

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ ДЕФЕКТНОСТИ СТРУКТУРНОГО ПАКЕТА И МИНЕРАЛА КАОЛИНИТ



https://www.ecplaza.net/products/calcined-kaolin_3092515

СЕРЕДИН В.В.*

Пермский государственный национальный исследовательский университет, г. Пермь, Россия, seredin@nedra.perm.ru
Адрес: ул. Букирева, д. 15, г. Пермь, 614068, Россия

МЕДВЕДЕВА Н.А.

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

СИТЕВА О.С.

ООО НИПППД «Недра», г. Пермь, Россия, sisesin@rambler.ru
Адрес: ул. Л. Шатрова, д. 13а, г. Пермь, 614064, Россия

ИВАНОВ Д.В.

Пермский государственный национальный исследовательский университет, г. Пермь, Россия, dm-psu@yandex.ru

Оригинальная статья

Поступила в редакцию 18.11.2019 / Принята к публикации 24.12.2019 / Дата публикации 29.12.2019

© ООО «Геомаркетинг», 2019

Аннотация

Для формирования технологических свойств глин производят их обработку с изменением структуры. Цель работы — изучить влияние давления на изменение дефектности структурного пакета и минерала каолинит. В статье представлены результаты рентгенофлуоресцентного анализа, инфракрасной (ИК) спектроскопии и дифрактометрического анализа на образцах каолиновой глины. Экспериментальные исследования показали, что при обработке каолина давлением в структурном пакете минерала каолинит формируются дефекты за счет удаления из него ионов Al^{3+} , $Fe^{3+/2+}$, Mg^{2+} , Si^{4+} . При этом давление оказывает максимальное влияние на вытеснение ионов Al^{3+} . Образование дефектов при удалении ионов влечет за собой деформацию кристаллической решетки. Полученные данные по ИК-спектроскопии подтверждают увеличение дефектности (неупорядоченности) структуры каолинита. Так при воздействии давления происходит изменение полос колебаний, связанных с гидроксильными группами (3696 см^{-1} , 3672 см^{-1} , 3654 см^{-1} , 3620 см^{-1} и 914 см^{-1}). Установлено, что при увеличении давления наблюдается тенденция уменьшения коэффициентов $K_3 = I_{3695}/I_{3620}$ от 1,3 до 0,88 и $K_4 = I_{3695}/I_{915}$ от 0,8 до 0,6. В интервале давлений от 0 до 150 МПа эти изменения происходят более значительно, чем от 150 МПа до 800 МПа. Это свидетельствует о том, что при увеличении давления происходит переход каолинита от совершенной (бездефектной) к несовершенной (дефектной) структуре, вызванной искажением (деформацией) его кристаллической решетки. Выявлено, что при обработке каолиновой глины давлением до 150 МПа в минерале (кристаллите), состоящем из 20–40 пакетов, наблюдается упорядочивание структуры, то есть дефектность структуры уменьшается. При давлениях более 150 МПа наблюдается увеличение дефектности кристаллита за счет разрушения водородных связей между пакетами и, как следствие, скольжение и вращение структурных пакетов. Изменение дефектности структуры каолина оказывает значительное влияние на формирование его физико-химических свойств.

Ключевые слова:

каолин; каолинит; давление; химический состав; химические связи; дефекты структурного пакета; инфракрасная спектроскопия

Ссылка для цитирования:

Середин В.В., Медведева Н.А., Ситева О.С., Иванов Д.В., 2019. Влияние давления на формирование дефектности структурного пакета и минерала каолинит. Инженерная геология, Том XIV, № 4, с. 44–54, <https://doi.org/10.25296/1993-5056-2019-14-4-44-54>.

THE INFLUENCE OF PRESSURE ON THE FORMATION OF DEFECTIVENESS OF THE STRUCTURAL PACKAGE AND THE KAOLINIT MINERAL

VALERIY V. SEREDIN*

Perm State National Research University, Perm, Russia,
seredin@nedra.perm.ru
Address: Bld. 15, Bukireva St., 614068, Perm, Russia

NATALIA A. MEDVEDEVA

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

OLGA S. SITEVA

«Nedra» LLC, Perm, Russia, sisesin@rambler.ru
Address: Bld. 13a, L. Shatrova St., 614064, Perm, Russia

DMITRIY V. IVANOV

Perm State National Research University, Perm, Russia, dm-psu@yandex.ru

Original paper

Received 18 November 2019 / Accepted 24 December 2019 / Published 29 December 2019

© "Geomarketing" LLC, 2019

Abstract

To form the technological properties of clays, they are processed with a change in their structure. The purpose of the work is to study the influence of stress pressure on the change of defectiveness of structural package and kaolinite mineral. The paper presents the results of x-ray fluorescence analysis, infrared (IR) spectroscopy and diffractometric analysis on samples of kaolin clay. Experimental studies have shown that when kaolin is treated with stress pressure, defects are formed in the structural package of the mineral kaolinite due to the removal of Al^{3+} , $Fe^{3+/2+}$, Mg^{2+} , Si^{4+} ions from it. In this case the most significant effect of the pressure is made on the displacement of Al^{3+} ions. The formation of defects, formed by removal of ions from the package, causes deformations of the crystal lattice. The obtained data on IR spectroscopy confirm an increase of the defectiveness (disorder) of the kaolinite structure. So, the vibration bands of hydroxyl groups (3696 cm^{-1} , 3672 cm^{-1} , 3654 cm^{-1} , 3620 cm^{-1} and 914 cm^{-1}) change under the influence of pressure. It has been found out that when pressure is increased, $K_3 = I_{3696}/I_{3620}$ tends to decrease from 1,3 to 0,88 and $K_4 = I_{3696}/I_{915}$ from 0,8 to 0,6. These changes are more significant within the pressure range from 0 to 150 MPa than from 150 MPa to 800 MPa. It proves that at the increase of pressure the structure of kaolinite changes from perfect (defect-free) to imperfect (defective) one, caused by distortion (deformation) of its crystal lattice. It has been revealed that when kaolin clay is treated with pressure up to 150 MPa in a mineral (crystallite) consisting of 20–40 packages, the structure ordering is observed, i.e. the defectiveness of the structure decreases. At pressures $P > 150\text{ MPa}$ an increase in the crystallite defectiveness is observed due to the destruction of hydrogen bonds between the packages and, as a consequence, sliding and rotation of structural packages. A change in the defectiveness of the kaolin structure has a significant effect on the formation of its physicochemical properties.

Key words:

kaolin; kaolinite; pressure; chemical composition; chemical bonds; structural package defects; infrared spectroscopy

For citation:

Seredin V.V., Medvedeva N.A., Siteva O.S., Ivanov D.V., 2019. The influence of pressure on the formation of defectiveness of the structural package and the kaolinit mineral. *Engineering Geology World*, Vol. XIV, No. 4, pp. 44–54, <https://doi.org/10.25296/1993-5056-2019-14-4-44-54>.

Введение

Для формирования технологических свойств глин разработаны различные способы их активации, суть которых заключается в том, что при обработке изменяется их структура (дефектность), которая формирует энергетический потенциал глинистых частиц, последний реализуется в виде «заданных» физико-химических свойств грунтов.

Согласно литературным данным [5, 12], при нагревании глин до температур $400\text{--}600^\circ\text{C}$ за счет высвобождения высокоэнергетических центров на поверхности минералов увеличивается их сорбционная активность. При ультрафиолетовой активации глин [13] за счет ослабления связи в кристаллической решетке минералов ионы металлов выходят из октаэдрических позиций, что способствует увеличению сорбционной активности в 1,3 раза. Обработка этих грунтов ультразвуком приводит к разру-

шению агрегатов и достройке кристаллической структуры, что тоже повышает сорбционную активность [9].

Изучению вопроса, касающегося изменения дефектности каолинита, обработанного давлением, посвящено ограниченное число работ. Наиболее детально этими вопросами занимались А.Г. Коссовская, В.Д. Шутов, В.А. Дриц [6], Э.А. Гойло и В.А. Франк-Каменецкий [3, 17, 18], К.И. Range с соавторами [25], А. La Iglesia [24], Е. Galan с коллегами [22]. Так, А. La Iglesia [24] установил, что при обработке каолина давлением до 2000 МПа дефектность структуры существенно не изменяется, а при давлениях более 4000 МПа эти изменения проявляются. Электронная микроскопия каолина, сжатого при 100–2000 МПа, выявила большое количество дефектов (трещины, изгибы, деформации и прокатки слоев, скольжение и вращение листов и т. д.). Исследования Е. Galan с коллегами [22] показали, что при обработке каолина давлениями до 1320 МПа, в нем формируются структурные изме-

нения — дефекты. При давлении 400 МПа среднее значение слоев (кристаллитов) увеличилось с 25 до 36. Исследуя каолин при давлениях 1500–2300 МПа, Э.А. Гойло [3] установил, что давление является основной причиной его дефектности. К подобным выводам пришли В.А. Франк-Каменецкий с соавторами [17, 18], В.В. Болдырев [1] и др. При воздействии давления на каолинит он трансформируется, например, в диксит, калиево-полевые шпаты и др. [21].

Из приведенного видно, что вопросы влияния давления на изменение дефектности структурного пакета каолинита изучены недостаточно полно.

Цель настоящей работы — изучить влияние давления на изменение дефектности структурного пакета и минерала каолинит.

Задачи исследования:

- изучить влияние давления на изменение структуры пакета за счет вытеснения и смещения ионов Al^{3+} , Si^{4+} и OH^- из его октаэдрических и тетраэдрических листов;
- исследовать влияние давления на изменение структуры минерала (кристаллита) каолинит, за счет деформации, прокатки, скольжения и вращения пакетов каолинита между собой.

Методика

Работа выполнялась следующим образом: первоначально образцы каолиновой глины, обогащенной глинистыми частицами, подвергались сжатию и сдвигу в диапазоне давлений от 0 до 800 МПа по методике [15]. Затем в одной группе образцов определялся химический состав рентгенофлуоресцентным анализом [2], в другой изучалось изменение деформационных и валентных колебаний связей

и/или групп связей в кристаллической решетке минералов методом ИК-спектроскопии [4, 11, 20, 23, 26–28].

Инфракрасные спектры регистрировали на ИК Фурье-спектрометре ФСМ 1202 фирмы «Инфраспек» в интервале $400 \dots 4000 \text{ см}^{-1}$ с разрешением 2 см^{-1} (FT-IR)^{1,2}.

Дифрактометрический анализ образцов выполняли с применением рентгеновского порошкового дифрактометра D2 Phaser по методике НСОММИ ВИМС.

Объект исследований

Объектом исследования являлась обогащенная каолиновая глина Челябинского месторождения. Гранулометрический и минеральный составы природной и обогащенной глины приведен в табл. 1.

Результаты исследований

Влияние давления на изменение структуры каолинита на уровне пакета

Изменение структуры на уровне пакета каолинита, обработанного давлением, может осуществляться за счет вытеснения и смещения Al^{3+} , $Fe^{3+/2+}$, Mg^{2+} , Si^{4+} , слагающих октаэдрические и тетраэдрические листы минерала. Для оценки дефектности в структурном пакете исследовано изменение химического состава каолина, подверженного давлению. Дефектность, возникающая за счет смещения атомов, слагающих октаэдрические и тетраэдрические листы каолинита, изучалась методом инфракрасной спектроскопии.

Из табл. 2 видно, что в состав каолина входят, в основном, оксиды SiO_2 (59,48%), Al_2O_3 (25,45%) и

Таблица 1
Table 1

Гранулометрический и минеральный составы каолина Granulometric and mineral composition of kaolin										
Глина	Содержание фракций (мкм), %									
	$\Phi_{<0,1}$	$\Phi_{0,1-0,2}$	$\Phi_{0,2-0,5}$	$\Phi_{0,5-1}$	Φ_{1-2}	Φ_{2-5}	Φ_{5-50}	Φ_{50-100}	$\Phi_{>100}$	
Природная	44,50						45,70	9,55	0,25	
Обогащенная	0,70	1,22	5,54	14,80	30,10	41,22	6,42	0,00	0,00	
Содержание минералов, %										
	Кварц	Монтмориллонит	Каолинит			КПШ*	Иллит			
Природная	19,0	1,0	73,9			0,0	6,1			
Обогащенная	7,6	15,6	76,7			0,1	0,0			

*КПШ — калиевые полевые шпаты

Таблица 2
Table 2

Химический состав обогащенной каолиновой глины Chemical composition of enriched kaolin clay										
Оксиды, мас., %										
SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	ППП
59,48	1,73	25,45	2,42	0,01	0,31	0,31	0,29	0,49	0,02	9,49

¹ Кубекова Ш.Н., Танау А., 2014. Использование метода ИК-спектроскопии для определения молекулярного состава неорганических веществ. Методические указания к лабораторным занятиям. КазНТУ имени К.И. Сатпаева, Алматы.

² Тарасевич Б.Н., 2012. Основы ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье. Подготовка проб в ИК-спектроскопии. МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва.

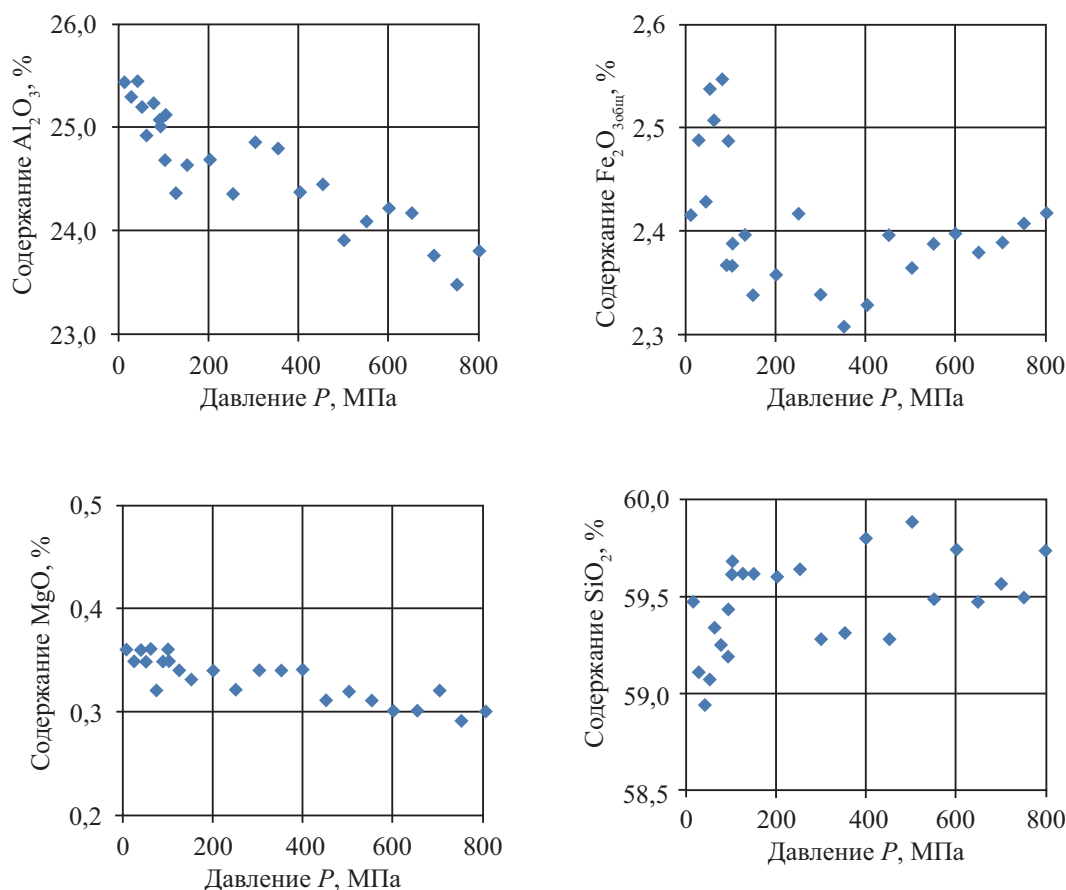


Рис. 1. Изменение химического состава обогащенной каолиновой глины, подвергнутой давлению

Fig. 1. Change in the chemical composition of enriched kaolin clay under pressure

Fe₂O₃ (2,42%). Остальные компоненты имеют подчиненное значение.

На рис. 1 представлены результаты экспериментальных исследований воздействия давления на изменения химического состава образцов обогащенной каолиновой глины.

Из рис. 1 видно, что с увеличением давления до 800 МПа содержание Al₂O₃ уменьшается от 25,47% до 23,49%; MgO — от 0,31% до 0,24%. Содержание SiO₂ увеличивается с 58,95% до 59,89%. Количество остальных оксидов (Fe₂O₃ и др.) изменяется разнонаправленно.

Уменьшение Al₂O₃, наблюдаемое во всем диапазоне прилагаемых давлений, возможно, вызвано удалением Al³⁺ из октаэдрической сетки каолинита, что не противоречит литературным данным [7]. Изменение содержания Fe₂O₃ подчиняется иной тенденции — с увеличением давления до 150 МПа содержание оксидов железа уменьшается. Это можно трактовать как удаление Fe³⁺ из кристаллической решетки каолинита, которое при дальнейшем увеличении давления от 150 МПа до 800 МПа не наблюдается.

При воздействии давлений от 10 до 150 МПа происходит интенсивное увеличение процентного содержания оксидов кремния. Это можно объяснить тем, что происходит уменьшение содержания других оксидов в химическом составе каолиновой глины. При воздействии более высоких давлений закономерностей в изменении содержания оксидов кремния не наблюдается, в то время как содержание Al₂O₃ продолжает снижаться, из чего следует,

что при давлениях свыше 150 МПа происходит вытеснение Si⁴⁺ из тетраэдрических листов каолинита.

Таким образом, при обработке каолиновой глины давлением, в структурном пакете каолинита формируются дефекты за счет вытеснения из октаэдрических и тетраэдрических листов ионов Al³⁺, Fe^{3+/2+}, Mg²⁺, Si⁴⁺. Дефекты в виде «вакантных мест», образованные путем удаления атомов из кристаллической решетки, реализуются посредством «дырочных» энергетических центров, которые во многом определяют физико-химические свойства каолина [8, 14]. Образование вакансий влечет за собой деформации кристаллической решетки каолинита.

Для установления степени влияния давления на изменение химического состава каолина использован корреляционный анализ, суть которого заключается в следующем: если давление оказывает существенное влияние на формирование химического состава, то расчетное значение коэффициента корреляции (r_p) по модулю будет больше критического (r_T), полученного при степенях свободы $k = n - 2$ и уровне значимости $\alpha = 0,05$. Результаты расчетов коэффициентов парной корреляции приведены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что в классе 1 ($P = 0-150$ МПа) давление оказывает наиболее существенное влияние на изменение Al₂O₃ ($r_p = -0,84 > r_T = 0,34$), MgO ($r_p = -0,50 > r_T = 0,34$), Fe₂O₃ ($r_p = -0,53 > r_T = 0,34$) и SiO₂ ($r_p = 0,64 > r_T = 0,34$), то есть на формирование дефектов в октаэдрических и тетраэдрических листах каолинита. В классе 2 ($P = 150-800$ МПа) наблюдается иная направ-

Корреляционная матрица Correlation matrix												
Показатели	Класс 1						Класс 2					
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃ общ.	Al ₂ O ₃ /SiO ₂	Мк*	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃ общ.	Al ₂ O ₃ /SiO ₂	Мк
Р, МПа	-0,84	0,64	-0,50	-0,53	-0,83	-0,70	-0,85	0,20	-0,80	0,52	-0,80	-0,69

* Мк — область когерентного рассеивания

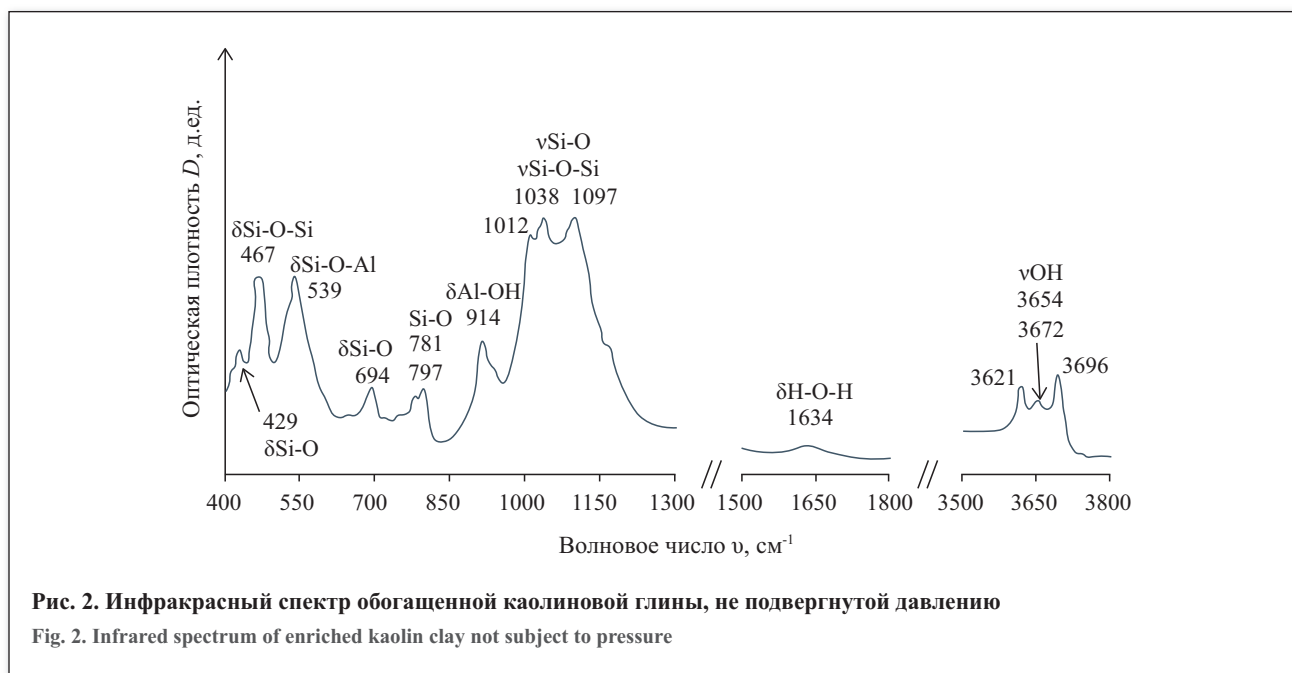


Рис. 2. Инфракрасный спектр обогащенной каолиновой глины, не подвергнутой давлению
Fig. 2. Infrared spectrum of enriched kaolin clay not subject to pressure

ленность: давление формирует дефекты, в основном, в октаэдрическом листе каолинита, что подтверждает статистическая связь между давлением и содержанием оксида алюминия ($r_p = -0,85 > r_T = 0,34$) и MgO ($r_p = -0,80 > r_T = 0,34$). Влияние давления на дефектность в тетраэдрической сетке каолинита выявить не удалось, о чем свидетельствуют незначительные статистические связи между давлением и SiO₂ ($r_p = 0,20 < r_T = 0,34$).

Таким образом, при обработке каолина давлением в структурном пакете каолинита формируются дефекты за счет удаления из него ионов Al³⁺, Fe^{3+/2+}, Mg²⁺, Si⁴⁺. При этом давление оказывает наиболее существенное влияние на вытеснение из каолинита Al³⁺.

С физической точки зрения, процесс удаления атомов из окта- и тетраэдрических листов должен сопровождаться снижением прочности связей вплоть до полного разрушения связей между атомами в структурном пакете. Поэтому ниже рассмотрим исследование изменения «прочности» связей между элементами внутренней структуры каолинита методом инфракрасной спектроскопии.

Влияние давления на дефектность в пакете каолинита

Оценка дефектности в структурном пакете каолинита выполнялась методом инфракрасной спектроскопии (рис. 2). На инфракрасном спектре связь между атомами в структурном пакете выражается в виде рефлексов (пику), которые можно характеризовать через следующие показатели: волновое число (ν) и площадь рефлекса (S).

С физической точки зрения площадь рефлекса S (интегральная интенсивность поглощения) трактуется нами как амплитуда колебания каждого атома в изучаемой группе, например, Al-OH. При $S \rightarrow 0$ амплитуда колебаний атомов в исследуемой группе достигает таких пределов, когда связь между ними полностью разрушается. Следовательно, показатель S можно использовать как критерий оценки «прочности» связей атомных (ионных) групп, слагающих пакет каолинита.

Волновое число характеризует резонансную частоту между атомами исследуемой группы, то есть является показателем интенсивности валентных или деформационных колебаний атомных групп. Изменение резонансной частоты свидетельствует о том, что валентные (ν) или деформационные колебания (δ) атомных групп изменяются, а значит, и изменяется структура пакета каолинита. При этом уменьшение волнового числа вызвано изменением расстояния связей или угла между связями, что приводит к изменениям силы связи. Поэтому волновое число (показатель ν) можно использовать как критерий изменения структуры пакета каолинита.

Другим показателем изменения структуры пакета каолинита могут служить полосы валентных колебаний гидроксильных групп октаэдрического листа. Согласно литературным данным [16, 23] бездефектный (упорядоченный) каолинит имеет четыре четкие полосы поглощения OH при волновых числах 3695 см⁻¹, 3670 см⁻¹, 3650 см⁻¹ и 3620 см⁻¹, тогда как слияние полос 3670 см⁻¹ и 3650 см⁻¹ в

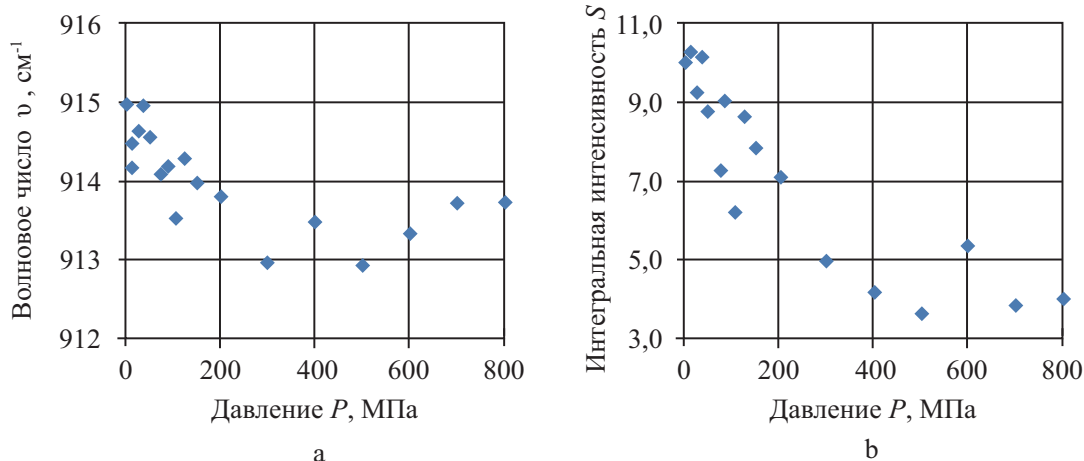


Рис. 3. Изменение «прочности» связи $\delta\text{Al-OH}$ в зависимости от давления (P) по критериям: а — волновое число (ν) и б — интегральная интенсивность пропускания (S)

Fig. 3. Change in the «strength» of the $\delta\text{Al-OH}$ bond depending on pressure (P) by the criteria: a — wave number (ν) and b — integral transmission intensity (S)

один нечеткий пик вызвано увеличением дефектности каолинита.

Для удобства были введены два критерия. Первый критерий — K_3 , характеризующий отношение интенсивностей полос пропускания внутриповерхностных гидроксильных групп $\nu\text{OH}_{\text{в.п.}}$ (I_{3695}) к внутренним гидроксильным группам $\nu\text{OH}_{\text{вн.}}$ (I_{3620}). Второй критерий — K_4 — это отношение внутриповерхностных гидроксильных групп $\nu\text{OH}_{\text{в.п.}}$ (I_{3695}) к $\delta\text{Al-OH}$ (I_{915}), его можно использовать для оценки дефектности структуры каолинита [10, 16, 27]. Предложенные критерии интерпретируются следующим образом: чем ниже их значения, тем более дефектен структурный пакет каолинита.

Оценка дефектности структуры в октаэдрическом листе по колебаниям $\delta\text{Al-OH}$

В строении октаэдрического листа принимают участие ионы Al^{3+} , находящиеся в центре октаэдра, и ионы гидроксильных групп OH^- . Результаты экспериментальных исследований «прочности» связей ионов $\delta\text{Al-OH}$ ($\nu = 914 \text{ см}^{-1}$) в каолините, подвергнутого давлению, приведены на рис. 3.

Из рис. 3 видно, что с увеличением давления до $P = 150$ МПа площадь рефлекса и волновое число значительно уменьшаются. При давлениях $P = 150\text{--}800$ МПа выявить влияние P на изменение S и ν достаточно сложно.

Таким образом, при давлении $P < 150$ МПа по показателям S и ν фиксируем снижение «прочности» связей между Al^{3+} и OH^- , вплоть до их разрушения, что дает подтверждение процессу удаления ионов Al^{3+} из октаэдрического листа каолинита.

Оценка дефектности структуры пакета каолинита по валентным колебаниям гидроксильных групп

Результаты экспериментальных исследований показали, что исходный образец каолинита имеет три четких пика колебаний OH -групп 3696 см^{-1} , 3654 см^{-1} , 3621 см^{-1} и один слабо выраженный пик 3672 см^{-1} (рис. 4).

При обработке каолинита давлением от 10 МПа до 400 МПа слабо выраженный пик 3672 см^{-1} переходит в плечо. При давлениях от 450 до 650 МПа происходит слияние

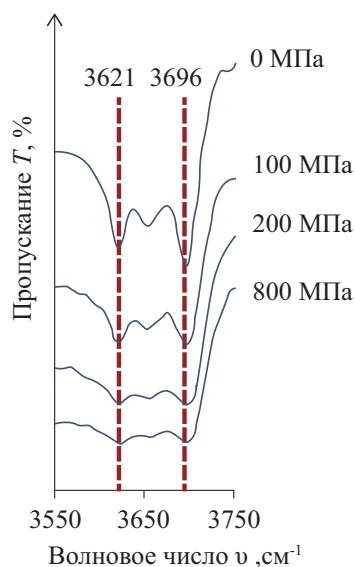


Рис. 4. Инфракрасный спектр образцов каолинита, подвергнутого сжатию, в диапазоне волновых чисел $3550\text{--}3750 \text{ см}^{-1}$

Fig. 4. The infrared spectrum of kaolinite samples subject to compression in the range of wave numbers $3550\text{--}3750 \text{ см}^{-1}$

плеча 3672 см^{-1} и пика 3654 см^{-1} , что характерно для дефектной структуры каолинита. При более высоких давлениях — до 800 МПа — выделяются только два пика вблизи 3696 см^{-1} и 3621 см^{-1} . Эти данные подтверждают высказанные ранее предположения о влиянии давления на повышение дефектности структурного пакета каолинита.

На рис. 5 приведены результаты исследований изменения соотношения интенсивностей полос поглощения гидроксильных групп $K_3 = I_{3695}/I_{3620}$ и $K_4 = I_{3695}/I_{915}$ под воздействием давления. Из рис. 5 видно, что при увеличении давления наблюдается тенденция снижения K_3 от 1,3 до 0,88 и K_4 — от 0,8 до 0,6. В интервале давлений от 0 до 150 МПа (класс 1) эти изменения происходят более значительно, чем от 150 МПа до 800 МПа (класс 2), что согласуется с ранее полученными данными [15].

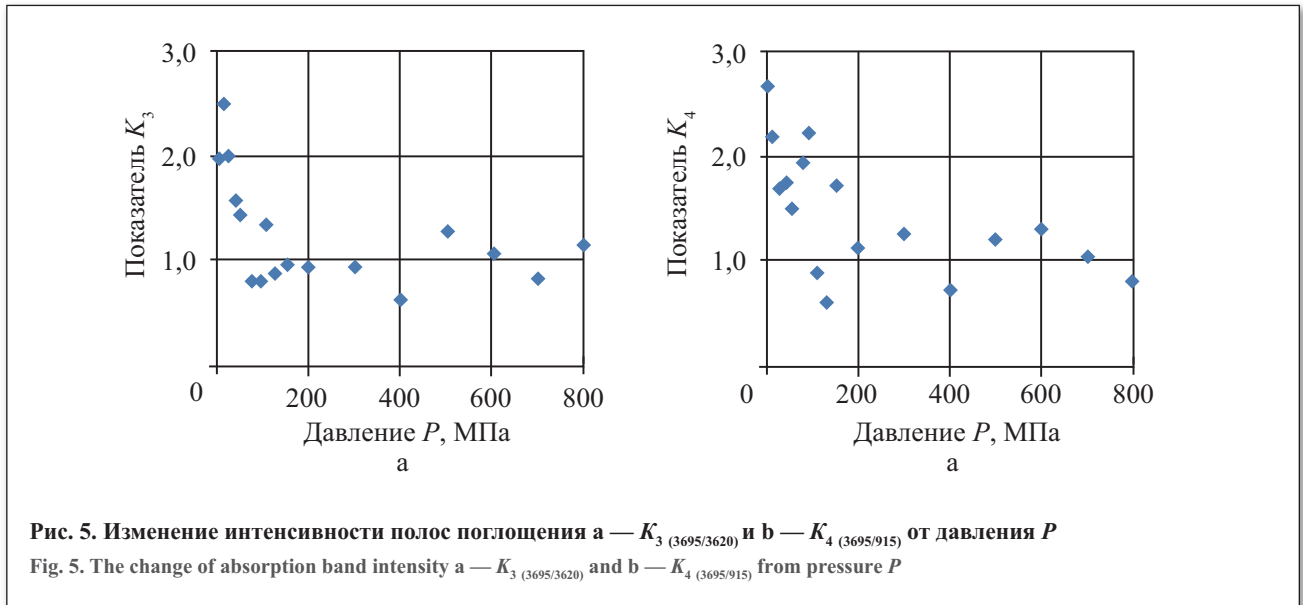


Таблица 4
Table 4

Корреляционная матрица Correlation matrix				
Показатель	Класс 1		Класс 2	
	K_3 (3695/3620)	K_4 (3695/915)	K_3 (3695/3620)	K_4 (3695/915)
P , МПа	-0,84	-0,87	0,27	-0,56

Выявленная зависимость уменьшения значений I_{3695}/I_{3620} и I_{3695}/I_{915} при увеличении давления обусловлена тем, что при воздействии давления нарушаются связи между ионами Al^{3+} и OH^- в каолините. Эти ионы удаляются из октаэдрического листа, повышая дефектность пакета минерала.

Для количественной оценки влияния давления на критерии K_3 и K_4 выполнен корреляционный анализ, результаты которого приведены в табл. 4.

Из табл. 4 видно, что между давлением и K_3 (3695/3620), K_4 (3695/915) наблюдаются статистические связи. Из этого следует, что давление оказывает существенное влияние на формирование дефектов на уровне структурных пакетов каолинита.

Следовательно, при обработке каолиновой глины давлением до 800 МПа в пакете за счет удаления из октаэдрического и тетраэдрического листов ионов Al^{3+} и Si^{4+} формируются локальные дефекты.

Влияния давления на изменение структуры каолинита на уровне минерала

Влияние давления на изменение структуры каолинита изучали методами ИК-спектроскопии и дифрактометрии. Под изменением структуры кристаллита (минерала) понимается прокатка, скольжение и вращение пакетов каолинита между собой. Эти изменения можно интерпретировать как дефектность минерала каолинит.

Оценка дефектности минерала по данным $\delta H-O-H$

Известно, что пакеты каолинита связаны между собой водородной связью, то есть ионы поверхностных гидроксильных групп (OH) октаэдрического листа одного пакета связаны с атомами кислорода (O) тетраэдрического

листа другого пакета. Поэтому, если связь между ионами $O-H-O$ нарушается, то с большой долей вероятности можно предположить, что происходит прокатка, скольжение и вращение пакетов каолинита между собой.

Результаты экспериментальных исследований приведены на рис. 6.

Из рис. 6 видно, что при давлении до 150 МПа наблюдается увеличение интегральной интенсивности пропускания (S). При увеличении давления до 800 МПа площадь, наоборот, снижается. Данная закономерность свидетельствует о том, что при обработке каолинита давлением до 150 МПа происходит упорядочивание структуры каолинита, то есть его дефектность уменьшается. Это можно объяснить следующим образом: при давлении до 150 МПа наблюдается уменьшение Al_2O_3 за счет разрушения связи между Al и OH . Гидроксильные группы, диссоциируя, поставляют ионы водорода в межпакетное пространство, тем самым укрепляют связь между пакетами каолинита.

С увеличением давления от 150 МПа до 800 МПа связи $H-O-H$ разрушаются, что приводит к повышению дефектности минерала каолинит за счет смещения пакетов между собой.

Оценка дефектности минерала по данным дифрактометрических исследований

По данным дифрактометрического анализа для оценки дефектности структуры минерала каолинит использован комплексный показатель «размер области когерентного рассеяния» (ОКР). Областью когерентного рассеяния называется кристалл с бездефектной структурой. Малые значения ОКР свидетельствуют о том, что микроблоки имеют небольшие размеры и характеризуется высокими значениями емкости катионного обмена [19]. Значение

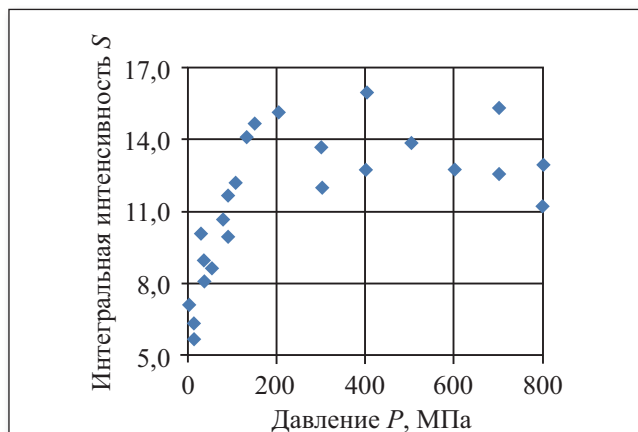


Рис. 6. Изменение интегральной интенсивности пропускания (S) связи $\delta\text{H-O-H}$ от давления (P)

Fig. 6. The change of integral transmission intensity (S) of the $\delta\text{H-O-H}$ bond from pressure (P)

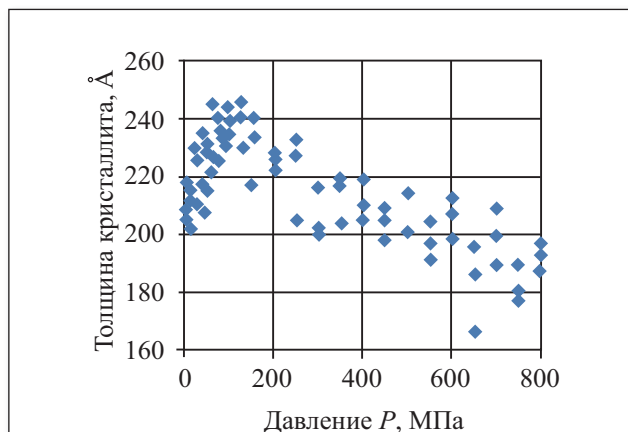


Рис. 7. Влияние давления на изменение толщины кристаллита ($M_k \cdot d_{001}$)

Fig. 7. Influence of pressure on the change in thickness of crystallite ($M_k \cdot d_{001}$)

Таблица 5
Table 5

Корреляционная матрица Correlation matrix

Адсорбция по метилен голубому A , мг/г	Диапазон давлений обработки каолина	Коэффициенты парной корреляции r_p		
		Давление P , МПа	Дефектность пакета (содержание в пакете Al_2O_3) C , %	Дефектность кристаллита (толщина бездефектного кристаллита) M_k , Å
	$P = 0-150$ МПа	-0,83	0,74	-0,76
	$P = 150-800$ МПа	-0,93	0,86	0,85

ОКР выражали через показатель $M_k \cdot d_{001}$ (толщина бездефектного кристаллита), который рассчитывается с помощью формулы Шеррера [18]:

$$M_k \cdot d_{001} = \lambda / (\cos\theta \cdot h_1),$$

где $\lambda = 1,54060$ Å — длина волны рентгеновского излучения; θ — угол дифракции; h_1 — полуширина базального рефлекса.

На рис. 7 приведено поле корреляции между толщиной кристаллита и давлением.

Из рис. 7 видно, что в каолиновой глине с увеличением давления до 125–150 МПа наблюдается увеличение толщины кристаллита ($M_k \cdot d_{001}$), при дальнейшем возрастании давления до 800 МПа фиксируется уменьшение $M_k \cdot d_{001}$. Следовательно, с увеличением давления до 125–150 МПа происходит упорядочивание структуры каолинита, что приводит к снижению дефектности структуры, а при увеличении давления до 800 МПа дефектность кристаллита возрастает по сравнению с исходной.

Таким образом, при обработке каолиновой глины давлением до 150 МПа, в минерале (кристаллите), состоящем из 20–40 пакетов, отмечается упорядочивание структуры. При давлениях $P > 150$ МПа наблюдается увеличение дефектности кристаллита за счет смещения пакетов между собой. Изменение структуры и состава [15] каолина, подвергнутого давлению, должно повлечь за собой изменения физико-химических свойств глины, поэтому ниже рассмотрим влияние дефектности структуры на адсорбционную способность каолина.

Влияние дефектности структуры каолина на его адсорбционные свойства

Для определения адсорбционных свойств каолина в качестве адсорбента был использован краситель метиленовый голубой (МГ). Оценка адсорбции осуществляли по методике ГОСТ 21283-93 «Глина бентонитовая для тонкой и строительной керамики. Методы определения показателя адсорбции и емкости катионного обмена».

Влияние давления на адсорбционную активность каолина. Исследования адсорбции МГ каолина, обработанного давлением, показало, что с увеличением давления она снижается с $A = 78$ мг/г до $A = 32$ мг/г. При этом давление $P = 150-200$ МПа является критическим, при котором условия формирования показателя A различны. Выделяются два класса: первый при $P = 0-150$ МПа, второй при $P = 200-800$ МПа. Этот вывод согласуется с данными [14]. Для оценки степени влияния давления на адсорбцию рассчитаны коэффициенты корреляции (r_p) между P и A для каждого класса (табл. 5).

Сравнение расчетных r_p и табличных $r_T = 0,63$ (при $n = 8$ степенях свободы и $\alpha = 0,05$ уровне значимости) показало, что между P и A наблюдаются статистические связи. Это свидетельствует о том, что давление оказывает существенное влияние на адсорбционную способность каолина. Однако с физической точки зрения давление не может изменять адсорбционную способность глин, оно (давление) изменяет их состав [15] и структуру. Изменение же состава и структуры может оказать влияние на адсорбционную активность глин. Поэтому рассмотрено

влияние дефектности пакета и минерала каолинит на адсорбционную активность каолина.

Влияние дефектности пакета каолинита на адсорбционную активность каолиновой глины. В качестве показателя, характеризующего изменения дефектности пакета минерала каолинит можно использовать критерий C — содержание в пакете Al_2O_3 . Результаты экспериментальных исследований по влиянию C на изменение адсорбционной способности каолина показало, что с увеличением содержания в пакете оксидов алюминия она возрастает, о чем свидетельствуют статистические связи между показателями A и C (см. табл. 5).

Влияние дефектности минералов на адсорбционную активность каолина. Изучение адсорбционной способности каолина по отношению к МГ в зависимости от дефектности минералов показало, что в классе 1 с увеличением толщины бездефектного кристаллита (M_k), то есть с уменьшением дефектности минерала каолинит, адсорбционная активность глины снижается с $A = 78$ мг/г до $A = 68$ мг/г. В классе 2 наблюдается иная закономерность — с увеличением дефектности кристаллита адсорбционная активность возрастает с $A = 32$ мг/г до $A = 56$ мг/г. Полученные выводы подтверждаются результатами корреляционного анализа (см. табл. 5).

Таким образом, изменение структуры и состава каолина, подвергнутого давлению, влечет за собой изменение физико-химических свойств глины. Полученные авторами выводы не противоречат результатам исследований, приведенных в работах [8, 14, 15].


Выводы

1. При обработке каолина давлением в структурном пакете минерала каолинит формируются дефекты за счет удаления из него ионов Al^{3+} , $Fe^{3+/2+}$, Mg^{2+} , Si^{4+} . При этом давление оказывает максимальное влияние на вытеснение из каолина ионов Al^{3+} .

2. Выявлено, что при увеличении давления до 125–200 МПа на ИК-спектрах происходит слияние пиков 3672 cm^{-1} и 3654 cm^{-1} в один общий пик, что характерно для частично упорядоченного (частично дефектного) пакета каолинита. Полоса объединенного пика прослеживается до давления 650 МПа, после чего не регистрируется на ИК-спектрах. При более высоких давлениях — до 800 МПа — выделяются только два пика около 3696 cm^{-1} и 3621 cm^{-1} , что объясняется дефектностью (неупорядоченностью) структуры пакета каолинита.

3. Установлено, что при увеличении давления наблюдается уменьшение коэффициентов $K_3 = I_{3695}/I_{3620}$ от 1,3 до 0,88 и $K_4 = I_{3695}/I_{915}$ от 0,8 до 0,6, вызванное переходом от совершенной (бездефектной) к несовершенной (дефектной) структуре пакета каолинита.

4. При обработке каолина давлением до 150 МПа в минерале каолинит, состоящем из 20–40 пакетов, происходит упорядочивание структуры. При давлениях $P > 150$ МПа отмечается увеличение дефектности каолинита за счет разрушения водородных связей между пакетами и, как следствие, скольжение и вращение структурных пакетов между собой.

5. Изменение структуры и состава каолина, подвергнутого давлению, влечет за собой изменение физико-химических свойств глины. 

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Болдырев В.В., 2006. Механохимия и механическая активация твердых веществ. Успехи химии, Том 75, № 3, с. 203–216.
2. Вяхирев Н.П., 1966. Промежуточные формы в непрерывном ряду аморфное вещество — каолинит. В сб. Рентгенография минерального сырья. Недра, Москва, Том 5, с. 128–131.
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. Дятлова Е.М., Бобкова Н.М., Сергеевич О.А., 2019. ИК-спектроскопическое исследование каолинового сырья белорусских месторождений. Проблемы недропользования, № 2, с. 143–149.
5. 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.
6. Коссовская А.Г., Шутов В.Д., Дриц В.А., 1963. Глинистые минералы — индикаторы глубинного изменения терригенных пород. В сб. Геохимия, минералогия и петрография осадочных образований. Изд-во АН СССР, Москва, с. 68–73.
7. Котельников Д.Д., Конюхов А.И., 1986. Глинистые минералы осадочных пород. Недра, Москва.
8. Медведева Н.А., Ситева О.С., Середин В.В., 2018. Сорбционная способность глин, подверженных сжатию. Вестник ПНИПУ. Геология. Нефтегазовое и горное дело, Том 18, № 2, с. 118–128, <https://doi.org/10.15593/2224-9923/2018.4.2>.
9. Ничипоренко С.П., Круглицкий Н.Н., Панасевич А.А., Хилько В.В., 1974. Физико-химическая механика дисперсных минералов. Наукова думка, Киев.
10. Пластинина М.А., Куковский Е.Г., 1979. Степень совершенства каолинитов по данным рентгенографии и ИК-спектроскопии. Минералогический журнал, Том 1, № 2, с. 67–72.
11. Плюснина И.И., 1976. Инфракрасные спектры минералов. Изд-во Московского университета, Москва.
12. Пушкарева Г.И., 2000. Влияние температурной обработки брусита на его сорбционные свойства. Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых, № 6, с. 90–93.
13. Сапронова Ж.А., Лесовик В.С., Гомес М.Ж., Шайхиева К.И., 2015. Сорбционные свойства УФ-активированных глин Ангольских месторождений. Вестник Казанского технологического университета, Том 18, № 1, с. 91–93.
14. Середин В.В., Медведева Н.А., Анохина А.В., Андрианов А.В., 2018. Закономерности изменения содержания связанной воды в каолиновой глине при ее сжатии высокими давлениями. Вестник Пермского университета, Том 17, № 4, с. 359–369, <https://doi.org/10.17072/psu.geol.17.4.359>.

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, <https://doi.org/10.25296/1993-5056-2017-3-18-27>.
16. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д., 1975. Адсорбция на глинистых минералах. *Наукова думка*, Киев.
17. 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.
18. Франк-Каменецкий В.А., 1983. *Рентгенография основных типов породообразующих минералов (слоистые и каркасные силикаты)*. Недра, Ленинград.
19. Шлыков В.Г., 2006. Рентгеновский анализ минерального состава дисперсных грунтов. *ГЕОС*, Москва.
20. Chukanov N.V., 2014. *Infrared spectra of mineral species*. Springer, Dordrecht, Netherlands, <https://doi.org/10.1007/978-94-007-7128-4>.
21. Ehrenberg S.N., Aagaard P., Wilson M.J., Fraser A.R., Duthie D.M.L., 1993. