

ОЦЕНКА ФОРМ СВЯЗАННОЙ ВОДЫ В ГЛИНАХ

<https://doi.org/10.25296/1993-5056-2018-13-4-5-52-61>

УДК 553.611.08:53/54



Фото: <https://www.look.com.ua/download/61842/2560x1600/>

СЕРЕДИН В.В.*

Пермский государственный национальный исследовательский университет, г. Пермь, Россия, seredin@nedra.perm.ru
Адрес: ул. Букирева, д. 15, г. Пермь, 614990, Россия

МЕДВЕДЕВА Н.А.

Пермский государственный национальный исследовательский университет, г. Пермь, Россия, nata-kladova@yandex.ru

АНЮХИНА А.В.

Пермский государственный национальный исследовательский университет, г. Пермь, Россия, anuhina.com@gmail.com

Аннотация

Глины в ходе литогенеза изменяют состав, структуру и свойства, в том числе и физико-химические. Результатом проведенного термического анализа явились термограммы, на которых установлены четыре пика потери массы связанной воды. Эти пики в авторской интерпретации представлены как различные виды связанной воды в глинах. Полученные экспериментальные данные, с позиции размера структурных элементов, позволили выделить следующие типы воды: рыхлосвязанная и прочносвязанная вода поверхности коллоидов, вода поверхности кристаллитов (минералов) и кристаллической решетки минералов. Выявлено, что при нагревании монтмориллонитовой и каолиновой глин в диапазоне температур до 900°C наблюдаются эндоэффекты, вызванные выделением H₂O и OH⁻, источником которых является адсорбционная вода и вода кристаллической решетки минералов. Для монтмориллонита в высокотемпературном диапазоне были отмечены эндоэффекты, обусловленные выделением CO и CO₂, что связано с наличием в его составе кальцита. Энергетическая активность поверхностей частиц монтмориллонитовой и каолиновой глин распределяется в следующей последовательности: поверхности кристаллита > поверхности коллоида > поверхности прочносвязанной воды коллоида, что не противоречит физической природе формирования глинистой частицы. Выявлено, что в монтмориллонитовой глине наибольшей прочностью связей между молекулами обладает вода поверхности кристаллитов, меньшей — прочносвязанная вода коллоида и наименьшей — рыхлосвязанная вода коллоида. В каолиновой глине наибольшей прочностью связей между молекулами обладает вода поверхности кристаллитов, меньшей — рыхлосвязанная вода коллоида и наименьшей — прочносвязанная вода коллоида. В каолиновой и монтмориллонитовой глинах температура эффекта и теплота дегидратации исследованных форм связанной воды разнонаправлено определяют изменение потери массы связанной воды. Результаты исследований позволили количественно оценить различные формы воды в глинистых минералах.

Ключевые слова:

связанная вода; глина; тепловой эффект; потеря массы воды; монтмориллонит, каолинит; термограммы

Ссылка для цитирования:

Середин В.В., Медведева Н.А., Анюхина А.В., 2018. Оценка форм связанной воды в глинах. Инженерная геология, Том XIII, № 4–5, с. 52–61, <https://doi.org/10.25296/1993-5056-2018-13-4-5-52-61>

EVALUATION OF BOUND WATER FORMS IN CLAYS

VALERY V. SEREDIN*

Perm State National Research University, Perm, Russia, seredin@nedra.perm.ru

Address: Bld. 15, Bukireva St., Perm, 614990, Russia

NATALIA A. MEDVEDEVA

Perm State National Research University, Perm, Russia, nata-kladova@yandex.ru

ANNA V. ANUKHINA

Perm State National Research University, Perm, Russia, anuhina.com@gmail.com

Abstract

Clays during lithogenesis change the composition, structure and properties, including physicochemical. The result of the thermal analysis was thermograms, on which four peaks of loss of bound water mass were established. These peaks in the author's interpretation are presented as different types of bound water in clays. The obtained experimental data, from the position of the size of the structural elements, allowed to distinguish the following types of water: loosely bound and strongly bound water of the surface of colloids, water surface of crystallites (minerals) and the crystal lattice of minerals. It has been revealed that when the montmorillonite and kaolinite clays are heated, endo-effects are observed in the temperature range up to 900°C caused by the release of H₂O and OH⁻, the source of which is adsorption water and crystal lattice water of minerals. For montmorillonite in the high-temperature range, endo-effects due to the release of CO and CO₂ were also noted, which is due to the presence of calcite in its composition. The energy activity of the surfaces of the particles of montmorillonite and kaolinite clays is distributed in the following sequence: the crystallite surface > of the surface of the colloid > of the surface of the strongly bound water of the colloid, which does not contradict the physical nature of the formation of the clay particle. It has been revealed that in montmorillonite clay, the water of the surface of crystallites has the greatest strength of bonds between molecules, the smaller is the strongly bound water of the colloid and the least is loosely bound water of the colloid. In kaolinite clay, the greatest strength of the bonds between molecules is the water of the surface of crystallites, the smaller is the loosely bound water of the colloid and the least strongly bound water of the colloid. In kaolinite and montmorillonite clays, the temperature of the effect and the heat of dehydration of the studied forms of bound water determine the change in the loss of bound water mass in different directions. The results of the studies allowed to quantify various forms of water in clay minerals.

Key words:

bound water; clay; thermal effect; water mass loss; montmorillonite, kaolinite; thermogramm

For citation:

Seredin V.V., Medvedeva N.A., Anukhina A.V., 2018. Evaluation of bound water forms in clays. *Engineering Geology*, Vol. XIII, No. 4–5, pp. 52–61, <https://doi.org/10.25296/1993-5056-2018-13-4-5-52-61>

Актуальность

Глины в ходе литогенеза изменяют состав, структуру и свойства [11], в том числе и физико-химические. Формированием и количественной оценкой связанной воды в глинах занимались многие ученые¹ [3, 13, 17]. В работах [5,7] описано влияние минерального состава глин, их начальной влажности и состава обменных катионов на термическую дегидратацию связанной воды. В работе [12] приведены данные о влиянии размера частиц на вид кривых дегидратации. Выявлено, «чем мельче глинистые минералы, тем резче кривые дегидратации расходятся в области высоких температур». Кроме того, сделан вывод о том, «что в значениях энергий, соответствующим активным центрам на базальных гранях и на сколах кристаллов, нет большого разрыва». В работе [3] представлены результаты исследований по изменению свойств связанной воды в глинах под действием повышающих температур и давлений. По мнению Р.И. Злочевской, при уплотнении водонасыщенных глин в первую очередь удаляется «свободная» вода крупных пор, затем при нагрузках 1–3 МПа — осмоти-

ческая вода, а при давлении более 10 МПа начинается удаление «структурированных гидратных слоев» адсорбционно-связанной воды. По данным [4], ближайшие к твердой поверхности несколько слоев воды, соответствующие влажности глин, близкой к «максимальной гигроскопической», не отжимаются нагрузками в десятки МПа.

