

ВЛИЯНИЕ СТРЕССОВОГО ДАВЛЕНИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ СВЯЗАННОЙ ВОДЫ В КАОЛИНОВОЙ ГЛИНЕ

<https://doi.org/10.25296/1993-5056-2018-13-6-36-46>

УДК 552.525; 624.131.41



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

АНДРИАНОВ А.В.

Пермский государственный национальный исследовательский университет, г. Пермь, Россия, a0001va@mail.ru

Аннотация

Глины в ходе литогенеза изменяют состав, структуру и свойства, в том числе и физико-химические. В работах некоторых исследователей представлены результаты изучения изменения свойств связанной воды в глинах под действием повышающих температур и давлений. При уплотнении водонасыщенных глин в первую очередь удаляется «свободная» вода крупных пор, затем при нагрузках 1–3 МПа — осмотическая вода, а при давлении более 10 МПа начинается удаление «структурированной гидратных слоев» адсорбционно-связанной воды. По литературным данным, ближайшие к твердой поверхности несколько слоев воды, соответствующие влажности глин близкой к «максимальной гигроскопической», не отжимаются нагрузками в десятки МПа, а «монослои» — в сотни МПа. Однако, несмотря на существующие публикации по данному вопросу, экспериментальной информации недостаточно. Настоящая работа посвящена влиянию стрессового давления на формирование связанной воды в каолиновой глине. В процессе экспериментальных исследований установлено, что стрессовое давление оказывает разнонаправленное воздействие на градиент удаляемой массы связанной воды в глинах. Это обусловлено тем, что при обработке каолиновой глины стрессовым давлением образуются на поверхности и «внутри» частиц (агрегатов, коллоидов и кристаллитов) дефекты. Такие несовершенства поверхности формируют энергетический потенциал частиц, который определяет сорбционную активность глин. В ходе сопоставления прямых и косвенных критериев выявлено, что наиболее значительное влияние на формирование энергетического потенциала частиц оказывает давление в диапазоне $P = 0 \div 125$ МПа. При увеличении нагрузки до $P = 800$ МПа установить влияние стрессового давления на формирование энергетического потенциала достаточно сложно. Таким образом, при техногенном воздействии на каолиновую глину изменяется ее энергетический потенциал и, как следствие, физико-химические свойства, в том числе и содержание связанной воды.

Ключевые слова:

каолиновая глина; связанная вода; давление; энергия на поверхности частицы; сорбционная активность; термогравиметрия

Ссылка для цитирования:

Середин В.В., Медведева Н.А., Анюхина А.В., Андрианов А.В., 2018. Влияние стрессового давления на формирования связанной воды в каолиновой глине. Инженерная геология, Том XIII, № 6, с. 36–46, <https://doi.org/10.25296/1993-5056-2018-13-6-36-46>

THE EFFECT OF STRESS PRESSURE ON THE FORMATION OF BOUND WATER IN KAOLIN CLAY

VALERIY V. SEREDIN

Perm State National Research University, Perm, Russia, seredin@nedra.perm.ru
Address: Bld. 15, Bykireva St., 614990, Perm, Russia

NATALIA A. MEDVEDEVA

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

ANYA V. ANUKHINA*

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

ANDREY V. ANDRIANOV

Perm State National Research University, Perm, Russia, a0001va@mail.ru

Abstract

Clays during lithogenesis change the composition, structure and properties, including the physicochemical ones. Some researchers present the results of studying changes in the properties of bound water in clays under the influence of increasing temperatures and pressures. When compaction of water-saturated clays, the “free” water of large pores is removed first, then under loads of 1–3 MPa – osmotic water, and at a pressure of more than 10 MPa, the removal of “structured hydrated layers” of adsorption-bound water begins. According to the literature, several layers of water closest to a solid surface, corresponding to clay moisture close to “maximum hygroscopic” are not pressed by loads of tens of MPa, and “monolayers” of hundreds of MPa. However, despite existing publications on this issue, experimental information is not enough. The work is devoted to the influence of stress pressure on the formation of bound water in kaolin clay. In the course of experimental studies it was found that stress pressure has a multidirectional effect on the gradient of the removed mass of bound water in clays. This is due to the fact that when treating kaolin clay with stress pressure, defects are formed on the surface and “inside” of particles (aggregates, colloids and crystallites). Such surface imperfections form the energy potential of the particles, which determines the sorption activity of the clays. During the comparison of direct and indirect criteria, it was found that the most significant influence on the formation of the energy potential of particles is exerted by pressure in the range of $P = 0 \div 125$ MPa. With increasing load up to $P = 800$ MPa, it is quite difficult to establish the effect of stress pressure on the formation of the energy potential. Thus, under technogenic impact on kaolin clay, its energy potential changes and, as a result, physicochemical properties, including the content of bound water.

Key words:

kaolin clay; bound water; pressure; energy on the surface of the particle; sorption activity; thermogravimetry

For citation:

Seredin V.V., Medvedeva N.A., Anukhina A.V., Andrianov A.V., 2018. The effect of stress pressure on the formation of bound water in kaolin clay. *Engineering Geology*, Vol. XIII, No. 6, pp. 36–46, <https://doi.org/10.25296/1993-5056-2018-13-6-36-46>

Актуальность

Изучением вопросов изменения физико-химических свойств каолина, обработанного стрессовым давлением, посвящено ограниченное число работ. Наиболее детально этими вопросами занимались И.В. Лучицкий и др. [9], В.И. Осипов, В.Н. Соколов [11], А.Г. Kossovskaya, V.D. Shutov [20], Э.А. Гойло¹, К.Д. Range [25], В.А. Франк-Каменецкий и др. [15], S.N. Ehrenberg S.N и др. [19], L. Iglesia [21], M.D. Ruiz Cruz [26], B. Andreo, E. Galan и др. [17].

Так, L. Iglesia [21] установил, что размер области когерентного рассеивания (M_k) существенно не изменяется, если образцы каолина подвергаются давлению до 2 МПа, а при давлениях более 4 МПа эти изменения проявляются. Результаты инфракрасной спектроскопии подтвер-

ждают смещение тетраэдрических и октаэдрических слоев с увеличением давления [21]. Согласно данным электронной микроскопии для сжатых образцов при давлениях от 0,32 МПа до 2 МПа наблюдается большое количество дефектов (трещины, изгибы, деформации и прокатки слоев, скольжение и вращение листов и т. д.). Изменения структуры каолинита при сжатии проявляются в снижении начальной температуры дегидратации [21]. Исследования E. Galan [17] показали, что при обработке каолинита давлениями до 1320 МПа в нем формируются структурные изменения-дефекты. При давлениях 400 МПа среднее значение слоев (кристаллитов) увеличилось с $M_k = 25$ до $M_k = 36$. Исследуя каолинит при давлениях 15–230 МПа, Э.А. Гойло и др. [3] установили, что

¹ Э.А. Гойло, 1997. Кристаллохимия трансформации слоистых силикатов. Дисс. ... канд. геол.-мин. наук. СПбГУ, Санкт-Петербург.

основной причиной разупорядоченности структуры минерала является стрессовое давление. К подобным выводам пришли В.А. Франк-Каменецкий [15], В.В. Болдырев [1]. При воздействии на каолинит давления он трансформируется, например, в дикит, калиево-полевые шпаты и др. [20]. В.В. Болдырев в своей обзорной работе отметил, что высокие давления влияют на изменения структуры твердой частицы и, прежде всего, концентрацию различного рода дефектов, изменения межатомного расстояния, углов связей и изменения, происходящие в атомах и ионах [1]. Исследуя реакции твердого вещества, в основном металлов, М.Ф. Григорьевым и др. [4] было подчеркнуто, что наиболее важную роль в физико-химических процессах между ними играют дефекты-дислокации на поверхности твердой частицы.

