроблок кристалла (в данном случае глинистой частицы) без дефектов структуры. Для глинистых минералов информативен размер ОКР в направлении, перпендикулярном базальным плоскостям, так как он характеризует среднее количество элементарных слоев в бездефектных блоках. Этот показатель коррелирует с энергетической активностью частиц. Малые значения ОКР свидетельствуют о том, что микроблоки имеют небольшие размеры и характеризуются высокими значениями емкости катионного обмена [12], то есть энергетический потенциал частицы высок. Кроме того, в работе [11] отмечено, что при малой величине ОКР между микроблоками, как правило, находятся молекулы воды, которые облегчают произвольное смещение субупаковок относительно друг друга, что приводит к возрастанию энергетической активности на поверхности частиц. Например, при ОКР, выраженной через показатель $Mk > 40$ (количество элементарных слоев в бездефектных блоках), емкость катионного обмена (ЕКО, как показатель энергетической активности поверхности частицы) составляет 2–5 мг-экв/100 г, при $Mk = 40–25$ ЕКО увеличивается до 6–12 мг-экв/100 г, а при $Mk < 25$ емкость принимает наибольшие значения — ЕКО > 12 мг-экв/100 г [13].

Отсюда видно, что в качестве комплексного показателя можно использовать критерий (Mk), связывающий полу-

ширину рефлекса, угол дифракционного максимума отражения и длину волны рентгеновского излучения. Mk рассчитывается с помощью формулы Шеррера по ширине первого базального рефлекса [10]:

$$Mk = \lambda / \cos \Theta \cdot h_1, \quad (1)$$

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

На рис. 3 приведено поле корреляции между показателями Mk и P в монтмориллонитовой и каолиновой глинах. Из рисунка видно, что в монтмориллонитовой глине с увеличением давления до 125 МПа наблюдается уменьшение Mk . При дальнейшем возрастании давления до 750 МПа, а затем до 2 200 МПа фиксируется увеличение Mk . В каолиновой глине наблюдается иная закономерность: с увеличением давления происходит уменьшение значений Mk .

Результаты корреляционного анализа между P и Mk показали, что для монтмориллонитовой глины в Кл. 1 расчетное значение коэффициента корреляции больше табличного $r_p = -0,86 > r_m = 0,44$ и в Кл. 2 также $r_p = 0,81 > r_m = 0,44$. Это свидетельствует о том, что в этих классах давление оказывает существенное влияние на формирование энергетического потенциала на поверхности монтмориллонитовых кристаллов. При этом в Кл. 1 с увеличением давления энергетический потенциал возрастает, а в Кл. 2, наоборот, уменьшается. Связь между P и Mk в Кл. 3 выявить не удалось ($r_p = 0,38 < r_m = 0,44$), хотя тенденция понижения энергетического потенциала на поверхности кристаллитов наблюдается.

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

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

Для монтмориллонитовой глины уравнения имеют следующий вид (для 1-го, 2-го и 3-го классов соответственно):

$$1) Mk = 164,8481 - 0,3869P; \quad (2)$$

$$2) Mk = 105,8734 + 0,1022P; \quad (3)$$

$$3) Mk = 162,0443 + 0,0113P \text{ (оценочная)}. \quad (4)$$

Для каолиновой глины (для 1-го, 2-го и 3-го классов соответственно):

$$1) Mk = 228,0514 + 0,377P \text{ (оценочная)}; \quad (5)$$

$$2) Mk = 236,4179 - 0,0714P; \quad (6)$$

$$3) Mk = 210,1848 - 0,0169P. \quad (7)$$

На четвертом этапе изучалось влияние давления на общие закономерности изменения микроагрегатного состава глин. Результаты приведены на рис. 4.

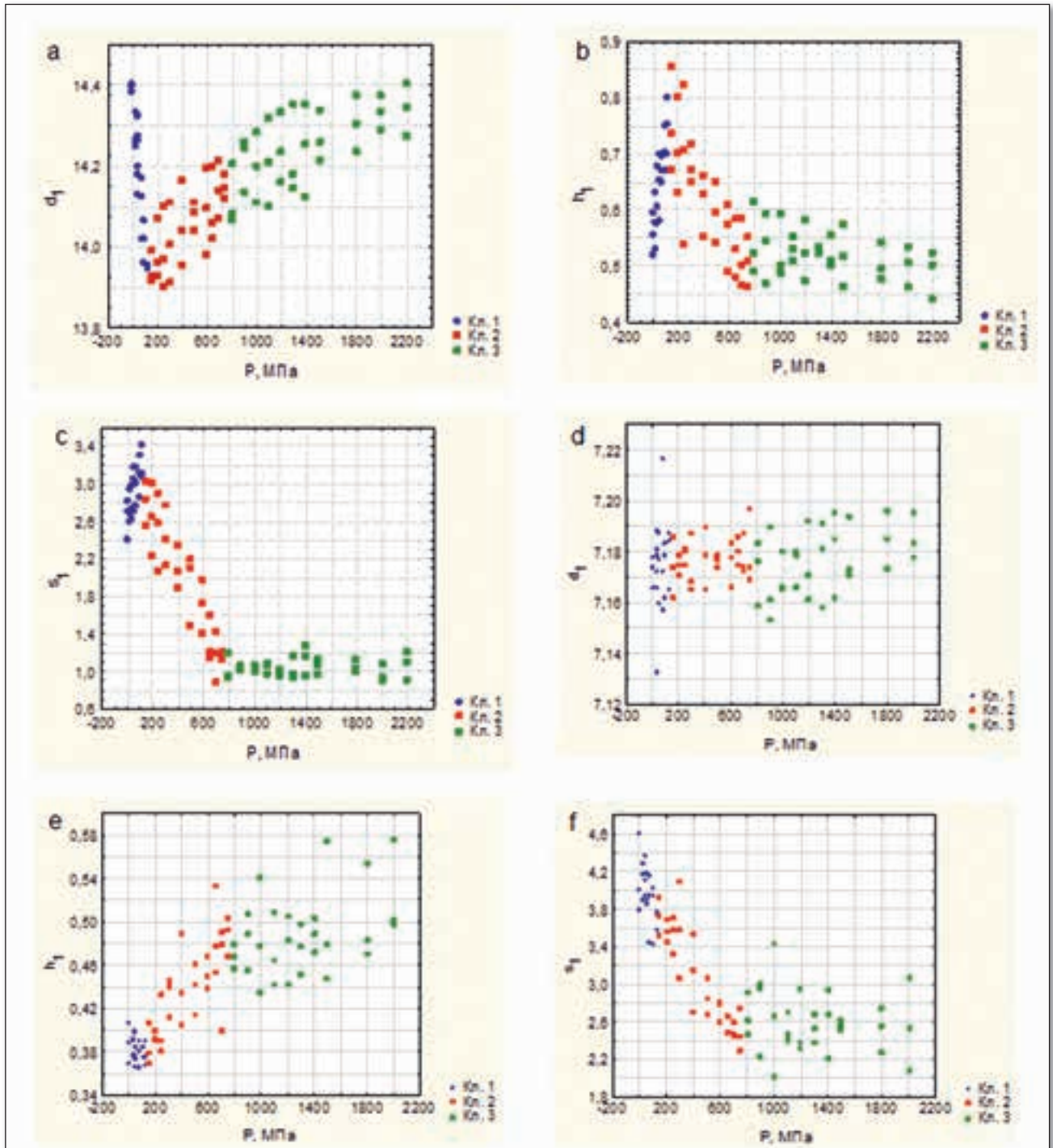


Рис. 2. Изменение межплоскостного расстояния (d_1), полуширины (h_1) и интегральной интенсивности (s_1) для монтмориллонитовой (a, b, c) и каолинитовой (d, e, f) глин с увеличением давления по классам: Кл. 1 — диапазон давлений от 0 до 125 МПа, Кл. 2 — от 125 до 750 МПа, Кл. 3 — от 750 до 2 200 МПа

Из рис. 4 видно, что при возрастании давления до 125 МПа наблюдается существенное уменьшение содержания глинистой ($\Phi_{<5,0}$) и увеличение пылеватой ($\Phi_{5,0-50,0}$) фракций. При повышении давления до 750 МПа содержание глинистых фракций изменяется разнонаправленно, а пылеватой возрастает. При дальнейшем увеличении давления до 2 200 МПа содержание глинистых фракций возрастает, а содержание пылеватой фракции изменяется хаотично. Таким образом, на качественном уровне можно

предположить, что давление оказывает влияние на формирование гранулометрического состава грунтов. При этом установлены два граничных давления: $P = 125$ МПа и $P = 750$ МПа, при которых интенсивность протекания процессов агрегации и диспергации различна. Для подтверждения высказанного предположения о наличии граничных давлений $P = 125$ МПа и $P = 750$ МПа использовали линейный дискриминантный анализ¹ (ЛДА), суть которого сводится к тому, что если границы между клас-

¹ *Линейный дискриминантный анализ (ЛДА)* — нахождение линейных комбинаций признаков для наилучшего различения (дискриминации, распознавания, разделения) двух выборок. Формально задача ЛДА заключается в том, чтобы по данным многомерных наблюдений из двух заранее заданных выборок 1 и 2, которые являются обучающими, построить такую линейную дискриминантную функцию, которая позволила бы многомерные наблюдения из третьей выборки отнести либо к выборке 1, либо к выборке 2. ЛДА позволяет также оценить «качество» обучающей выборки.