Анализ процессов дегидратации глин при нагревании в широком температурном диапазоне многими исследователями рассматривается в качестве важного диагностического критерия [7,8]. Однако, несмотря на вышеприведенные публикации по данному вопросу, экспериментальной информации недостаточно.

Целью данной работы является изучение форм связанной воды в глинах. Для достижения цели были поставлены и решены следующие задачи:

- качественная и количественная оценка газа, выделяемого при нагревании глин;
- выявление взаимосвязи между термодинамическими показателями и потерями массы связанной воды в глинах.

¹ Приклонский В.А., 1955. Грунтоведение. Госгеолгиздат, Москва.

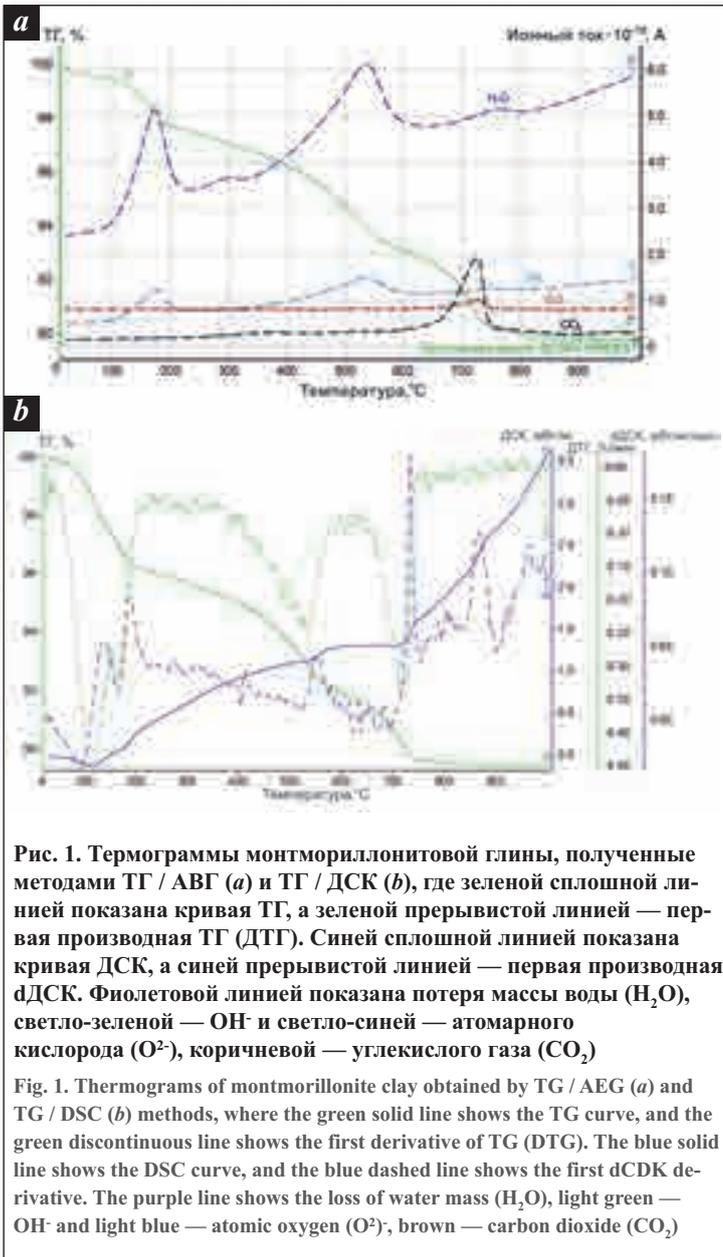


Рис. 1. Термограммы монтмориллонитовой глины, полученные методами ТГ / АВГ (а) и ТГ / ДСК (б), где зеленой сплошной линией показана кривая ТГ, а зеленой прерывистой линией — первая производная ТГ (ДТГ). Синей сплошной линией показана кривая ДСК, а синей прерывистой линией — первая производная ДСК. Фиолетовой линией показана потеря массы воды (H₂O), светло-зеленой — OH- и светло-синей — атомарного кислорода (O²), коричневой — углекислого газа (CO₂)

Fig. 1. Thermograms of montmorillonite clay obtained by TG / AEG (a) and TG / DSC (b) methods, where the green solid line shows the TG curve, and the green discontinuous line shows the first derivative of TG (DTG). The blue solid line shows the DSC curve, and the blue dashed line shows the first dCDK derivative. The purple line shows the loss of water mass (H₂O), light green — OH- and light blue — atomic oxygen (O²), brown — carbon dioxide (CO₂)

Объектом исследования являются каолиновая и аргиллитоподобная монтмориллонитовая глины. По результатам рентгенофазового анализа аргиллитоподобная монтмориллонитовая глина состоит из следующих минералов (%): монтмориллонит — 75; каолинит — 3,6; кварц — 11,4; альбит — 6,7; кальцит — 3,3; а каолиновая глина: каолинит — 76,7; монтмориллонит — 15,6; кварц — 7,7 [15].

В исходных образцах аргиллитоподобной монтмориллонитовой глины содержание фракции <1 мкм составляет 10,5%; фракции 1–5 мкм — 46%; фракции 5–50 мкм — 43,4% и фракции 50 мкм — 0,1%. В образцах каолиновой глины содержание фракции < 1 мкм составляет 13,9%; фракции 1–5 мкм — 51,9%; фракции 5–50 мкм — 34,2% [15].

Методика исследований

Подготовка исходных образцов включала растирание в агатовой ступке исходных глин, после чего грунт пересыпали в бюксы, которые помещали в эксикатор на семь-десять дней для выравнивания начальной влажности.

Совмещенный термогравиметрический анализ (ТГ-ДСК / ДТА) проводили на синхронном термоанализаторе STA 409 PC Luxx фирмы Netzsch-Geratebau GmbH

(Германия). Этот прибор совмещает два метода: термогравиметрического анализа (ТГ / ДТА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Анализ выделяющихся газов (АВГ) при термодеструкции анализируемых образцов проведен с применением масс-спектрометра MS 403C Aeolos, который совмещен с прибором STA 449 F3 фирмы Netzsch-Geratebau GmbH.

Образец после измельчения помещали в корундовый тигель и нагревали до температуры 1000°C со скоростью 10°C/мин. Исследования проводились в динамической газовой атмосфере с применением Ar (скорость подачи газа составляла 10 мл/мин для весовой системы и 20 мл/мин для измерительной камеры).

Результаты экспериментальных исследований и их обсуждение

Результаты представлены на термограммах (рис. 1, 2) в виде кривой ТГ, которая отражает изменения (потери) массы вещества (m, %) и скорости потери массы (V_m, % в мин) как первой производной от ТГ. По кривой ДСК оценивали величину удельного теплового потока — тепла, затраченного на потерю массы вещества (Q, Дж/г) и скорость теплового потока (V_Q, Дж/г в мин) как первую производную от ДСК.