Интересными являются результаты исследований по изменению свойств связанной воды в глинах под действием высоких температур и давлений [5, 27]. По мнению авторов, при уплотнении водонасыщенных глин в первую очередь удаляется свободная вода крупных пор, затем при нагрузках 1–3 МПа — осмотическая вода, а при давлениях более 10 МПа начинается удаление структурированных гидратных слоев адсорбционно-связанной воды. По данным З.А. Кривошеевой, Р.И. Злочевской, В.А. Королева, Е.М. Сергеева, ближайшие к твердой поверхности слои воды не отжимаются при нагрузках в десятки МПа, а монослои — при нагрузках в сотни МПа [7].

По мнению X. Zhu, Z. Zhu, X. Lei, C. Yan, содержание связанной воды в глинах во многом определяется энергетическим потенциалом поверхности глинистых частиц, который во многом зависит от дефектности структуры глин [30].

Из приведенного выше видно, что, несмотря на имеющиеся исследования, вопросы влияния стрессового давления на изменения физико-химических свойств глин изучены недостаточно полно.

Поэтому **целью работы** является оценка влияния стрессового давления на формирование связанной воды в каолиновой глине.

Объектом исследования стала каолиновая глина Челябинского месторождения.

По результатам дифрактометрического анализа она содержит минералы группы каолинита — 74%, иллита — 7%, а также кварца — 19%. По гранулометрическому составу глина сложена фракциями (Ф, мас. %): $\Phi_{<0,005}$ — 44,5; $\Phi_{0,005-0,01}$ — 15,5; $\Phi_{0,01-0,05}$ — 30,2; $\Phi_{>0,05}$ — 9,8 [13]. Плотность минеральных частиц $\rho_s = 2,68$ г/см³, число пластичности $I_L = 36,7$.

Методика исследований

Изучение изменения содержания (массы) воды в глинах в условиях высоких давлений осуществлялось пошагово. На первом этапе производили подготовку образцов для термогравиметрического анализа. Для этого исходный каолин растирали в ступке, после чего грунт навеской до 1 грамма помещали в прессовый прибор, где он подвергался сжатию давлениями от $P = 0$ МПа до $P = 800$ МПа и сдвигу (повороту) на 90° по методике, изложенной в [13, 14]. Для эксперимента было изготовлено 69 проб, по 3 образца для каждой ступени давления. Готовые образцы были выдержаны в эксикаторе с силикагелем в качестве наполнителя в течение семи суток для выравнивания влажности при постоянной температуре.

Следующим шагом было проведение термического анализа образцов с помощью термоанализатора STA 409 PC Luxx (Netzsch-Geratebau GmbH, Германия). Данный прибор позволяет одновременно проводить термогравиметрию (ТГ) и дифференциальный термический анализ (ДТА). В ходе проведения эксперимента получены термограммы, на которых показано изменение первоначальной массы образца (%) при нагревании от 18 до 1000°C . Нагрев производился со скоростью 10°C в минуту в атмосфере аргона.

Определение шероховатости (R_a) и удельной поверхностной энергии (γ) осуществляли на атомно-силовом микроскопе (АСМ) по методике, изложенной в [10, 14].

Дифрактометрический анализ образцов выполнялся с применением рентгеновского порошкового дифрактометра D2 Phaser по методике НСОММИ ВИМС (Научный совет по минералогическим методам исследования Всероссийского научно-исследовательского института минерального сырья им. Н.М. Федоровского). С помощью программы Diffrac Eva измерялись следующие характеристики дифрактометрического спектра: полуширина рефлекса (h_i), интегральная интенсивность-площадь пика (s_i), межплоскостное расстояние (d_i) и угол 2θ (a_i) дифракционного максимума отражения.

Обработка информации производилась геологическими и вероятностно-статистическими методами [2].

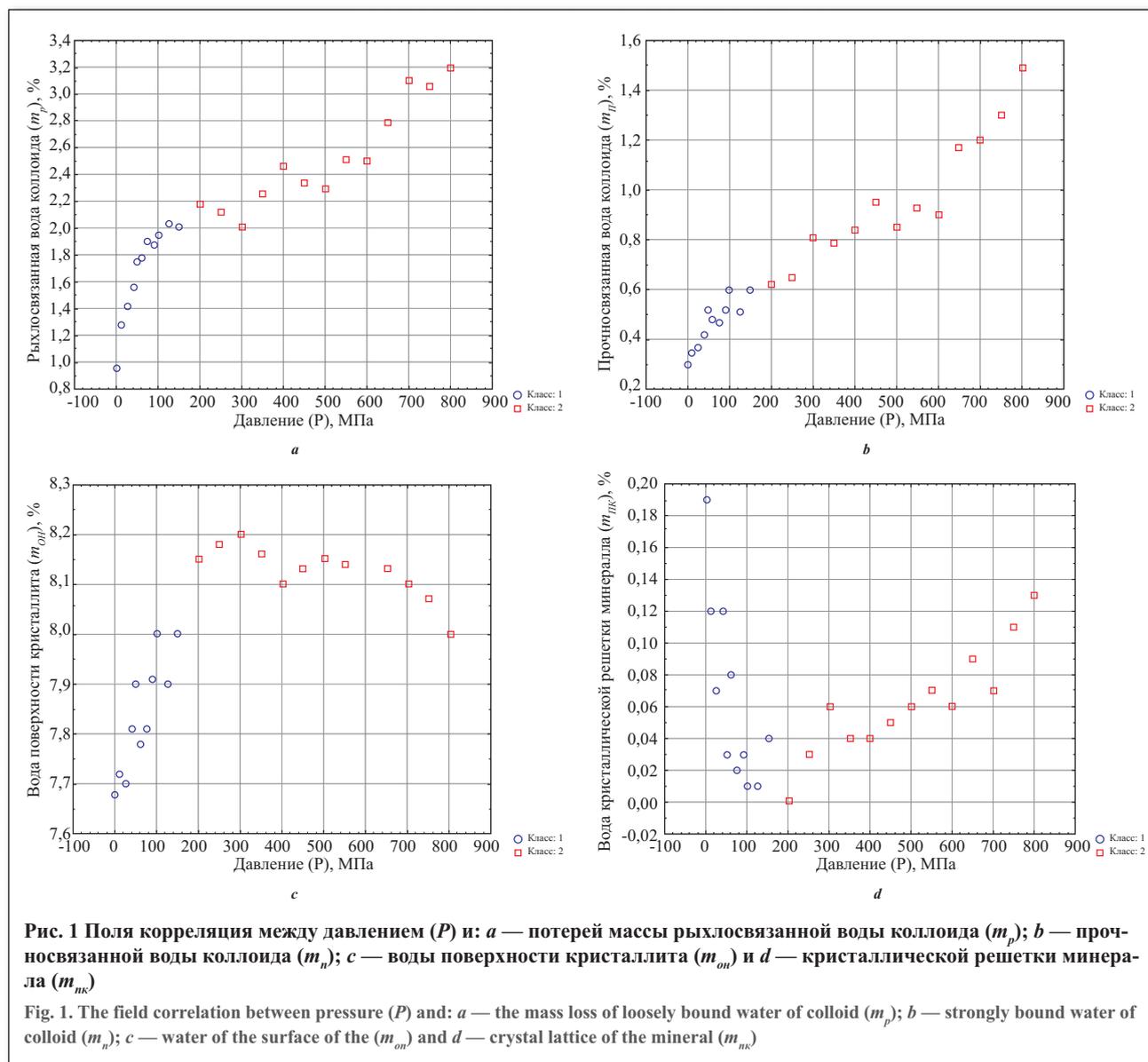
Результаты исследований и их обсуждение

Влияние давления на изменения потерь массы связанной воды

На термогравиметрических кривых (ДТГ) каолина было выделено четыре температурных диапазона с изменяющейся скоростью потери массы (с максимумом, или точкой перегиба, на кривой ДТГ). Различия касаются ширины и положения температурных интервалов, значений изменения массы и скорости потери массы (ДТГ). На ТГ кривой наблюдается четыре пика: первый установлен при температуре 85°C , второй — 147°C , третий — 503°C , четвертый — 802°C . Протяженность пиков по температуре обусловлена градиентным распределением воды в приповерхностном слое образца. Сопоставляя полученный экспериментальный материал, а также опубликованные ранее результаты [12], можно предположить, что в адсорбционном процессе участвуют поверхности различных структурных элементов глин. С учетом этого были выделены следующие формы воды: m_p — рыхлосвязанная вода поверхности коллоидов; m_n — прочносвязанная вода поверхности коллоидов; $m_{он}$ — вода поверхности минералов (кристаллитов); $m_{нк}$ — вода кристаллической решетки минералов.