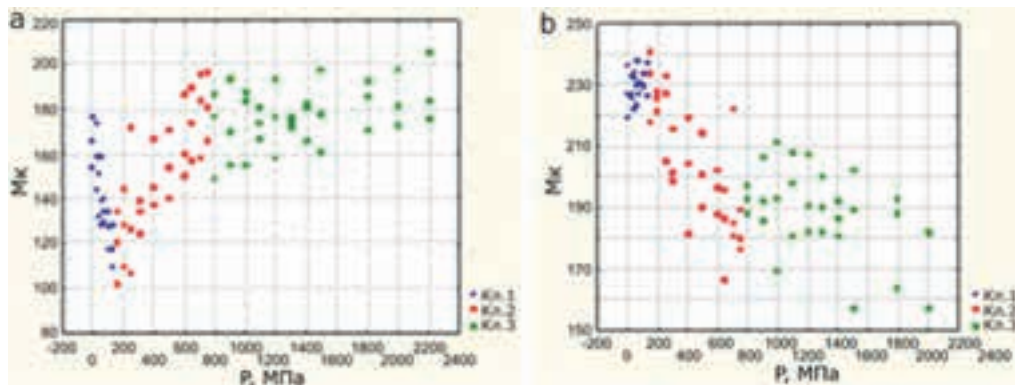


Рис. 3. Изменение «области когерентного рассеивания» Mk монтмориллонитовой (а) и каолинитовой (б) глин в зависимости от давления

сами установлены правомерно, то между ними (классами) должна наблюдаться максимальная распознаваемость [12]. Для этого по критерию «давление» всю выборочную совокупность разделили на три класса. В класс 1 входят экспериментальные данные ($n = 61$), полученные при $P = 0–125$ МПа включительно, в класс 2 — данные ($n = 91$) при $P = 150–750$ МПа включительно и в класс 3 — данные ($n = 167$) при $P = 800–2\ 200$ МПа.

Для каолинитовой и монтмориллонитовой сырых глин было составлено по две дискриминантные функции: первая — для обоснования границы между Кл. 1 и Кл. 2 (Z_{1-2}), вторая — между Кл. 2 и Кл. 3 (Z_{2-3}). В расчетах использовали данные по фракционному составу сырых глин. Выполненные расчеты показали, что правильность распознаваемости всех выборок составляет 100%. Таким образом, было доказано, что граничные значения давления $P = 125$ МПа и $P = 750$ МПа выбраны обоснованно. Это свидетельствует о том, что в каждом классе интенсивность протекания процессов агрегации и диспергации различна, поэтому и условия формирования фракционного состава сырых глин также имеют свою индивидуальную специфику.

На пятом этапе изучалось влияние гранулометрического состава на изменение дифрактометрических показателей монтмориллонитовых и каолинитовых глин. В методическом плане работа проводилась следующим образом. Первоначально для каждого типа глины составлялись выборочные совокупности показателей, характеризующие содержание фракций в глинах (%) ($\Phi_{<0,1}$; $\Phi_{0,1-0,2}$; $\Phi_{0,2-0,5}$; $\Phi_{0,5-1,0}$; $\Phi_{1,0-2,0}$; $\Phi_{2,0-5,0}$ и $\Phi_{5,0-50,0}$), и дифрактометрических показателей (d_1 , s_1 и Mk) в диапазоне давлений от 0 до 2 200 МПа. Затем составлялись многомерные регрессионные уравнения, в которых в качестве «у» поочередно выступали дифрактометрические показатели, а в качестве «х» — совокупность показателей от $\Phi_{<0,1}$ до $\Phi_{5,0-50,0}$. Многомерный регрессионный анализ позволяет определить степень влияния каждой фракции на изменение дифрактометрических показателей с помощью критерия Стьюдента (t). Чем выше значение t по абсолютной величине, тем большее влияние оказывает содержание фракции на дифрактометрические показатели. Вычисления проведены для d_1 , h_1 и Mk . Результаты расчетов показаны в таблице.