Данные масс-спектрального анализа газовой фазы (АВГ) отражены на термограммах в виде кривых изменения потери вещества с соответствующей атомной массой. Так, вещество с атомной массой 18 идентифицировалось как вода (H₂O), 17 — гидроксильная группа (OH), 16 — атомарный кислород (O²), 28 — оксид углерода (CO), 44 — углекислый газ (CO₂).

Классификация вещества, выделяемого при нагревании глин

Для аргиллитоподобной монтмориллонитовой глины (далее монтмориллонитовая глина). Результаты первичной обработки термогравиметрического анализа (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) глин представлены на рис. 1. По термогравиметрическим кривым (ТГ) можно выделить четыре температурных диапазона с изменяющейся скоростью потери массы (с максимумом, или точкой перегиба, на кривой ТГ). Различия касаются ширины и положения температурных интервалов, значений изменения массы и скорости потери массы (ТГ). На ТГ-кривой наблюдаются три пика в температурных интервалах: первый пик 100°–160°C, второй — при 500°–540°C и третий — при 700°–730°C. Протяженность пиков по температуре обусловлена градиентным распределением воды в приповерхностном слое образца.

По показателю скорости потери массы (V_m) первый пик разделяется на два подпика: первый при температуре около 100°C со скоростью потери массы вещества V_{m-1} = 0,44% в мин, второй при температуре около 160°C со скоростью потери массы V_{m-2} = 0,20% в мин (табл. 1).

Таким образом, с учетом анализа кривых нагревания в монтмориллонитовой глине по кривым ТГ и ДТГ выделяются четыре пика (класса) потери массы вещества.

Для каолиновой глины. На рис. 2, b представлены термограммы, полученные методами ТГ и ДСК. Анализ изменения кривой ТГ показал, что в каолиновой глине выделяются четыре пика (класса) потери массы вещества. Первый пик установлен при температуре 85°C, второй — 147°C, третий — 503°C, четвертый — 802°C.

Сопоставляя полученный экспериментальный материал, а также опубликованные ранее результаты [19, 20], можно предположить, что в адсорбционном процессе участвуют поверхности различных структурных элементов глин. Так, на уровне коллоида выделяются слои рыхлосвязанной — РВК (класс 1) и прочносвязанной — ПВК (класс 2) форм воды. Известно [15], что в строении коллоида принимают участие несколько десятков глинистых кристаллитов, имеющих размер около 180Å в монтмориллоните и около 240Å в каолините. При этом в монтмориллонитовом кристаллите содержится около 13, а в каолинитовом около 24 структурных слоев. Полученные авторами данные не противоречат результатам других ученых [1]. Так, например, в монтмориллонитовой глине острова Сахалин содержатся кристаллиты, в состав которых входит от 10 до 100 структурных слоев. Можно предположить, что кристаллит является структурным элементом, «кирпичиком», из которого образуются коллоиды, а из коллоидов формируются агрегаты, слагающие глинистые грунты. Согласно этой последовательности, кристаллит как минерал должен непосредственно принимать участие в сорбции воды. Представленные рассуждения позволяют на данном этапе предположить еще один класс связанной воды и выделить воду поверхности кристаллитов (минералов) — ВПК (класс 3). Этот вывод не противоречит данным² [18]. Так, в работе [18] авторы, исследовавшие сорбцию глинами паров воды и углеводородов, указали, что «адсорбция происходила преимущественно в межслойных микропорах, по-видимому, на минеральных поверхностях».

С учетом строения кристаллической решетки минералов (кристаллитов) в исследованных глинах присутствует вода кристаллической решетки — ВГМ (класс 4).

Исходя из выше изложенных обоснований, потерю масс (m) связанной воды в глинах можно разделить на классы следующим образом:

- класс 1 — рыхлосвязанная вода поверхности коллоидов — РВК — m_p ;
- класс 2 — прочносвязанная вода поверхности коллоидов — ПВК — $m_{п}$;
- класс 3 — вода поверхности минералов (кристаллитов) — ВПК — $m_{он}$;
- класс 4 — вода кристаллической решетки минералов — ВГМ — $m_{пк}$.

Под водой кристаллической решетки минералов понимается химически связанная вода, входящая в решетку структурных слоев, и вода поверхности структурных слоев, слагающих кристаллит, т.е. вода, находящаяся внутри кристаллита (минерала).

Следует отметить, что вопросами классификации воды в грунтах занимались многие ученые: А.Ф. Лебедев, Дж. Боюкос, А.А. Роде, С.И. Долгов, Р.И. Злочевская, Е.М. Сергеев, В.Т. Трофимов, В.И. Осипов, В.Н. Соколов и др. Классификации воды и их сопоставление приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что классификации воды в грунтах отличаются большим, в основном терминологическим, разнообразием. Более подробно рассмотрим классификацию Е.М. Сергеева и др.² с позиций размерности структурных элементов грунта. На уровне кристаллической решетки ($10\text{--}30\text{Å}$) ими выделяется прочносвязанная вода «углов и сколов поверхности кристаллической решетки»,

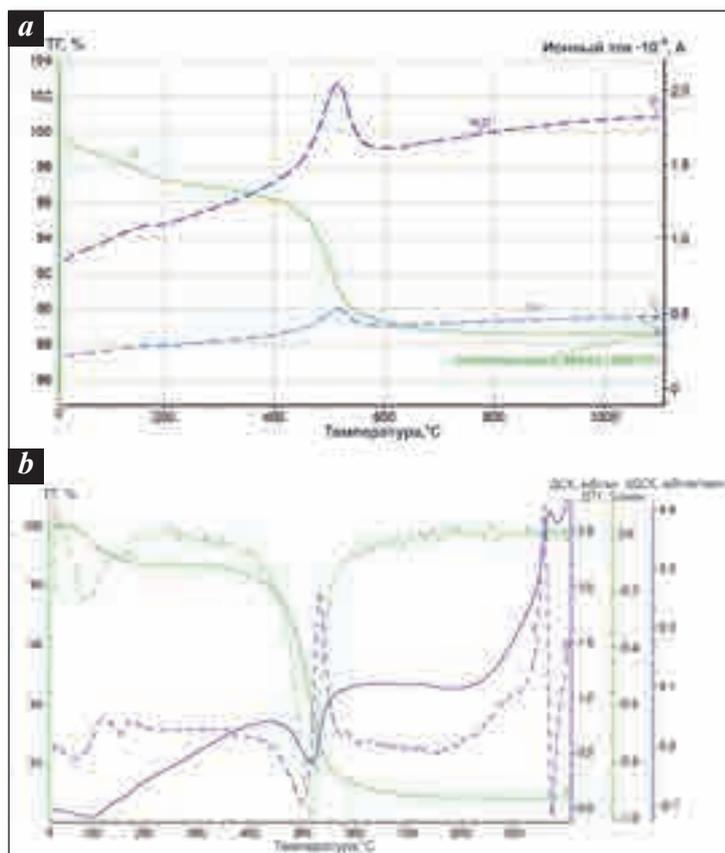


Рис. 2. Термограммы каолиновой глины, полученные методами ТГ / АВГ (а) и ТГ / ДСК (б), где зеленой сплошной линией показана кривая ТГ, а зеленой прерывистой линией — первая производная ТГ (ДТГ). Синей сплошной линией показана кривая ДСК, а синей прерывистой линией — первая производная dДСК. Фиолетовой линией показана потеря массы воды (H_2O), светло-зеленой — OH^- , светло-синей — атомарного кислорода (O^2), коричневой — углекислого газа (CO_2)

Fig. 2. Thermograms of kaolinite clay obtained by TG / AEG (a) and TG / DSC (b) methods, where the green solid line shows the TG curve, and the green discontinuous line is the first derivative of TG (DTG). The blue solid line shows the DSC curve, and the blue dashed line shows the first dDSC derivative. The purple line shows the loss of water mass (H_2O), light green — OH^- and light blue — atomic oxygen (O^2), brown — carbon dioxide (CO_2)

на уровне минерала ($150\text{--}250\text{Å}$) — прочносвязанная «вода ближней гидратации ионов» и «базальных поверхностей минералов». На уровне коллоидов ($10000\text{--}30000\text{Å}$) рыхлосвязанная «вторично ориентированная вода полислоев» или пленочная, а также осмотическая вода, которая формирует диффузный слой мицеллы.

Таким образом, предложенная авторами классификация вод соотносится с классификацией Е.М. Сергеева и др. следующим образом:

- класс 1 — «рыхлосвязанная вода поверхности коллоидов» — рыхлосвязанная «осмотическая вода» по Е.М. Сергееву;
- класс 2 — прочносвязанная вода поверхности коллоидов — рыхлосвязанная «вторично ориентированная вода полислоев» или пленочная вода по Е.М. Сергееву;
- класс 3 — вода поверхности минералов (кристаллитов) — прочносвязанная «вода ближней гидратации ионов» и «базальных поверхностей минералов» по Е.М. Сергееву;

² Сергеев Е.М., Голодковская Г.А., Зиангиров Р.С., Осипов В.И., Трофимов В.Т., 1973. Грунтоведение. Издательство МГУ, Москва.

Таблица 1
Table 1

Классификации связанной воды в грунтах Classification of bound water in soils							
Лебедев А.Ф. [6]	Боюкос Дж. [16]	Роде А.А. [13]	Долгов С.И. [2]	Злочевская Р.И. [3]	Сергеев Е.М. ²	Трофимов В.Т. ³	Осипов В.И., Соколов В.Н. [11]
Категории воды							
Кристаллизационная и химически связанная вода	–	Сорбированная на плоскости кристалла, сорбированная на боковых гранях кристалла	Сорбированная на плоскости кристалла	Прочносвязанная: – вода кристаллической решетки минерала; – вода «ближней гидратации обменных катионов кристаллической решетки». Слабосвязанная вода	Кристаллизационная и химически связанная вода	Связанная: вода кристаллической решетки минералов (конституционная и кристаллизационно связанная)	Химически связанная: кристаллизационная (в структуре кристалла) и конституционная
Гигроскопическая	Связанная вода	Прочносвязанная вода	Прочносвязанная вода	Вода полислоистой адсорбции	Связанная: прочносвязанная вода	Связанная: адсорбционная вода	Физически связанная: адсорбционная
Пленочная	Капиллярная вода	Рыхлосвязанная вода	Рыхлосвязанная вода	Рыхлосвязанная вода: вода микро- и макрокапилляров, вода осмотически связанная	Связанная: рыхлосвязанная вода	Переходная: осмотически поглощенная вода	Физически связанная: осмотическая (связанная ионами диффузного слоя)
Гравитационная вода: капиллярная, подвешенная гравитационная в состоянии падения	Свободная вода	Подвешенная вода свободная гравитационная	Капиллярная	Свободная	Свободная вода: капиллярная, гравитационная	Переходная: капиллярная вода. Свободная вода: иммобилизованная и текучая	Свободная: капиллярная, иммобилизованная, вода грунтового потока

Таблица 2
Table 2

Результаты термического ДСК / ТГ и ТГ / АВГ анализов монтмориллонитовой глины The results of thermal DSC / TG and TG / AEG analyzes of montmorillonite clay								
Показатели	Класс 1 (РВК)		Класс 2 (ПВК)		Класс 3 (ВПК)		Класс 4 (ВГМ)	
	Схема насыщения глины водой							
	ВСС*	НВ**	ВСС	НВ	ВСС	НВ	ВСС	НВ
Потеря массы, m , %	4,6683	16,62	0,8900	1,29	3,84	3,21	2,493	2,22
Скорость потери массы, V_m , % в мин.	0,4383	1,57	0,198	0,27	0,0985	0,084	0,2038	0,051
Температура, $T^\circ\text{C}$	102,33	113,27	164,00	178,9	528,66	534,73	719,33	719,33
Удельный тепловой эффект, Q , Дж/г	121,16	299,67	4,0167	3,12	11,11	5,91	18,16	37,96
Скорость теплового эффекта, V_Q , Дж/г в мин.	11,3717	26,27	1,0100	0,92	0,9283	0,87	2,1067	4,46
Площадь $S_{H_2O} \cdot 10^{-10}/\text{Å}^2$	89,29		2,10		104,33		4,93	
Площадь $S_{on} \cdot 10^{-10}/\text{Å}^2$	22,28		1,8		27,20		3,79	
Площадь $S_{CO_2} \cdot 10^{-10}/\text{Å}^2$	0		0		0		47,61	

Примечание: ВСС* — воздушно сухое состояние; НВ** — с насыщением водой из воздуха в эксикаторе

² Трофимов В.Т., Королев В.А., Вознесенский Е.А., Голодковская Г.А., Васильчук Ю.К., Зиангиров Р.С., 2005. Грунтоведение. Издательство МГУ, Москва.

Валовый химический состав глинистой фракции
The gross chemical composition of the clay fraction

Глина	Оксиды, мас.%,												
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	ППП
Монтмориллонитовая	51,0	0,85	12,06	9,37	0,014	0,20	4,72	3,80	1,06	1,66	0,13	0,05	15,38
Каолиновая	58,63	1,89	23,54	2,45	0,012	0,01	0,32	0,26	0,29	0,49	0,02	0,05	12,17

Примечание: ППП — потери при прокаливании

класс 4 — вода кристаллической решетки минералов — прочносвязанная вода «углов и сколов поверхности кристаллической решетки» по Е.М. Сергееву.

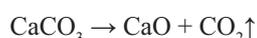
Полученные экспериментальные данные с позиций размерности структурных элементов грунта согласуются по физическому смыслу с классификацией связанной воды в глинах, разработанной Е.М. Сергеевым и др.² Данная группировка связанной воды является локальной и приведена для удобства обсуждения экспериментальных данных по оценке состава газа при нагревании глин.