Для оценки степени влияния давления (P) на изменение удаляемой массы связанной воды (m_p , m_n , $m_{он}$, $m_{нк}$) использованы статистические методы. Приведены поля корреляции (рис. 1), отражающие взаимосвязи между давлением (P) и изменением массы воды с различных поверхностных структурных элементов.

В результате интерпретации данных можно сделать вывод, что для рыхлосвязанной и прочносвязанной форм воды (рис. 1а, 1б) с увеличением давления m_p и m_n возрастают. Потеря масс воды поверхности кристаллитов ($m_{он}$) с увеличением давления до 125 МПа возрастает, а при повышении давления до 800 МПа влияние нагрузки на изменение $m_{он}$ установить не удалось (рис. 1с). Для воды кри-

Таблица 1
Table 1

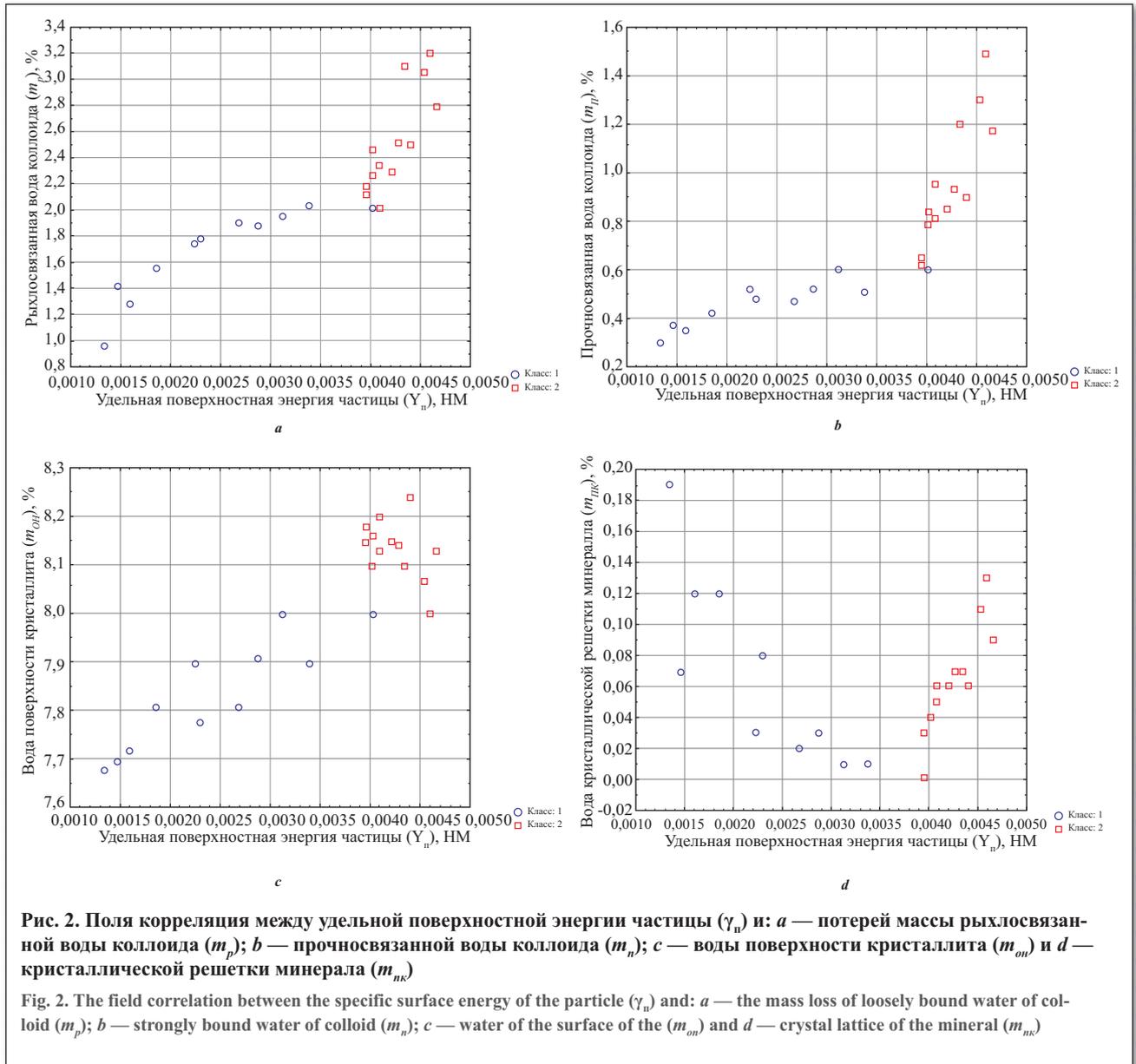
Корреляционная матрица физико-химических и структурных параметров каолиновой глины Correlation matrix of physicochemical and structural parameters of kaolin clay

Показатели	Коэффициент корреляции (r_p)							
	Класс 1 (0 ÷ 125 МПа)				Класс 2 (125 ÷ 800 МПа)			
	P , МПа	R_c , нм	γ_n , Н/м ²	M_k , Å	P , МПа	R_c , нм	γ_n , Н/м ²	M_k , Å
P , МПа	1	0,89	0,91	-0,79	1,0	-0,40	0,58	-0,69
R_c , нм	0,89	1	0,61	-0,45	-0,40	1,0	-0,03	-0,06
m_p , %	0,89	0,92	0,88	-0,88	0,92	-0,19	0,82	-0,71
m_n , %	0,88	0,78	0,86	-0,92	0,93	-0,20	0,88	-0,76
$m_{он}$, %	0,87	0,75	0,89	-0,91	-0,58	-0,03	-0,44	0,41
$m_{нк}$, %	-0,76	-0,87	-0,75	0,76	0,90	-0,34	0,88	-0,71

Примечания: R_c -- шероховатость поверхности частицы; γ_n -- удельная поверхностная энергии поверхности частицы; M_k -- область когерентного рассеивания

сталлической решетки минералов (рис. 1*d*) установлена иная зависимость: с ростом давления до $P = 125$ МПа происходит уменьшение $m_{нк}$, а при увеличении давления до $P = 800$ МПа $m_{нк}$ возрастает.

Таким образом, давление оказывает разнонаправленное воздействие на градиент удаляемой массы связанной воды в образцах каолиновой глины. Выделяются два класса давлений: класс 1 — $P = 0 \div 125$ МПа, класс 2 —



$P = 125 \div 800$ МПа. Формирование масс связанной воды m в этих классах протекает в разных условиях [13]. Ниже рассмотрим закономерности изменения удаляемой массы связанной воды в каждом классе.

Для прогноза изменения массы связанной воды в зависимости от давления в каждом классе использовали корреляционный анализ. Суть его заключается в том, что если между давлением и потерей массы связанной воды наблюдаются статистические связи, т.е. коэффициент корреляции (r_p) больше критического (r_k), то давление оказывает влияние на формирование массы связанной воды. Для реализации поставленной задачи были рассчитаны коэффициенты парной корреляции (табл. 1).