Рассмотрим влияние фракционного состава на энергетическую активность исследуемых глин.

В монтмориллонитовой глине наибольшее влияние на комплексный показатель Mk , характеризующий энергетическую активность, оказывают фракции $\Phi_{<0,1}$ и $\Phi_{0,1-0,2}$. При

этом, с увеличением содержания фракций $\Phi_{<0,1}$ энергетическая активность монтмориллонитовой глины снижается ($t_{<0,1} = 5,87$), а при возрастании $\Phi_{0,1-0,2}$, наоборот, увеличивается ($t_{0,1-0,2} = -5,12$). Изменение содержания частиц размером $\Phi_{0,2-0,5}$ и $\Phi_{1,0-2,0}$ оказывает меньшее влияние на изменение Mk , об этом свидетельствуют более низкие значения критерия Стьюдента, которые соответственно составляют $t_{0,2-0,5} = 2,09$ и $t_{1,0-2,0} = -2,83$. Остальные фракции существенного влияния на изменения Mk не оказывают.

В каолинитовой глине наибольшее значение имеет содержание фракции $\Phi_{2,0-5,0}$, с увеличением которого энергетическая активность глины падает ($t_{2,0-5,0} = 2,37$). Остальные фракции существенной роли в изменении Mk не играют. Оценивая влияние фракционного состава на Mk (рис. 5), наблюдаем, что он не оказывает значительного воздействия на энергетическую активность каолинитовой глины.

В монтмориллонитовой глине, наоборот, фракционный состав оказывает значительное влияние на изменение Mk (см. рис. 5). Данный вывод согласуется со строением минералов каолинита и монтмориллонита.

На основании выявленных взаимосвязей между энергетической активностью глин (Mk) и содержанием частиц различного размера разработаны математические модели, позволяющие прогнозировать Mk по данным фракционного состава.

Для монтмориллонитовой глины уравнение имеет следующий вид:

$$Mk = 280,99 + 326,45\Phi_{<0,1} - 270,83\Phi_{0,1-0,2} + 53,95\Phi_{0,2-0,5} - 8,16\Phi_{0,5-1,0} - 13,71\Phi_{1,0-2,0} + 3,01\Phi_{2,0-5,0} - 0,30\Phi_{5,0-50,0} \quad (8)$$

при $R = 0,80$.

Для каолинитовой глины:

$$Mk = 168,75 - 17,67\Phi_{<0,1} + 5,09\Phi_{0,1-0,2} - 1,98\Phi_{0,2-0,5} + 0,29\Phi_{0,5-1,0} - 0,92\Phi_{1,0-2,0} + 2,08\Phi_{2,0-5,0} - 0,09\Phi_{5,0-50,0} \quad (9)$$

при $R = 0,87$

Заключение

Экспериментально установлено, что в формировании минерального и микроагрегатного состава глин давление оказывает разнонаправленное воздействие. Статистически

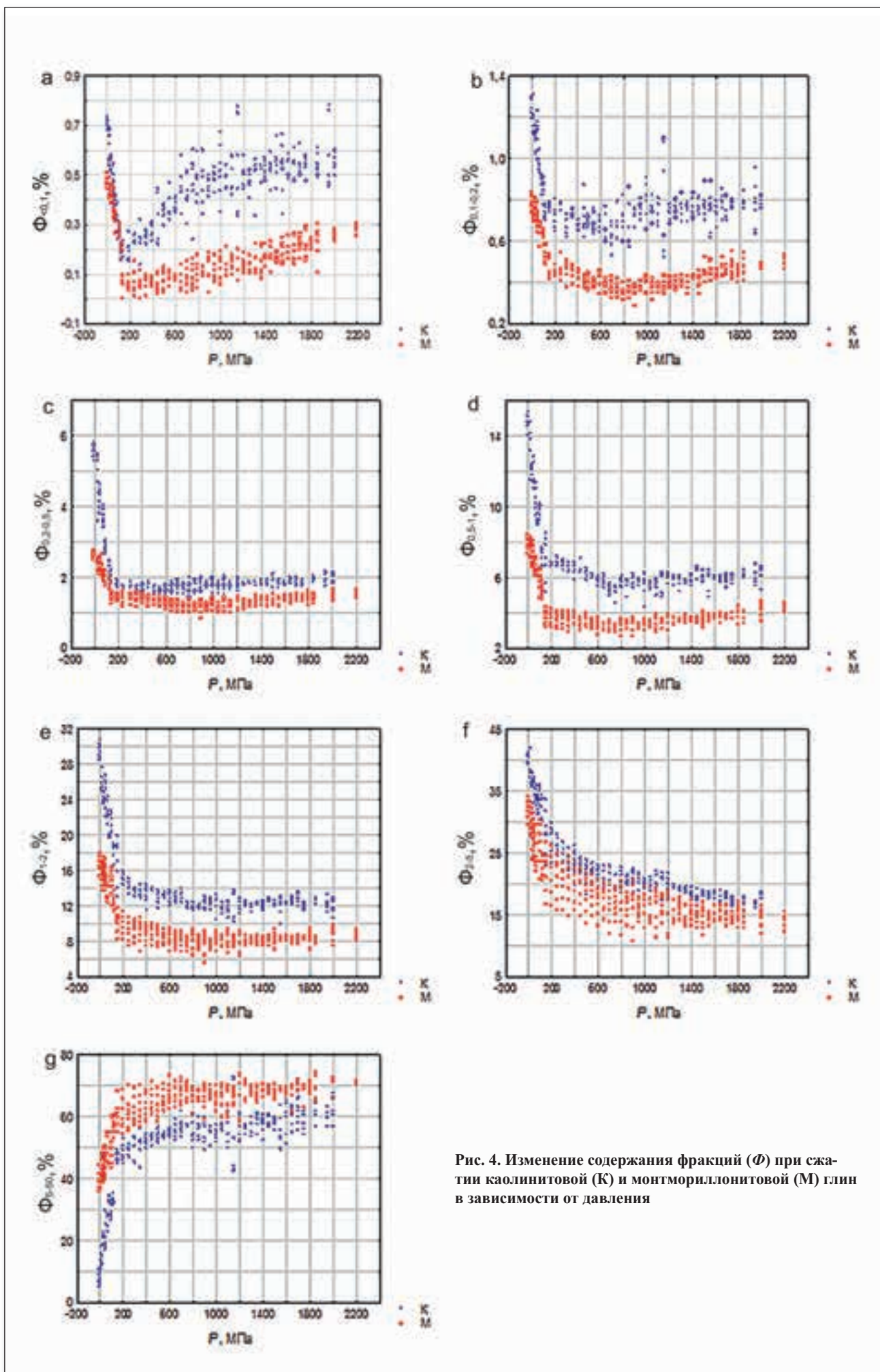


Рис. 4. Изменение содержания фракций (Φ) при сжатии каолинитовой (К) и монтмориллонитовой (М) глины в зависимости от давления

Результаты расчетов критерия Стьюдента (t)

Показатель	Критерий Стьюдента (t)					
	Монтмориллонит			Каолинит		
	d_1	s_1	M_k	d_1	s_1	M_k
$\Phi_{<0,1}$	6,33	-8,30	5,87	-1,73	-1,38	-1,16
$\Phi_{0,1-0,2}$	-4,36	8,99	-5,12	1,05	1,94	0,28
$\Phi_{0,2-0,5}$	4,58	-2,51	2,09	0,25	-1,19	-0,41
$\Phi_{0,5-1,0}$	-0,49	1,79	-0,79	-1,07	2,23	0,12
$\Phi_{1,0-2,0}$	-4,65	2,50	-2,83	1,63	-1,55	-0,60
$\Phi_{2,0-5,0}$	2,38	-2,15	1,88	-1,81	2,95	2,37
$\Phi_{5,0-50,0}$	0,09	-0,60	-0,36	-0,02	0,97	-0,33

доказано, что давления $P = 125$ МПа и $P = 750$ МПа являются граничными, поэтому можно выделить три класса: первый до 125 МПа, второй — от 125 до 750 МПа и третий — больше 750 МПа. В каждом классе интенсивность и направленность процессов формирования минерального состава глин имеют свою индивидуальную специфику.

Выбран и обоснован комплексный показатель M_k , характеризующий энергетический потенциал поверхности глинистой частицы. Он интерпретируется следующим образом: чем меньше значение M_k , тем выше энергетический потенциал поверхности частицы. В монтмориллонитовой глине при давлениях 125 МПа он принимает максимальные значения ($M_k = 14,7$), а с увеличением давления до 2 200 МПа, наоборот, наблюдается его уменьшение ($M_k = 17,7$). В каолиновой глине выявлена иная закономерность: с увеличением давления наблюдается рост энергетического потенциала на поверхности частиц от $M_k = 26,3$ (исходная проба) до $M_k = 18,8$ ($P = 2\ 200$ МПа).