Оценка состава газа, выделяемого при нагревании глин

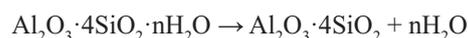
Для монтмориллонитовой глины. Анализ кривых ТГ / АВГ (см. рис. 1, а) показал, что при нагревании глины наблюдается выделение газов. Для количественной оценки выделяемых газов использовали площадь пика S — как показатель объема выделенного газа (табл. 2).

Из табл. 2 видно, что во всех классах выделяется газовая фаза в виде воды и гидроксидов, а в классе 4 дополнительно выделяется углекислый газ и оксид углерода. Источником H₂O и OH⁻ в глинах является адсорбционная вода и вода кристаллической решетки минералов⁴. Валовый химический анализ (табл. 3) показал, что в состав глины входят карбонаты (оксиды кальция), которые и являются источником CO и CO₂³. Наибольшее количество газа в виде воды и гидроксидов приурочено к классу 3 ($S_{H_2O} = 104 \cdot 10^{-10}/\text{Å}^2$ и $S_{OH^-} = 27 \cdot 10^{-10}/\text{Å}^2$). Обнаруженный факт является неожиданным, т.к. предполагалось, что максимальным будет удаление молекулярной воды, что соответствует первому классу. Данное обстоятельство может быть обусловлено дегидратацией глинистого минерала за счет атомов кислорода и гидроксильных групп базисных поверхностей [11]. Следующий по объему выделения газов идет класс 1 ($S_{H_2O} = 89 \cdot 10^{-10}/\text{Å}^2$, гидроксидов $S_{OH^-} = 22 \cdot 10^{-10}/\text{Å}^2$), затем класс 4 ($S_{H_2O} = 5 \cdot 10^{-10}/\text{Å}^2$, $S_{OH^-} = 4 \cdot 10^{-10}/\text{Å}^2$) и класс 2 ($S_{H_2O} = 2,1 \cdot 10^{-10}/\text{Å}^2$, $S_{OH^-} = 1,8 \cdot 10^{-10}/\text{Å}^2$).

Следует отметить, что при нагревании глины до температуры 719°C (класс 4) в ней протекают процессы разложения карбонатов на оксид кальция и углекислый газ [16]:



Кроме того, протекают процессы дегидратации монтмориллонита:



Таким образом, в формировании массы класса 4 ($m_{ПК}$), кроме воды кристаллической решетки монтмориллонита участвуют продукты разложения карбоната кальция.

Нагревание монтмориллонитовой глины сопровождается выделением в классах 1, 2 и 3 только H₂O и OH⁻, а в классе 4 дополнительно CO и CO₂.

Для каолиновой глины. Анализ кривых ТГ / АВГ (см. рис. 2, а) показал, что при нагревании глины наблюдается выделение H₂O и OH⁻ (табл. 4). Наибольшее количество газа в виде воды и гидроксидов отнесено к классу 3 ($S_{H_2O} = 365,8 \cdot 10^{-10}/\text{Å}^2$ и $S_{OH^-} = 91,2 \cdot 10^{-10}/\text{Å}^2$) и классу 1 ($S_{H_2O} = 161 \cdot 10^{-10}/\text{Å}^2$, гидроксидов $S_{OH^-} = 44 \cdot 10^{-10}/\text{Å}^2$). В классах 2 и 4 выделения газа установить не удалось. Отсутствие CO и CO₂ можно объяснить незначительным содержанием карбонатов в минерале (см. табл. 3) по сравнению с монтмориллонитом, а отсутствие воды для класса 2, вероятно, малым ее содержанием, которое не фиксируется прибором.

Следует отметить, что при нагревании каолиновой глины до температуры 902°C (класс 4) на ДСК / ТГ кривых наблюдаются экзотермические эффекты, обусловленные процессами кристаллизации аморфных продуктов с образованием муллита и кристобалита [16]. Отсюда, в формировании массы $m_{ПК}$ вода кристаллической решетки каолина играет подчиненную роль, а ведущее место отводится фазовым переходам.

Таким образом, при нагревании монтмориллонитовой глины в классах 1, 2 и 3 выделяется H₂O и OH⁻, а в классе 4 дополнительно CO и CO₂. При нагревании каолиновой глины в классах 1 и 3 выделяется H₂O и OH⁻, а в классах 2 и 4 состав газа установить не удалось.

Наличие различного содержания масс связанной воды на поверхностях структурных элементов (коллоидов и минералов) свидетельствует о том, что исследуемые поверхности имеют различный энергетический потенциал. Поэтому ниже рассмотрен вопрос по оценке энергетического потенциала (активности) поверхностей исследуемых структурных элементов глин.

Оценка энергетической активности поверхностей структурных элементов глин

Для реализации поставленных задач проведены дополнительные экспериментальные исследования, суть которых сводилась к насыщению парами воды из воздуха анализируемых глинистых образцов. При максимальном насыщении глин парами воды энергетически «слабые»

² Хабас Т.А., Кулинич Е.А., Егорова Е.Ю., 2007. Термогравиметрический метод анализа силикатных материалов. ТПУ, Томск.

Обобщенные результаты термического ДСК / ТГ и ТГ / АВГ анализа каолиновой глины
Generalized results of thermal DSC / TG and TG / AEG analysis of kaolinite clay

Показатели	Каолиновая глина							
	Класс 1 (РВК)		Класс 2 (ПВК)		Класс 3 (ВПК)		Класс 4 (ВГМ)	
	Схема насыщения глины водой							
	ВСС*	НВ**	ВСС	НВ	ВСС	НВ	ВСС	НВ
Потеря массы, $m, \%$	2,10	16,31	0,30	0,61	8,07	6,02	1,91	0,37
Скорость потери массы, $V_m, \%$ в мин	0,28	1,77	0,05	0,18	0,27	0,15		0,008
Температура, $T, ^\circ\text{C}$	84,17	106,37	147,83	174,2	503,83	525,17	802,50	958,67
Удельный тепловой эффект, $Q, \text{Дж/г}$	47,45	314,27	0,80	0,75	111,50	116,6	26,26	34,06
Скорость теплового эффекта, $V_Q, \text{Дж/г}$ в мин	5,26	29,64	0,25	0,26	8,10	10,76		6,85
Площадь $S_{H_2O} \cdot 10^{-10}/\text{Å}^2$	161,44		1,2		365,8		0	
Площадь $S_{OH} \cdot 10^{-10}/\text{Å}^2$	44,26		0,5		91,2		0	

Примечание: ВСС* — воздушно сухое состояние; НВ** — с насыщением водой из воздуха в эксикаторе

поверхности дополнительно возьмут на себя воду, а количество воды на энергетически «сильных» поверхностях останется без изменений, так как они первыми взяли на себя воду даже при дефиците ее в воздухе. Поэтому по изменению показателя потери массы воды (m) можно судить об энергетической активности исследуемых поверхностей, т.е. изменение m — некоторая условная величина, характеризующая силу взаимодействия между кислородом структуры минерала и водородом молекулы воды, а на гидроксильной поверхности — между водородом гидроксила и кислородом молекулы воды.

Для монтмориллонитовой глины. Результаты представлены в табл. 1, из которой видно, что в глинах в воздушно сухом состоянии (ВСС) распределение потери масс вещества находится в следующей последовательности: $m_p = 4,7\%$; $m_{он-} = 3,8\%$; далее $m_{ПК} = 2,5\%$ и $m_{П} = 0,9\%$. При насыщении глины парами воды (НВ) потеря массы воды поверхности кристаллита ПВК не только не увеличилась, а даже несколько уменьшилась — с $m_{он-} = 3,8\%$ до $m_{он-} = 3,2\%$, масса прочносвязанной воды коллоида увеличилась на 144%, а рыхлосвязанной воды коллоида также увеличилась на 356%.

Таким образом, энергетическая активность поверхностей частиц монтмориллонитовой глины распределяется в следующей последовательности: поверхности кристаллита ($m_{он-}$) > коллоида ($m_{П}$) > прочносвязанной воды коллоида (m_p), что не противоречит физической природе формирования глинистой частицы [10].

Для каолиновой глины. Результаты представлены в табл. 3. Из табл. 3 видно, что в глинах «частично» насыщенных водой распределение потери массы вещества находится в следующей последовательности: $m_{он-} = 8,7\%$; $m_p = 2,1\%$; $m_{ПК} = 1,9\%$ и $m_{П} = 0,3\%$. При полном насыщении глины парами воды потеря массы воды поверхности коллоида ПВК также, как и в случае монтмориллонита уменьшилась до $m_{он-} = 6,1\%$. Масса прочносвязанной и рыхлосвязанной воды коллоида увеличилась на 200% и 770%, соответственно.

Отсюда, энергетическая активность поверхности частиц каолиновой глины распределяется в следующем по-

рядке: поверхности кристаллита ($m_{он-}$) > коллоида ($m_{П}$) > прочносвязанной воды коллоида (m_p).

В качестве второго критерия оценки энергетической активности исследуемых поверхностей использован показатель скорость потери массы V_m . Чем ниже скорость, тем прочнее связь между сорбируемым веществом и поверхностью глинистых частиц и тем энергетически сильнее поверхность.

Для монтмориллонитовой глины. Поверхность кристаллитов (класс 3) обладает наибольшей энергией, так как $V_{mOH-} = 0,1\%$ в мин принимает наименьшие значения, далее в сторону уменьшения энергии идут поверхности ПВК ($V_{mП} = 0,198\%$ в мин) и РВК ($V_{mР} = 0,44\%$ в мин).

Для каолиновой глины. Поверхность кристаллитов (класс 3) обладает наибольшей энергией, так как $V_{mOH-} = 0,15\%$ в мин принимает наименьшие значения, далее в сторону уменьшения энергии идут поверхности ПВК ($V_{mП} = 0,18\%$ в мин) и РВК ($V_{mР} = 1,77\%$ в мин).

Таким образом, энергетическая активность поверхностей структурных элементов монтмориллонитовой и каолиновой глин распределяется в следующей последовательности (по уменьшению): поверхности кристаллита ($m_{он-}$) > коллоида ($m_{П}$) > прочносвязанной воды коллоида (m_p), что не противоречит физической природе формирования глинистой частицы [10, 14]. Различный энергетический потенциал на исследуемых поверхностях, вероятно, оказывает влияние на свойства воды. Поэтому ниже посредством термодинамических показателей, попытаемся оценить свойства связанной воды.

Изменение свойств связанной воды в глинах по термогравиметрическим показателям

Для решения данного вопроса используем корреляционный анализ. Результаты расчетов приведены в табл. 5. Скорость теплового потока V_Q интерпретируется нами как свойство воды, а скорость потери массы V_m — как энергетический потенциал поверхности частицы.

Из таблицы видно, что в монтмориллонитовой глине выявлены статистические связи между m_p и V_Q ($r = 0,85$). Интерпретируя V_Q как свойство воды, можно предполо-

Расчетные значения коэффициентов корреляции (r) и Стьюдента (t) между потерей массы связанной воды и термическими показателямиThe calculated values of correlation coefficients (r) and Student (t) between the loss of bound water mass and thermal indices

Тип связанной воды	Показатели	Монтмориллонитовая глина				Каолиновая глина			
		$V(m)$, % в мин	$T, ^\circ\text{C}$	Q , Дж/г	V_Q , Дж/г в мин	$V(m)$, % в мин	$T, ^\circ\text{C}$	Q , Дж/г	V_Q , Дж/г в мин
Рыхлосвязанная вода коллоида, m_p , %	r	0,99	0,81	0,83	0,85	1,00	0,94	0,97	0,98
	t_p	15,65	0,91*	3,14	-3,32	14,31	-0,58*	2,21*	-1,70*
Прочносвязанная вода коллоида, m_{II} , %	r	0,89	0,70	-0,25*	-0,08*	0,86	0,90	-0,18*	-0,19*
	t_{II}	3,28	-0,33*	0,20*	-0,60*	2,76*	1,09*	3,303	-3,056
Вода поверхности кристаллитов, $m_{он-}$, %	r	0,87	0,17*	0,83	0,55*	0,85	-0,70	-0,72	-0,83
	$t_{он-}$	3,71	-0,87*	0,24*	0,91*	-1,73*	-1,48*	1,56*	-1,24*

Примечание: t^* — коэффициенты Стьюдента не значимые, m — потеря массы воды

жить, что с увеличением массы m_p связь между молекулами рыхлосвязанной воды коллоида возрастает. Это, вероятно, связано с составом обменных катионов, которые участвуют и повышают прочность связи между молекулами этого слоя воды [9, 11]. Статистических связей между m_{II} и V_Q , а также между $m_{он-}$ и V_Q выявить не удалось, это свидетельствует о том, что свойства этих форм воды изменяются незначительно при увеличении их массы.

В каолиновой глине также установлены связи между m_p и V_Q ($r = 0,98$), где с увеличением потери массы связь между молекулами рыхлосвязанной воды возрастает. Это, вероятно, также связано с составом обменных катионов. Свойства же прочносвязанной воды коллоида V_Q достаточно слабо реагируют на потерю m_{II} , о чем свидетельствуют незначимые коэффициенты корреляции между ними $r = -0,19 < r_k = 0,63$, где r_k — критическое значение коэффициента корреляции. Выявлена связь между $m_{он-}$ и V_Q ($r = -0,83$). Наличие обратной связи между $m_{он-}$ и V_Q свидетельствуют о том, что с увеличением массы воды прочность связей между молекулами воды снижается, что не противоречит классической теории формирования связанной воды в глинах [3].

Таким образом, с увеличением массы (m) свойства воды изменяются разнонаправлено. Так, с увеличением массы прочность связей между молекулами воды поверхности кристаллитов в каолиновой глине уменьшается, а в монтмориллонитовой глине напротив — возрастает. Свойства прочносвязанной воды коллоида слабо реагируют на изменение массы. Прочность же связей между молекулами рыхлосвязанной воды коллоида возрастает с увеличением величины массы этой формы воды.

Оценка свойств связанной воды в глинах по статистическим показателям

Для этого рассчитывались уравнения множественной регрессии и критерий Стьюдента (см. табл. 5). Критерий Стьюдента (t) трактуется следующим образом — чем больше значение t , тем прочнее связь между молекулами воды.

В монтмориллонитовой глине по скорости теплового эффекта V_Q коэффициент Стьюдента распределяется в последовательности $t_{он-} = 0,91 > t_{II} = -0,60 > t_p = -3,32$.

Следовательно, наибольшей прочностью связей между молекулами обладает вода поверхности кристаллитов, меньшей — прочносвязанная вода коллоида и наименьшей — рыхлосвязанная вода коллоида. Полученные результаты не противоречат данным [4].

В каолиновой глине по скорости теплового эффекта V_Q коэффициент Стьюдента распределяется в следующей последовательности $t_{он-} = -1,24 > t_p = -1,70 > t_{II} = -3,056$. Из этого следует, что наибольшей прочностью связей между молекулами обладают воды поверхности кристаллитов, меньшей — рыхлосвязанная вода коллоида и наименьшей — прочносвязанная вода коллоида.

Наличие статистических связей дало возможность вывести уравнения множественной регрессии, позволяющие прогнозировать потерю массы связанной воды в глинах в зависимости от термических показателей.

Для монтмориллонитовой глины:

$$m_{он-} = 9,1646 + 45,8416V_{Q_{он-}} - 0,0213t_{он-} + 0,0225Q_{он-} + 1,0045V_{Q_{он-}} \text{ при } r = 0,90$$

$$m_{II} = 0,3675 + 6,2439V_{Q_{II}} - 0,0032t_{II} + 0,0269Q_{II} - 0,2950V_{Q_{II}} \text{ при } r = 0,93$$

$$m_p = -1,052 + 13,007V_{Q_p} + 0,037t_p + 0,0899Q_p - 1,292V_{Q_p} \text{ при } r = 0,99$$

Для каолиновой глины:

$$m_{он-} = 48,3818 - 10,3627V_{Q_{он-}} - 0,0782t_{он-} + 0,0637Q_{он-} - 0,6496V_{Q_{он-}} \text{ при } r = 0,85$$

$$m_{II} = -0,4409 + 2,1727V_{Q_{II}} + 0,0044t_{II} + 0,4659Q_{II} - 1,6314V_{Q_{II}} \text{ при } r = 0,96$$

$$m_p = 0,6318 + 9,7482V_{Q_p} - 0,0118t_p + 0,0216Q_p - 0,2381V_{Q_p} \text{ при } r = 0,99$$

Заключение

Результаты термического анализа показали, что на термограммах выделяются четыре пика потери масс связанной воды. Эти пики интерпретированы нами как различные виды связанной воды в глинах: рыхлосвязанная и

прочносвязанная вода поверхности коллоидов, вода поверхности кристаллитов (минералов) и кристаллической решетки минералов.

При нагревании монтмориллонитовой глины из нее выделяется газовая фаза, представленная H_2O и OH^- . В высокотемпературном диапазоне исследованный монтмориллонит наряду с водой и гидроксидными кристаллической решетки минерала дополнительно выделяет CO и CO_2 , что связано с присутствием в его составе кальцита.

При нагревании каолиновой глины наблюдается выделение H_2O и OH^- . Источником H_2O и OH^- в глинах является адсорбционная вода минералов каолинита и монтмориллонита, а также вода кристаллической решетки минерала.

Энергетический потенциал поверхностей глинистых частиц распределяется в следующей последовательности

(по уменьшению): поверхности кристаллита > поверхности коллоида > поверхности прочносвязанной воды коллоида, что не противоречит физической природе формирования глинистой частицы.

В монтмориллонитовой глине наибольшей прочностью связей между молекулами обладает вода поверхности кристаллитов, меньшей — прочносвязанная вода коллоида и наименьшей — рыхлосвязанная вода коллоида. В каолиновой глине наибольшей прочностью связей между молекулами обладают воды поверхности кристаллитов, меньшей рыхлосвязанная вода коллоида и наименьшей прочносвязанная вода коллоида.

Наличие статистических связей дало возможность вывести уравнения множественной регрессии, позволяющие прогнозировать потерю массы связанной воды в глинах в зависимости от термических показателей. 

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Боева Н.М., Бочарникова Ю.И., Новиков В.М., 2015. Зависимость энтальпии дегидратации от обменных катионов монтмориллонита в бентоните острова Сахалин. Вестник ВГУ, Серия Геология, № 4, с. 84–90.
2. Долгов С.И., 1943. О связанной и капиллярной воде в почве. Почвоведение, № 9–10, с. 24–28.
3. Злочевская Р.И., 1969. Связанная вода в глинистых грунтах. Издательство МГУ, Москва.
4. Кривошеева З.А., Злочевская Р.И., Королев В.А., Сергеев Е.М., 1977. О природе изменения состава и свойств глинистых пород в процессе литогенеза. Вестник МГУ. Серия Геология, № 4, с. 60–73.
5. Куприна Г.А., 1973. Особенности термической дегидратации монтмориллонитовой и каолиновой глин и состояния в них связанной воды. Вопросы инженерной геологии и грунтоведения. Вып. 3. Издательство МГУ, Москва, с. 56–67.
6. Лебедев А.Ф., 1930. Почвенные и грунтовые воды. Издательство Сельхозгиз, Москва-Ленинград.
7. Марьяндышев П.А., Чернов А.А., Любов В.К., 2014. Термогравиметрическое и кинетическое исследование торфа и гидролизного лигнина. Международный журнал экспериментального образования, № 12, с. 20–27.
8. Маслова М.Д., Белопухов С.Л., Тимохина Е.С., Шнее Т.В., Нефедьева Е.Э., Шайхiev И.Г., 2014. Термохимические характеристики глинистых минералов и слюд. Вестник Казанского технологического университета, Том 17, № 21, с. 121–127.
9. Морис П., 2013. Поверхность и межфазные границы в окружающей среде. От наноуровня к глобальному масштабу. БИНОМ, Москва.
10. Осипов В.И., 2011. Внутрикристаллическое разбухание глинистых минералов. Геоэкология, № 5, с. 387–398.
11. Осипов В.И., Соколов В.Н., 2013. Глины и их свойства. ГЕОС, Москва.
12. Райтбурд Ц.М., Кульчитский Л.И., Слонимская М.В., Салынь А.Л., 1965. О природе энергетической неоднородности адсорбированной воды глин. Криогенные процессы в горных породах, Наука, Москва, с. 55–64.
13. Роде А.А., 1965. Основы учения о почвенной влаге. Гидрометеорологическое издательство, Ленинград.
14. Середин В.В., Растегаев А.В., Галкин В.И., Паршина Т.Ю., Исаева Г.А., 2017. Влияние давления и гранулометрического состава на энергетическую активность глин. Инженерная геология, № 4, с. 62–71.
15. Середин В.В., Растегаев А.В., Медведева Н.А., Паршина Т.Ю., 2017. Влияние давления на площадь активной поверхности частиц глинистых грунтов. Инженерная геология, № 3, с. 18–27.
16. Уэндланд У., 1978. Термические методы анализа. Мир, Москва.
17. Bouyoucos G., 1917. Classification and measurement of the different forms of water in the soil by means of the dilatometer method. Michigan State University. Agricultural Experiment Station, Bul. 36.
18. Kukkadapu R.K., Stevhe A.B., 1995. Tetramethylphosphonium-and tetramethylammonium-smectites as adsorbents of aromatic and chlorinated hydrocarbons: effect of water on adsorption efficiency. Clays and Clay Minerals, Vol. 43, No. 3, pp. 318–323.
19. Seredin V.V., Rastegaev A.V., Galkin V.I., Panova E.G., Parshina T.Yu., 2017. Investigation of Formation Laws of Clays Composition under High Pressures. International Journal of Engineering Research and Science (IJOER), Vol. 3, No. 10, pp. 33–42.
20. Seredin V.V., Rastegayev A.V., Panova E.G., Medvedeva N.A., 2017. Changes in Physical properties of Clay under Compression. International Journal of Engineering and Applied Sciences, Vol. 4, № 3, pp. 22–29.

REFERENCES

1. Boeva N.M., Bocharnikova Yu.I., Novikov V.M., 2015. Dependence of the enthalpy of dehydration on the exchange cations of montmorillonite in the bentonite of Sakhalin Island. Vestnik VGU, Serie Geology, No. 4, pp. 84–90. (in Russian)
2. Dolgov S.I., 1943. On bound and capillary water in soil. Soil Science, No. 9–10, pp. 24–28. (in Russian)
3. Zlochevskaya R.I., 1969. Bound water in clay soils. Publishing House of the Moscow State University, Moscow. (in Russian)
4. Krivosheeva Z.A., Zlochevskaya R.I., Korolev V.A., Sergeev E.M., 1977. About the nature of changes in the composition and properties of clay rocks in the process of lithogenesis. Bulletin of the Moscow State University. Series Geology, No. 4, pp. 60–73. (in Russian)
5. Kuprina G.A., 1973. Features of thermal dehydration of montmorillonite and kaolinite clays and the state of bound water in them. Questions of engineering geology and soil science. Issue 3. Publishing House of the Moscow State University, Moscow, pp. 56–67. (in Russian)
6. Lebedev A.F., 1930. Soil and ground waters. State Publishing House of Agricultural Literature, Moscow-Leningrad. (in Russian)
7. Maryandyshev P.A., Chernov A.A., Lyubov V.K., 2014. Thermogravimetric and kinetic study of peat and hydrolytic lignin. International Journal of Experimental Education, No. 12, pp. 20–27. (in Russian)
8. Maslova M.D., Belopukhov S.L., Timokhina E.S., Shnei T.V., Nefedieva E.E., Shaikhiev I.G., 2014. Thermochemical characteristics of clay minerals and micas. Bulletin of Kazan University of Technology, Vol. 17, No. 21, pp. 121–127. (in Russian)
9. Maurice P., 2013. Surface and interphase boundaries in the environment. From the nanoscale to the global scale. BINOM, Moscow. (in Russian)
10. Osipov V.I., 2011. Intracrystalline swelling of clay minerals. Geoecology, No. 5, pp. 387–398. (in Russian)
11. Osipov V.I., Sokolov V.N., 2013. Clays and their properties. GEOS, Moscow. (in Russian)
12. Raitburd Ts.M., Kulchitsky L.I., Slonimskaya M.V., Salyn A.L., 1965. On the nature of the energy heterogeneity of adsorbed clay water. Cryogenic Processes in Rocks, Nauka, Moscow, pp. 55–64. (in Russian)
13. Rode A.A., 1965. Fundamentals of the theory of soil moisture. Hydrometeorological Publishing House, Leningrad. (in Russian)
14. Seredin V.V., Rastegaev A.V., Galkin V.I., Parshina T.Yu., Isayeva G.A., 2017. Influence of pressure and particle-size composition on energy activity of clay. Engineering Geology, No. 4, pp. 62–71. (in Russian)
15. Seredin V.V., Rastegaev A.V., Medvedeva N.A., Parshina T.Yu., 2017. Influence of pressure on the active surface area of clay soil particles. Engineering Geology, No. 3, pp. 18–27. (in Russian)
16. Wendland W., 1978. Thermal methods of analysis. Translation from English. The World, Moscow. (in Russian)
17. Bouyoucos G., 1917. Classification and measurement of the different forms of water in the soil by means of the dilatometer method. Michigan State University. Agricultural Experiment Station, Bul. 36.
18. Kukkadapu R.K., Stevhe A.B., 1995. Tetramethylphosphonium- and tetramethylammonium-smectites as adsorbents of aromatic and chlorinated hydrocarbons: effect of water on adsorption efficiency. Clays and Clay Minerals, Vol. 43, No. 3, pp. 318–323.
19. Seredin V.V., Rastegaev A.V., Galkin V.I., Panova E.G., Parshina T.Yu., 2017. Investigation of Formation Laws of Clays Composition under High Pressures. International Journal of Engineering Research and Science (IJOER), Vol. 3, Issue 10, pp. 33–42.
20. Seredin V.V., Rastegayev A.V., Panova E.G., Medvedeva N.A., 2017. Changes in Physical-Chemical Properties of Clay under Compression. International Journal of Engineering and Applied Sciences (IJEAS), Vol. 4, No. 3, pp. 22–29.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

СЕРЕДИН ВАЛЕРИЙ ВИКТОРОВИЧ

Заведующий кафедрой инженерной геологии и охраны недр геологического факультета Пермского государственного национального исследовательского университета, д.г.-м.н., профессор, г. Пермь, Россия

МЕДВЕДЕВА НАТАЛЬЯ АЛЕКСАНДРОВНА

Доцент кафедры физической химии химического факультета Пермского государственного национального исследовательского университета, к.х.н., г. Пермь, Россия

АНЮХИНА АННА ВИКТОРОВНА

Магистрант кафедры инженерной геологии и охраны недр геологического факультета Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь, Россия

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

VALERY V. SEREDIN

Head of the Department of Engineering Geology and Conservation of the Geological Faculty of the Perm State National Research University, DSc (Doctor of Science in Geology and Mineralogy), professor, Perm, Russia

NATALIA A. MEDVEDEVA

Associate professor of the Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemistry, Perm State National Research University, PhD (Candidate of Science in Chemistry), Perm, Russia

ANNA V. ANUKHINA

Master student of the Department of Engineering Geology and Conservation of the Geological Faculty of the Perm State National Research University, Perm, Russia