Согласно результатам (см. табл. 1) установлено, что в классах 1 и 2 между изменением массы связанной воды и давлением наблюдаются статистические связи, о чем свидетельствуют значимые коэффициенты парной корреляции. Так, в классе 1 между m_p и P расчетное значение коэффициента корреляции ($r_p = 0,89$) больше критического $r_k = 0,55$ при уровне значимости $\alpha = 0,05$ и числе степеней свободы $n_1 = 11$. Для $m_n, m_{он}, m_{нк}$ получены аналогичные результаты.

Таким образом, давление оказывает разнонаправленное воздействие на потерю массы связанной воды в глинах, при этом в классе 1 давление оказывает более существенное воздействие, чем в классе 2. Описанные закономерности являются внешним проявлением внутренних изменений в глинах, подверженных техногенному воздействию (давлению). Поэтому закономерно возникают вопросы: во-первых, какие изменения в структуре глины вызывает стрессовое давление, во-вторых, как эти изменения влияют на потерю массы связанной воды глин.

Если интерпретировать потерю массы связанной воды как показатель сорбционной активности глин, то на сорбцию наибольшее влияние оказывают два фактора — площадь удельной (активной) поверхности глин и величина энергетического потенциала на поверхности глинистых частиц.

Влияние давления на изменение удельной поверхности глин и величину энергетического потенциала на поверхности глинистых частиц достаточно детально изучено в работах [13, 14]. Рассмотрим влияние энергетического потенциала на изменение массы связанной воды в глине.

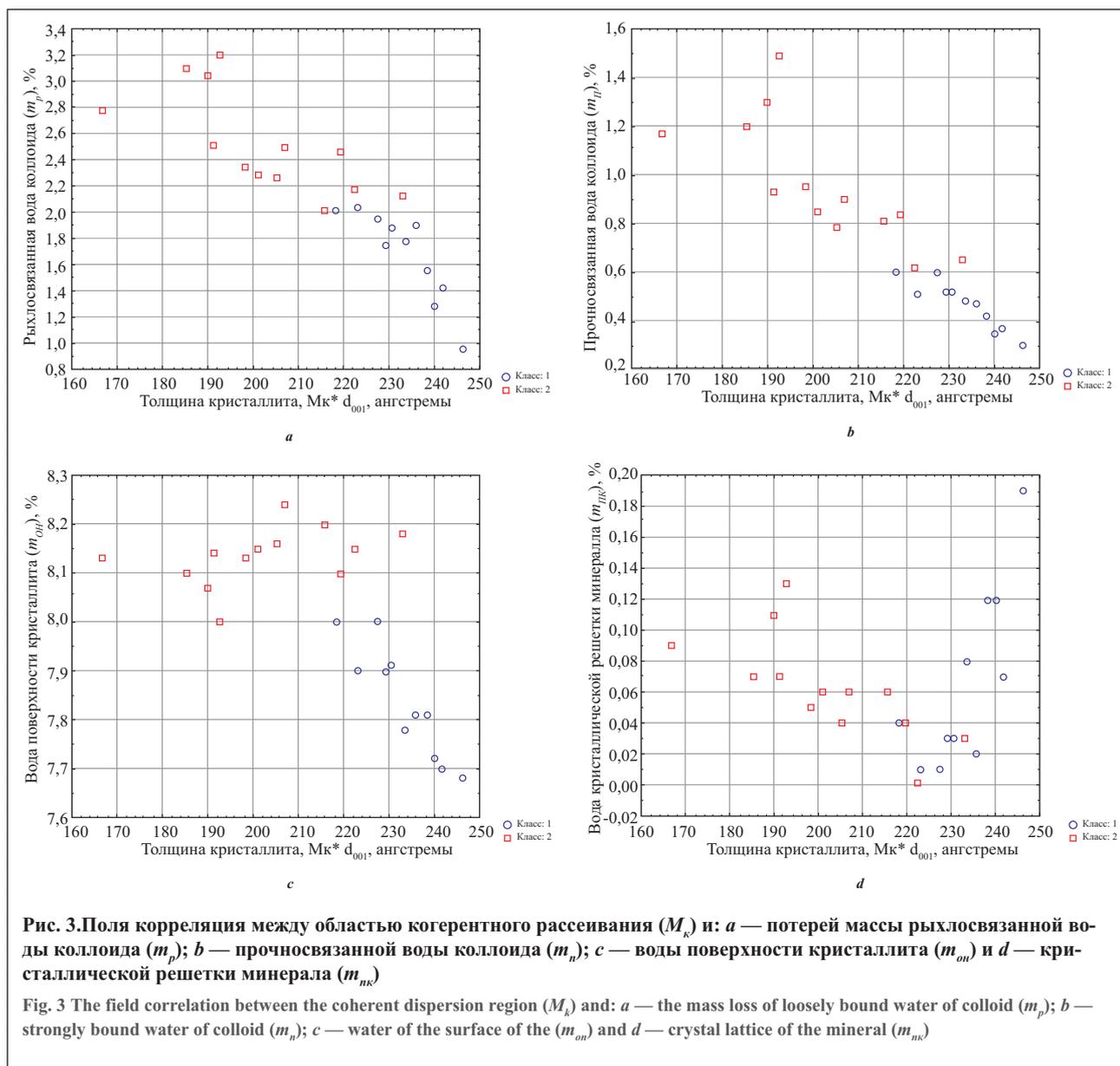


Рис. 3. Поля корреляция между областью когерентного рассеивания (M_k) и: *a* — потерей массы рыхлосвязанной воды коллоида (m_p); *b* — прочносвязанной воды коллоида (m_n); *c* — воды поверхности кристаллита (m_{on}) и *d* — кристаллической решетки минерала ($m_{нк}$)

Fig. 3 The field correlation between the coherent dispersion region (M_k) and: *a* — the mass loss of loosely bound water of colloid (m_p); *b* — strongly bound water of colloid (m_n); *c* — water of the surface of the (m_{on}) and *d* — crystal lattice of the mineral ($m_{нк}$)

Влияние энергетического потенциала глинистой частицы на формирование связанной воды

Для оценки энергетического потенциала поверхности частицы можно использовать прямые критерии: удельную поверхностную энергию частицы (γ) или силу адгезии F_a [8] и косвенные: В.В. Болдырев — концентрацию различного рода дефектов, изменения межатомного расстояния, углов связей [1]; Б.К. Кара-Сал — интенсивность и уширение спектральных линий [6]; М.В. Григорьев — область когерентного рассеивания [4]; В.В. Середин — дефектность поверхности частицы [13].

Ниже рассмотрим влияние удельной поверхностной энергии частицы (γ_n), области когерентного рассеивания (M_k) и шероховатости поверхности частицы (R_c) на различные формы связанной воды.

Влияние удельной поверхностной энергии на потерю массы связанной воды в глине

По результатам статистической обработки (рис. 2) приведены поля корреляции между удельной поверхностной энергией частицы (γ_n) и потерей массы рыхлосвязанной воды (m_p), прочносвязанной (m_n) воды, воды поверхности кристаллита (m_{on}) и кристаллической решетки минерала ($m_{нк}$).

В классе 1 ($P = 0 \div 125$ МПа) с увеличением удельной поверхностной энергии частицы (см. рис. 2) наблюдается в целом увеличение массы удаляемой воды различных форм, исключение составляет вода кристаллической решетки минерала ($m_{нк}$), где наблюдается обратная тенденция. Данную закономерность можно объяснить следующим образом: при сжатии глины со сдвигом на поверхности коллоидов и кристаллитов формируются «зоны», «островки» с повышенным энергетическим потенциалом, которые и увеличивают сорбционную способность глин. Уменьшение воды в кристаллической решетке минерала связано, вероятно, с «отжимом» молекул воды из межпакетного пространства. При этом, хотя энергия в минерале с увеличением давления возрастает [18], сила стрессового давления, видимо, превышает энергию притяжения молекул воды к поверхности пакета.

В классе 2 ($P = 125 \div 800$ МПа) с увеличением удельной поверхностной энергии частицы (γ_n) потери массы рыхлосвязанной воды коллоида (m_p), прочносвязанной (m_n) воды коллоида и воды кристаллической решетки минерала ($m_{нк}$) возрастают, а вода с поверхности кристаллита (m_{on}) изменяются хаотично, хотя наблюдается некоторое ее уменьшение. Выявленная тенденция также связана с условиями

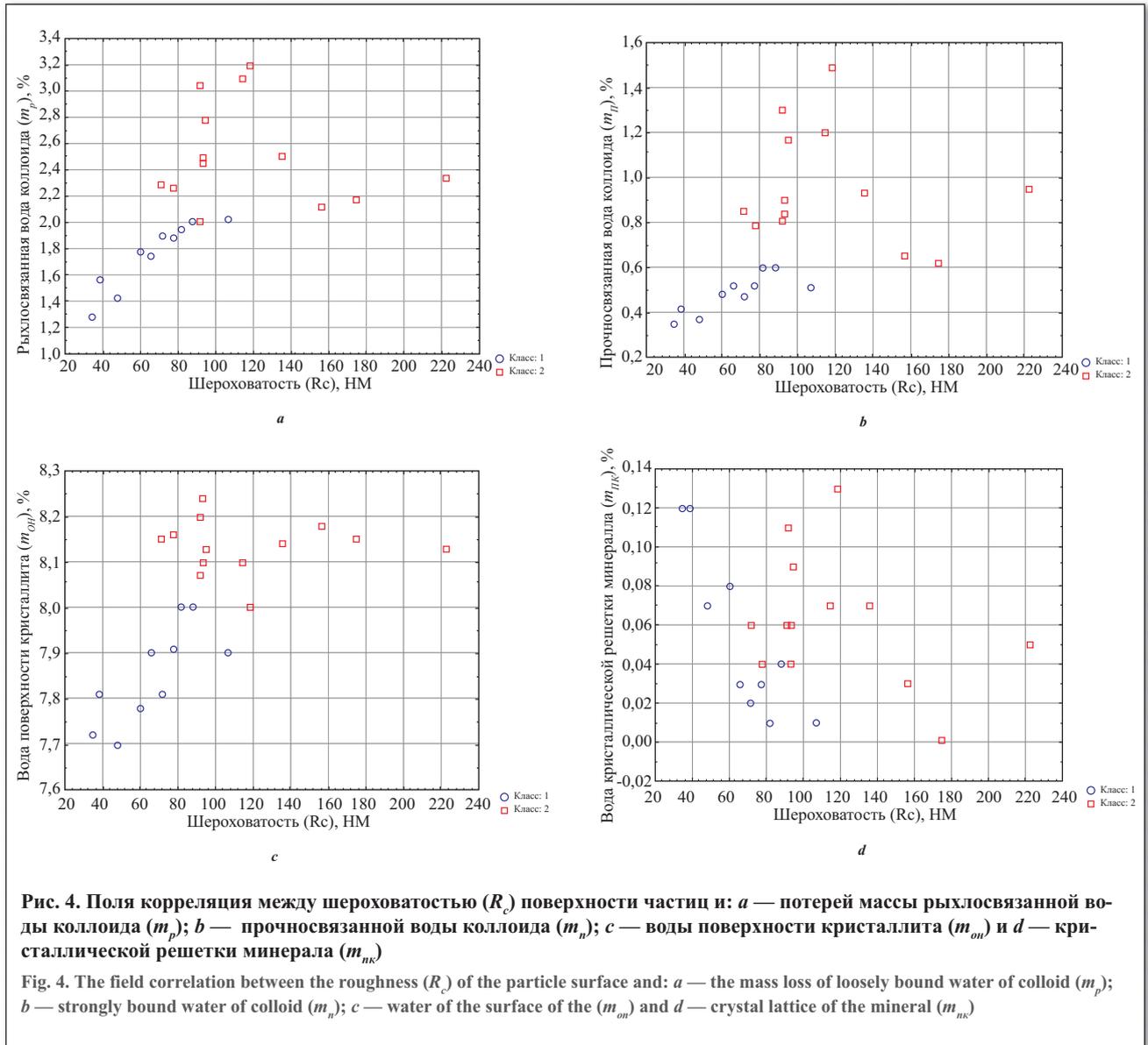


Рис. 4. Поля корреляция между шероховатостью (R_c) поверхности частиц и: *a* — потерей массы рыхлосвязанной воды коллоида (m_p); *b* — прочносвязанной воды коллоида (m_n); *c* — воды поверхности кристаллита ($m_{он}$) и *d* — кристаллической решетки минерала ($m_{нк}$)

Fig. 4. The field correlation between the roughness (R_c) of the particle surface and: *a* — the mass loss of loosely bound water of colloid (m_p); *b* — strongly bound water of colloid (m_n); *c* — water of the surface of the ($m_{он}$) and *d* — crystal lattice of the mineral ($m_{нк}$)

формирования энергетического потенциала различных структурных элементов. Ранее нами было установлено [14], что в диапазоне давлений 125 ÷ 800 МПа сила адгезии на поверхности частиц каолиновой глины увеличивается незначительно — от 0,63 нН до 0,85 нН. Поэтому стрессовое давление в классе 2 вызывает небольшой рост сорбционной активности на поверхности коллоида. На поверхности кристаллита сорбционная активность практически не меняется. Рост массы удаляемой воды из кристаллической решетки минерала обусловлен, видимо, тем, что в минерале энергия, вызванная стрессовым давлением, превышает силу «отжима» молекул воды из межпакетного пространства минерала. Этот вывод не противоречит данным А. Çolak [18], F.L. Leite [22]. Следует отметить, что энергия на поверхности частицы формируется за счет изменения структуры каолинита, подверженного давлению [17, 29], а также за счет изменения шероховатости (дефектности) поверхности частицы. Поэтому ниже рассмотрим взаимосвязь между изменениями структуры и массы связанной воды глин.

Влияние структурных особенностей на потерю масс связанной воды в глине

В работе В.В. Середина [13] описано влияние давления на изменения структуры каолина. Выявлено, что при

повышении давления от 0 до 125 МПа наблюдается увеличение межплоскостного расстояния базального рефлекса (d_i) и уменьшения полуширины (h_i) и интегральной интенсивности (s_i). При дальнейшем нагружении от 125 МПа до 800 МПа показатель h_i возрастает, s_i снижается, а d_i изменяется хаотично.

Для комплексной оценки энергетического состояния поверхности глинистой частицы использован показатель «размер области когерентного рассеяния» (M_k). Этот показатель соотносится с энергетической активностью частиц следующим образом: чем меньше M_k , тем выше дефектность структуры, а, значит, и выше энергетический потенциал на поверхности кристаллита [16].

Приведены поля корреляции (рис. 3) между M_k и удаляемой массой рыхлосвязанной (m_p) и прочносвязанной (m_n) воды, воды поверхности кристаллита ($m_{он}$) и кристаллической решетки минерала ($m_{нк}$).

На основании поля корреляции (рис. 3) установлено, что в классе 1 ($P = 0 ÷ 125$ МПа) при увеличении M_k наблюдается снижение удаляемой массы рыхлосвязанной (m_p) и прочносвязанной (m_n) воды коллоида и воды поверхности кристаллита ($m_{он}$), а в случае воды кристаллической решетки минерала ($m_{нк}$) — увеличение. Выявленная закономерность обусловлена дефектностью

структуры каолина, которая с увеличением давления возрастает. Наличие этой дефектности способствует повышению энергетического потенциала на поверхности частицы, которое реализуется в виде увеличения сорбции (возрастания удаляемой массы воды) на поверхностях коллоида и кристаллита.

В классе 2 ($P = 125 \div 800$ МПа) с увеличением M_k происходит снижение потери массы рыхлосвязанной (m_p), прочносвязанной (m_n) воды коллоида и воды кристаллической решетки минерала ($m_{нк}$), тогда как масса удаляемой воды с поверхности кристаллита ($m_{он}$) изменяется хаотично. Выявленная тенденция связана с условиями формирования дефектности структуры каолина. Так, по данным В.В. Середина [13], в диапазоне давлений $P = 125 \div 800$ МПа толщина кристаллита изменяется от 225 Å до 170 Å. Выявить влияние дефектности поверхности кристаллита на сорбционную активность глин на данный момент не удалось.

Изменение энергетического потенциала на поверхности частицы связано не только с изменениями внутренней структуры каолинита (изоморфными замещениями, смещением, деформацией, изгибами пакетов, скольжением и вращением листов в пакетах и т. д.), но и с морфологией поверхности частицы, сформированной при сжатии и сдвиге [12]. По данным В.Н.П. Persson [24], Z. Peng [23], J. Fritzsche [29] морфология (шероховатость) поверхности глинистой частицы оказывает большое влияние на ее удельную поверхностную энергию, которая, в свою очередь, определяет сорбционную активность глин. С учетом этого рассмотрим влияние шероховатости (дефектности) поверхности частиц на градиент удаляемой массы связанной воды глин.

Влияние шероховатости (дефектности) поверхности частиц на изменение масс связанной воды.

Для оценки влияния шероховатости поверхности частиц (R_c) на изменение удаляемой массы воды различных форм приведены диаграммы рассеивания (рис. 4).

В классе 1 ($P = 0 \div 125$ МПа) увеличение шероховатости приводит к увеличению удаляемой рыхлосвязанной воды коллоида (m_p) (рис. 4а), прочносвязанной (m_n) воды коллоида (рис. 4б), воды поверхности кристаллита ($m_{он}$) (рис. 4с) и снижению воды из кристаллической решетки минерала ($m_{нк}$) (рис. 4д). В классе 2 выявить взаимосвязь между изменением связанной воды и R_c достаточно сложно.

Для оценки влияния шероховатости на потерю массы удаленной из каолина связанной воды использовали коэффициент корреляции (r), который интерпретировали следующим образом: чем выше значение r между m и R_c , тем большее влияние оказывает шероховатость (дефектность) на изменение массы связанной воды (сорбцию) в глине. Результаты расчетов приведены в табл. 1, из которой следует, что в классе 1 шероховатость (дефектность) поверхности частиц оказывает практически одинаковое влияние на формирование массы рыхло- и прочносвязанной воды, а также воды поверхности кристаллитов. Об этом свидетельствуют незначительные изменения коэффициентов корреляции от $r_p = 0,75$ до $r_p = 0,92$. Для класса 2 влияние R_c на m установить не удалось.

Выявленная закономерность изменения градиента удаляемой массы связанной воды при изменении R_c обусловлена дефектностью поверхности частиц каолинита: повышение массы связанной воды связано с ростом дефектности поверхности частицы (R_c).

Таким образом, обработка глины высоким давлением вызывает изменение структуры и морфологии поверхности частицы, которые формирует энергетический потенциал, а последний определяет сорбционную активность глин.

Заключение

Экспериментально установлено, что стрессовое давление оказывает разнонаправленное влияние на градиент удаляемой массы связанной воды в глинах. Это обусловлено тем, что обработка каолиновой глины стрессовым давлением приводит к образованию на поверхности и «внутри» частиц (агрегатов, коллоидов и кристаллитов) дефектов, которые в свою очередь формируют энергетический потенциал частиц, а он определяет сорбционную активность глин.

Выявлено, что наиболее значительное влияние на формирование энергетического потенциала частиц оказывает давление в диапазоне $0 \div 125$ МПа. При увеличении стрессового давления до 800 МПа установить его воздействие на энергетический потенциал достаточно сложно.

Таким образом, при техногенном воздействии на каолиновую глину изменяется ее энергетический потенциал и, как следствие, физико-химические свойства, в том числе содержание связанной воды. 🌀

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Болдырев В.В., 2006. Механохимия и механическая активация твердых веществ. Успехи химии, Том 75, № 3, с. 203–216.
2. Галкин В.И., Растегаев А.В., Галкин С.В., 2001. Вероятностно-статистическая оценка нефтегазоносности локальных структур. УРО РАН, Екатеринбург.
3. Гойло Э.А., Котов Н.В., Франк-Каменецкий В.А., 1966. Экспериментальное исследование влияния давления и температуры на кристаллические структуры каолинита, иллита и монтмориллонита. В сб. Физические методы исследования осадочных пород, Наука, Москва, с. 123–129.
4. Григорьев М.В., Молчунова Л.М., Буякова С.П., Кульков С.Н., 2013. Влияние механической обработки на структуру и свойства порошка нестехиометрического карбида титана. Известия Высших учебных заведений. Физика, Том. 56, № 7/2, с. 206–210.
5. Злочевская Р.И., Королев В.А., Кривошеева З.А., Сергеев Е.М., 1977. О природе изменения свойств связанной воды в глинах под действием повышающих температур и давлений. Вестник МГУ, Серия геология, № 3, с. 80–96.
6. Кара-Сал Б.К., Сапелкина Т.В., 2012. Повышение адсорбционных свойств глинистых пород Тувы в зависимости от методов активации. Актуальные проблемы современной науки, № 5, с. 158–162.
7. 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.

8. Кузнецова Т.А., Чижик Н.В., Ширяева Т.И., 2013. Микрозонды для определения силы адгезии и удельной поверхностной энергии методом атомно-силовой микроскопии. Приборы и методы измерений, № 1 (6), с. 41–45.
9. Луцицкий И.В., Громин В.И., Ушаков Г.Д., 1967. Эксперименты по деформации горных пород в обстановке высоких давлений и температур. Наука, Сибирское отделение, Новосибирск.
10. Миронов В.Л., 2004. Основы сканирующей зондовой микроскопии. РАН Институт физики микроструктур. Нижний Новгород.
11. Осипов В.И., Соколов В.Н., 2013. Глины и их свойства. Состав, строение и формирование свойств. ГЕОС, Москва.
12. 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.
13. 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.
14. Середин В.В., Федоров М.В., Лунегов И.В., Медведева Н.А., 2018. Закономерности изменения сил адгезии на поверхности частиц каолиновой глины, подверженной сжатию. Инженерная геология, № 3, с. 8–18.
15. Франк-Каменецкий В.А., Котов Н.В., Гойло Э.А., 1970. Изменение структуры глинистых минералов в различных термодинамических условиях. В сб. Рентгенография минерального сырья. Недра, Москва, № 7, с. 166–174.
16. Шлыков В.Г., 2006. Рентгеновский анализ минерального состава дисперсных грунтов. ГЕОС, Москва.
17. Galan E., Aparicio P., Gonzalez I., La Iglesia A., 2006. The effect of pressure on order/disorder in kaolinite under wet and dry conditions. Clays and Clay Minerals, Vol. 54, No. 2, pp. 230–239.
18. Çolak A., Wormeester H., Zandvliet H.J.W., Poelsema B., 2012. Surface adhesion and its dependence on surface roughness and humidity measured with a flat tip. Applied surface science, Vol. 258, No. 18, pp. 6938–6942.
19. Ehrenberg S.N., Aagaard P., Wilson M.J., Fraser A.R. and Duthie D.M.L., 1993. Depth-dependent transformation of kaolinite to dickite in sandstones of the Norwegian continental shelf. Clay Minerals, Vol. 28, pp. 325–352.
20. Kossovskaya A.G., Shutov V.D., 1963. Facies of regional epi- and metagenesis. International Geology Review, Vol. 7, No. 7, pp. 1157–1167.
21. La Iglesia A., 1993. Pressure induced disorder in kaolinite. Clay Minerals, Vol. 28, pp. 311–319.
22. Leite F.L., Ziemath E.C., Oliveira Junior O.N., Herrmann P.S.P., 2005. Adhesion forces for mica and silicon oxide surfaces studied by atomic force spectroscopy (AFS). Microscopy and Microanalysis, Vol. 11, (Suppl. 3), pp. 130–133.
23. Peng Z., 2015. Effects of surface roughness and film thickness on the adhesion of a bio-inspired nanofilm. Bio-inspired studies on adhesion of a thin film on a rigid substrate, pp. 55–70.
24. Persson B.N.J., Tosatti E., Chem J., 2001. The effect of surface roughness on the adhesion of elastic solids. Journal of Chemical Physics, Vol. 115, Issue 12, pp. 5597–5610.
25. Range K.J., Range A., Weiss A., 1969. Fire-clay type kaolinite or fire-clay mineral. Experimental classification of kaolinite-halloysite minerals. Proc. Int. Clay Conf. Tokyo, 1969, pp. 3–13.
26. Ruiz Cruz M.D., Andreo B., 1996. Genesis and transformation of dickite in Permo-Triassic sediments (Betic Cordilleras). Clay Minerals, Vol. 31, Issue 2, Spain, pp. 133–152.
27. Stefani V.F., Conceição R.V., Balzaretto N.M., Carniel L.C., 2014. Stability of lanthanum-saturated montmorillonite under high pressure and high temperature conditions. Applied Clay Science, Vol. 102, pp. 51–59.
28. Sun D., Zhang L., Zhang B., Li J., 2015. Evaluation and prediction of the swelling pressures of gmz bentonites saturated with saline solution. Applied Clay Science, Vol. 105–106, pp. 207–216.
29. Fritzsche J., Peuker U.A., 2015. Wetting and adhesive forces on rough surfaces -- An experimental and theoretical study. Procedia Engineering Vol. 102, pp. 45–53.
30. Zhu X., Zhu Z., Lei X., Yan C., 2016. Defects in structure as the sources of the surface charges of kaolinite. Applied clay science, Vol. 124–125, pp. 127–136.

REFERENCES

1. Boldyrev V.V., 2006. Mechanochemistry and mechanical activation of physical substances. Advances in Chemistry, Vol. 75, No. 3, pp. 203–216. (in Russian)
2. Galkin V.I., Rastegaev A.V., Galkin S.V., 2001. Probabilistic-statistical estimation of the petroleum potential of local structures. UB RAS, Ekaterinburg. (in Russian)
3. Goylo E.A., Kотов N.V., Frank-Kamenetsky V.A., 1966. An experimental study of the influence of pressure and temperature on the crystal structures of kaolinite, illite, and montmorillonite. On Sat Physical methods for the study of sedimentary rocks, Science, Moscow, pp. 123–129. (in Russian)
4. Grigoriev M.V., Molchunova L.M., Buyakova S.P., Kulkov S.N., 2013. The effect of mechanical treatment on the structure and properties of powder of non-stoichiometric titanium carbide. News of higher educational institutions. Physics, Vol. 56, No. 7/2, pp. 206–210. (in Russian)

5. Zlochevskaya R.I., Korolev V.A., Krivosheeva Z.A., Sergeev E.M., 1977. On the nature of the change in the properties of bound water in clays under the influence of increasing temperatures and pressures. *Moscow University Geology Bulletin*, No. 3, pp. 80–96. (in Russian)
6. Kara-Sal B.K., Sapelkina T.V., 2012. Improving the adsorption properties of clay rocks of Tuva, depending on activation methods. *Actual problems of modern science*, No. 5, pp. 158–162. (in Russian)
7. Krivosheeva Z.A., Zlochevskaya R.I., Korolev V.A., Sergeev E.M., 1977. On the nature of changes in the composition and properties of clay rocks during lithogenesis. *Moscow University Geology Bulletin*, No. 4, pp. 60–73. (in Russian)
8. Kuznetsova T.A., Chizhik N.V., Shiryayeva T.I., 2013. Micro probes for determining the adhesion force and specific surface energy by atomic force microscopy. *Instruments and methods of measurement*, No. 1 (6), pp. 41–45. (in Russian)
9. Luchitsky I.V., Gromin V.I., Ushakov G.D., 1967. Experiments on the deformation of rocks in an environment of high pressures and temperatures. Publishing house Science, Siberian Branch, Novosibirsk. (in Russian)
10. Mironov V.L., 2004. Fundamentals of scanning probe microscopy. RAS Institute of Physics of Microstructures. Nizhny Novgorod. (in Russian)
11. Osipov V.I., Sokolov V.N., 2013. Clays and their properties. Composition, structure and formation of properties. Publishing house GEOS, Moscow. (in Russian)
12. Seredin V.V., Rastegaev A.V., Medvedeva N.A., Parshina T.Y., 2017. Effect of pressure on the active surface area of clayey soil particles. *Engineering Geology*, No. 3, pp. 18–27. (in Russian)
13. Seredin V.V., Rastegaev A.V., Galkin V.I., Parshina T.Y., Isaeva G.A., 2017. The effect of pressure and particle size distribution on the energy activity of clays. *Engineering Geology*, No. 4, pp. 62–71. (in Russian)
14. Seredin V.V., Fedorov M.V., Lunegov I.V., Medvedeva N.A., 2018. Regularities in the change of adhesion forces on the surface of particles of kaolinite clay, which is subject to compression. *Engineering Geology*, No. 3, pp. 8–18. (in Russian)
15. Frank-Kamenetsky V.A., Kotov N.V., Goilo E.A., 1970. Changes in the structure of clay minerals in various temperature-dynamic conditions. On Sat X-ray of mineral raw materials. Nedra, Moscow, No. 7, pp. 166–174. (in Russian)
16. Shlykov V.G., 2006. X-ray analysis of the mineral composition of dispersed soils. Publishing house GEOS, Moscow. (in Russian)
17. Galan E., Aparicio P., Gonzalez I., La Iglesia A., 2006. The effect of pressure on order/disorder in kaolinite under wet and dry conditions. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 54, No. 2, pp. 230–239.
18. Çolak A., Wormeester H., Zandvliet H.J.W., Poelsema B., 2012. Surface adhesion and its dependence on surface roughness and humidity measured with a flat tip. *Applied surface science*, Vol. 258, No. 18, pp. 6938–6942.
19. Ehrenberg S.N., Aagaard P., Wilson M.J., Fraser A.R. and Duthie D.M.L., 1993. Depth-dependent transformation of kaolinite to dickite in sandstones of the Norwegian continental shelf. *Clay Minerals*, Vol. 28, pp. 325–352.
20. Kossovskaya A.G., Shutov V.D., 1963. Facies of regional epi- and metagenesis. *International Geology Review*, Vol. 7, No. 7, pp. 1157–1167.
21. La Iglesia A., 1993. Pressure induced disorder in kaolinite. *Clay Minerals*, Vol. 28, pp. 311–319.
22. Leite F.L., Ziemath E.C., Oliveira Junior O.N., Herrmann P.S.P., 2005. Adhesion forces for mica and silicon oxide surfaces studied by atomic force spectroscopy (AFS). *Microscopy and Microanalysis*, Vol. 11, (Suppl. 3), pp. 130–133.
23. Peng Z., 2015. Effects of surface roughness and film thickness on the adhesion of a bio-inspired nanofilm. *Bio-inspired studies on adhesion of a thin film on a rigid substrate*, pp. 55–70.
24. Persson B.N.J., Tosatti E., Chem J., 2001. The effect of surface roughness on the adhesion of elastic solids. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 115, Issue 12, pp. 5597–5610.
25. Range K.J., Range A., Weiss A., 1969. Fire-clay type kaolinite or fire-clay mineral. Experimental classification of kaolinite-halloysite minerals. *Proc. Int. Clay Conf. Tokyo, 1969*, pp. 3–13.
26. Ruiz Cruz M.D., Andreo B., 1996. Genesis and transformation of dickite in Permo-Triassic sediments (Betic Cordilleras). *Clay Minerals*, Vol. 31, Issue 2, Spain, pp. 133–152.
27. Stefani V.F., Conceição R.V., Balzaretto N.M., Carniel L.C., 2014. Stability of lanthanum-saturated montmorillonite under high pressure and high temperature conditions. *Applied Clay Science*, Vol. 102, pp. 51–59.
28. Sun D., Zhang L., Zhang B., Li J., 2015. Evaluation and prediction of the swelling pressures of gmz bentonites saturated with saline solution. *Applied Clay Science*, Vol. 105–106, pp. 207–216.
29. Fritzsche J., Peucker U.A., 2015. Wetting and adhesive forces on rough surfaces — An experimental and theoretical study. *Procedia Engineering* Vol. 102, pp. 45–53.
30. Zhu X., Zhu Z., Lei X., Yan C., 2016. Defects in structure as the sources of the surface charges of kaolinite. *Applied clay science*, Vol. 124–125, pp. 127–136.

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, г. Пермь, Россия

АНДРИАНОВ АНДРЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

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

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS**VALERY V. SEREDIN**

Head of the Department of Engineering Geology and Conservation of the Geology 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 Geology Faculty of the Perm State National Research University, Perm, Russia

ANDREY V. ANDRIANOV

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

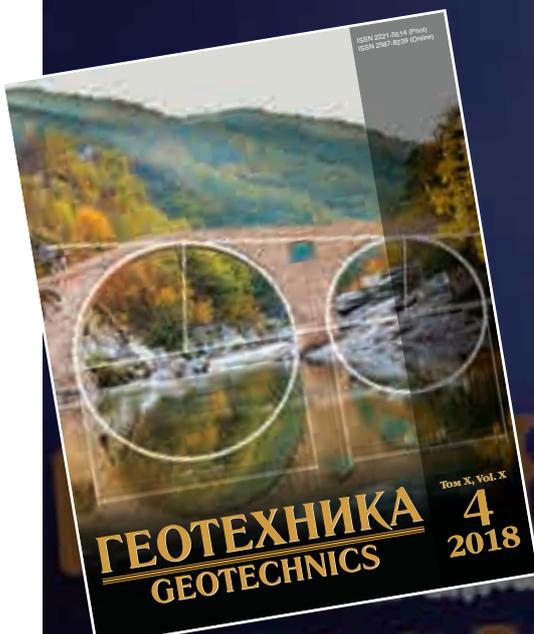
ГЕОТЕХНИКА

Журнал для изыскателей, проектировщиков и строителей

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

**Периодичность в 2019 году:
4 номера**

**Стоимость годовой подписки:
2880 рублей
info@geomark.ru**



ПАМЯТИ ДМИТРИЯ ЮРЬЕВИЧА ЗДОБИНА

(16.06.1965 — 22.10.2018)

22 октября 2018 г. в возрасте 53 лет скоропостижно ушел из жизни наш коллега, видный ученый, доктор геолого-минералогических наук Дмитрий Юрьевич Здобин.

Это тяжелая, безвременная и невосполнимая утрата. Вся его жизнь — яркий пример беззаветного служения науке и верности своим идеалам и убеждениям. Мы потеряли кристально честного ученого, фанатично преданного науке, которая была главным смыслом его жизни, искреннего и надежного друга, готового прийти на помощь в сложной ситуации, и настоящего Человека, без которого жизнь уже не будет прежней.

Дмитрий Юрьевич родился 16 июня 1965 года в Уфе. Со школьных лет он увлекался геологией, ездил в экспедиции. В 1982 г. после окончания средней школы поступил на геологический факультет Ленинградского государственного университета, который окончил в 1987 г. и по распределению был направлен в Южно-Сахалинск, где до 1994 года проработал инженер-геологом Дальневосточной морской инженерно-геологической экспедиции НПО «Союзморинжгеология». В 1996–2000 гг. Д.Ю. Здобин — сотрудник кафедры грунтоведения и инженерной геологии Санкт-Петербургского университета. В 1999 году он защитил кандидатскую диссертацию «Шельфовые илы Охотского моря. Состав, строение, физико-механические свойства, условия образования». В дальнейшем трудовая биография Д.Ю. Здобина была связана с изучением физико-механических свойств грунтов в лаборатории отдела инженерных изысканий ГУП «Трест ГРИИ», а также с работой главным инженером Центрального военно-морского музея Министерства обороны РФ.

В 2005 году Дмитрий Юрьевич стал инициатором создания «Охотинского общества грунтоведов», одной из задач которого было сохранение и популяризация научного наследия известного ученого В.В. Охотина, его учеников и последователей, основателем и заместителем главного редактора научного журнала «Грунтоведение», издающегося под эгидой этого научного общества.

В 2011–2015 гг. он выполнял обязанности главного геолога ООО «НТЦ Технологии XXI век», проводил экспертизу результатов инженерно-геологических изысканий на крупнейших строительных объектах Санкт-Петербурга. Позднее занимался преподавательской и научной деятельностью на кафедре почвоведения и экологии почв института наук о Земле СПбГУ, был членом экспертного совета Всероссийского общества охраны памятников истории и культуры.

В 2018 году Дмитрий Юрьевич стал доктором геолого-минералогических наук, защитив докторскую диссертацию, которая стала итогом его более чем 25-летней работы, связанной с изучением органоминеральных грунтов. В сферу его научных интересов входили генетическое грунтоведение и морская инженерная геология, лабораторные методы исследования физико-меха-



нических свойств грунтов и искусственный литогенез, а также история науки.

Дмитрий Юрьевич внес большой вклад в грунтоведение и инженерную геологию. Он — автор более 100 научных публикаций, активно и продуктивно участвовал в актуализации, гармонизации и создании новых нормативных документов в области инженерных изысканий для строительства. Дмитрий Юрьевич вел активную преподавательскую деятельность, всегда был готов поделиться опытом с коллегами, передать накопленные знания молодым ученым. Он читал лекции как для студентов в университете, так и для специалистов на курсах повышения квалификации.

Дмитрий Юрьевич прожил яркую насыщенную жизнь, всегда имел активную позицию, был принципиальным, бескомпромиссным человеком, отличался высочайшим профессионализмом, исключительным трудолюбием, широкой образованностью. Его характерными чертами были доброта, жизнелюбие, оптимизм и чувство юмора.

Дмитрий Юрьевич был, пожалуй, несистемным человеком в цехе инженер-геологов, человеком другого века, будущего или прошлого, но точно не нашего. Непрактичный, угловатый, часто нервный, дымящий дешевыми сигаретами, он при этом находил средства для изданий монографии В.В. Охотина, журнала «Грунтоведение» и на другие недоходные дела. Выезжал в научные экспедиции и приезжал на конференции за свой счет, без командировочного удостоверения, но с очередными выпусками «Грунтоведения». Своим бескорыстием он был подчас почти укором для нас. Долго, мучительно и безнадежно болея, он все же подготовил и защитил докторскую диссертацию, часто работая в реанимационных палатах.

Мы будем помнить тебя, практичные, житейски умелые, в меру ловкие и умеренно принципиальные, хотя бы потому, что ты был другим.

Светлая память тебе, Дмитрий Юрьевич! 🕯

Твои друзья и коллеги