Установлено, что влияние фракционного состава на энергетическую активность каолиновой глины невелико. В монтмориллонитовой глине он, наоборот, оказывает значительное влияние на изменение M_k . Данный вывод согласуется со строением минералов каолинита и монтмориллонита.


На основании выявленных взаимосвязей между энергетической активностью глин (M_k) и содержанием частиц различного размера разработаны математические модели, позволяющие прогнозировать M_k по данным фракционного состава. 



Рис. 5. Влияние гранулометрического состава на изменение M_k (по коэффициенту Стьюдента (t))

Дифрактометрический анализ проб глин проводился на оборудовании сектора наноминералогии Пермского государственного национального исследовательского университета под руководством д.г.-м.н., профессора Б.М. Осовецкого, которому авторы выражают свою глубокую признательность.


СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Горбунов Н.И., Цюрупа И.Г., Шурыгина Е.А. Рентгенограммы, термограммы и кривые обезвоживания минералов, встречающихся в почвах и глинах. М.: Изд-во АН СССР, 1952. 187 с.
- Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1985. 398 с.
- Осипов В.И. Кристаллохимические закономерности гидрофильности глинистых минералов // Вестник Московского университета. Серия 4. Геология. 1976. № 5. С. 107–110.
- Осипов В.И., Соколов В.Н. Глины и их свойства. Состав, строение и формирование свойств. М.: ГЕОС, 2013. 576 с.
- Пушкарева Г.И. Влияние температурной обработки брусита на его сорбционные свойства // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2000. № 6. С. 90–93.
- Рентгенографический количественный фазовый анализ (РКФА) глинистых минералов (каолинита, гидрослюда, монтмориллонита): методические рекомендации № 139. М.: НСОММИ ВИМС, 1999.
- Сапронова Ж.А., Лесовик В.С., Гомес М.Ж., Шайхиева К.И. Сорбционные свойства УФ-активированных глин Ангольских месторождений // Вестник КазНУ. 2015. Т. 18. № 1. С. 91–93.

8. Середин В.В., Красильников П.А., Медведева Н.А. Изменение электрокинетического потенциала глинистых коллоидов в водной и углеводородной средах // Геозкология, инженерная геология, гидрогеология, геокриология. 2017. № 1. С. 66–74.
9. Середин В.В., Растегаев А.В., Медведева Н.А., Паршина Т.Ю. Влияние давления на площадь активной поверхности частиц глинистых грунтов // Инженерная геология. 2017. № 3. С. 18–27.
10. Франк-Каменецкий В.А. Рентгенография основных типов породообразующих минералов (слоистые и каркасные силикаты). Л.: Недра, 1983. 359 с.
11. Шлыков В.Г. Использование структурных характеристик глинистых минералов для оценки физико-химических свойств дисперсных грунтов // Геозкология. 2000. № 1. С. 43–52.
12. Шлыков В.Г. Рентгеновский анализ минерального состава дисперсных грунтов. М.: ГЕОС, 2006. 176 с.
13. Cora I., Dódony I., Pekker P. Electron Crystallographic Study of a Kaolinite Single Crystal // Applied Clay Science. 2014. Vol. 90. P. 6–10.
14. 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. P. 189–209.
15. Ilić B., Mitrović A., Radonjanin V., Malešev M., Zdujić M. Effects of Mechanical and Thermal Activation on Pozzolanic Activity of Kaolin Containing Mica // Applied Clay Science. 2016. Vol. 123 P. 173–181.
16. Lepoitevin M., Janot J.-M., Dejardin P., Balme S., Jaber M., Guégan R., Henn F. Bsa and Lysozyme Adsorption on Homoionic Montmorillonite: Influence of the Interlayer Cation // Applied Clay Science. 2014. Vol. 95. P. 396–402.
17. Pecharsky V.K., Zavalij P.Y. Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials. New York: Springer, 2009. 744 p.
18. Seredin V.V., Rastegayev A.V., Panova E.G., Medvedeva N.A. Changes in Physical-Chemical Properties of Clay under Compression // International Journal of Engineering and Applied Sciences (IJEAS). 2017. Vol. 4. № 3. P. 22–29.
19. Stefani V.F., Conceição R.V., Balzaretto N.M., Carniel L.C. Stability of Lanthanum-Saturated Montmorillonite under High Pressure and High Temperature Conditions // Applied Clay Science. 2014. Vol. 102. P. 51–59.
20. 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. P. 207–216.
21. Zhu X., Zhu Z., Lei X., Yan C. Defects in Structure as the Sources of the Surface Charges of Kaolinite // Applied Clay Science. 2016. Vol. 124–125. P. 127–136.

Summary

Clay is a natural material with energy-active surface. Due to this property, clay is rather widely used in industry as a sorbent agent. However, sorbent activity of clay is different with various pollutants, that is why research is conducted to improve sorbent activity of clay. The objective of the work is to study the influence of pressure and particle-size composition on energy activity on the surface of clay particles. It is deduced from experiments that pressure causes multi-directional effect on formation of mineral and micro-aggregate composition of clay. It is statistically proven that the pressures of $P = 125$ MPa and $P = 750$ MPa are terminal, allowing to distinguish between three classes: the first — under the pressures up to 125 MPa, the second — from 125 to 750 MPa and the third — over 750 MPa. In each class, the intensity and direction of the formation processes of mineral composition of clay have their individual specifics. The complex indicator Mk has been chosen and substantiated as characterizing energy

potential on the surface of a clay particle. It is interpreted in the following way: the lower Mk is the higher is the energy potential on the surface of a particle. In montmorillonite clay under the pressure of 125 MPa the potential reaches its maximum ($Mk = 14.7$) and as the pressure rises to 2 200 MPa, the potential gets reduced ($Mk = 17.7$). A different pattern has been found in kaolinite clay: an increase in pressure is followed by a rise in energy potential on the surface of particles from $Mk = 26.3$ (original sample) to $Mk = 18.8$ ($P = 2\ 200$ MPa). It has been established that the influence of fractional composition on energy activity of kaolinite clay is rather insignificant. In montmorillonite clay, however, the fractional composition has a significant effect on changes in Mk . This conclusion correlates with the structure of kaolinite and montmorillonite minerals. Based on the relations found between energy activity of clays (Mk) and particle content of various size, mathematical models have been developed, allowing to forecast Mk using the data on fractional content. 

CAPTIONS TO FIGURES

Fig. 1. Diffraction pattern with measurable parameters

Fig. 2. Change of interplanar space (d_i), half-width (h_i) and integral intensity (s_i) for montmorillonite (a, b, c) and kaolinite (d, e, f) clay with pressure increase over the range: Кл. 1 — 0–125 MPa, Кл. 2 — 125–750 MPa, Кл. 3 — 750–2 200 MPa

Fig. 3. «Coherent scattering region» change Mk of montmorillonite (a) and kaolinite (b) clay according to pressure change

Fig. 4. Change of fraction content upon compression of kaolinite (K) and montmorillonite (M) clay depending on pressure

Fig. 5. Influence of particle size distribution on Mk change (according to Student's t -coefficient (t))

CAPTIONS TO TABLES

Table. Student's t -test calculation results

REFERENCES

1. *Gorbunov N.I., Cyurupa I.G., Shurygina E.A.* Rentgenogrammy, termogrammy i krivye obezvozhivaniya mineralov, vstrechayushihhsya v pochvah i glinah [Roentgenograms, Thermograms, and Dehydration Curves of the Minerals Encountered in Soil and Clay]. M.: Izd-vo AN SSSR [USSR Academy of Science], 1952. 187 s. (Rus.).
2. *Deryagin B.V., Churaev N.V., Muller V.M.* Poverhnostnye sily [Surface Forces]. M.: Nauka [Science], 1985. 398 s. (Rus.).
3. *Osipov V.I.* Kristallohimicheskie zakonomernosti gidrofil'nosti glinistyh mineralov [Crystal-Chemical Patterns of Hydrophilicity of Clay Minerals] // Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 4. Geologiya [Bulletin of the Moscow State University. Series 4. Geology]. 1976. № 5. S. 107–110. (Rus.).
4. *Osipov V.I., Sokolov V.N.* Gliny i ih svoystva. Sostav, stroenie i formirovanie svoystv [Clays and Their Properties. Composition, Structure and Formation of Properties]. M.: GEOS, 2013. 576 s. (Rus.).
5. *Pushkareva G.I.* Vliyanie temperaturnoj obrabotki brusita na ego sorbcionnye svoystva [Influence of the Temperature Processing of Brucite on its Sorption Properties] // Fiziko-tehnicheskie problemy razrabotki poleznyh iskopaemyh [Physical-Technical Problems of Mining]. 2000. № 6. S. 90–93. (Rus.).
6. Rentgenograficheskij kolichestvennyj fazovyj analiz (RKFA) glinistyh mineralov (kaolinita, gidroslyudy, montmorillonita): metodicheskie rekomendacii № 139 [Quantitative Phase Analysis of Clay Minerals (Kaolinite, Illite, Montmorillonite) by X-Ray Diffraction (QPXRD): Methodological Recommendations № 139]. M.: NSOMMI VIMS [The Scientific Council on the Methods of the Mineralogical Researches of the Russian Scientific-Researching Institute of the Mineral Raw Materials], 1999. (Rus.).
7. *Sapronova Zh.A., Lesovik V.S., Gomes M.Zh., Shajhieva K.I.* Sorbcionnye svoystva UF-aktivirovannyh glin Angol'skih mestorozhdenij [Sorption Properties of UV-activated Clays of Angolan Deposits] // Vestnik KazNITU [Bulletin of the KNRTU]. 2015. T. 18. № 1. S. 91–93. (Rus.).
8. *Seredin V.V., Krasil'nikov P.A., Medvedeva N.A.* Izmenenie elektrokineticheskogo potentsiala glinistyh kolloidov v vodnoj i uglevodorodnoj sredah [Change of Electric Potential of Clay Colloids in Water and Hydrocarbonic Environments] // Geoekologiya, inzhenernaya geologiya, gidrogeologiya, geokriologiya [Geoecology, Geological Engineering, Hydrogeology, Geocryology]. 2017. № 1. S. 66–74. (Rus.).
9. *Seredin V.V., Rastegaev A.V., Medvedeva N.A., Parshina T.Y.* Vliyanie davleniya na ploshhad' aktivnoj poverhnosti chastic glinistyh gruntov [Pressure Influence on the Active Surface Area of Clay Soil Particles] // Inzhenernaya geologiya [Engineering Geology]. 2017. № 3. S. 18–27. (Rus.).
10. *Frank-Kameneckij V.A.* Rentgenografiya osnovnyh tipov porodooobrazujushhih mineralov (sloistye i karkasnye silikaty) [X-Ray Diffraction of Principal Types of Rock-Forming Minerals (Layered and Framework Silicates)]. L.: Nedra [Subsoil], 1983. 359 s. (Rus.).
11. *Shlykov V.G.* Ispol'zovanie strukturnyh harakteristik glinistyh mineralov dlya ocenki fiziko-himicheskikh svoystv dispersnyh gruntov [Usage of Structural Characteristics of Clay Minerals for Evaluation of Physical and Chemical Properties of Dispersive Soil] // Geoekologiya [Geoecology]. 2000. № 1. S. 43–52. (Rus.).
12. *Shlykov V.G.* Rentgenovskij analiz mineral'nogo sostava dispersnyh gruntov [X-Ray Analysis of Mineral Composition of Dispersive Soil]. M.: GEOS, 2006. 176 s. (Rus.).
13. *Cora I., Dódney I., Pekker P.* Electron Crystallographic Study of a Kaolinite Single Crystal // Applied Clay Science. 2014. Vol. 90. P. 6–10. (Rus.).
14. *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. P. 189–209.
15. *Ilić B., Mitrović A., Radonjanin V., Malešev M., Zdujić M.* Effects of Mechanical and Thermal Activation on Pozzolanic Activity of Kaolin Containing Mica // Applied Clay Science. 2016. Vol. 123. P. 173–181.
16. *Lepoitevin M., Janot J.-M., Dejardin P., Balme S., Jaber M., Guégan R., Henn F.* Bsa and Lysozyme Adsorption on Homoionic Montmorillonite: Influence of the Interlayer Cation // Applied Clay Science. 2014. Vol. 95. P. 396–402.
17. *Pecharsky V.K., Zavalij P.Y.* Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials. New York: Springer, 2009. 744 p.
18. *Seredin V.V., Rastegayev A.V., Panova E.G., Medvedeva N.A.* Changes in Physical-Chemical Properties of Clay under Compression // International Journal of Engineering and Applied Sciences (IJEAS). 2017. Vol. 4, № 3. P. 22–29.
19. *Stefani V.F., Conceição R.V., Balzaretto N.M., Carniel L.C.* Stability of Lanthanum-Saturated Montmorillonite Under High Pressure and High Temperature Conditions // Applied Clay Science. 2014. Vol. 102. P. 51–59.
20. *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. P. 207–216.
21. *Zhu X., Zhu Z., Lei X., Yan C.* Defects in Structure as the Sources of the Surface Charges of Kaolinite // Applied Clay Science. 2016. Vol. 124–125. P. 127–136.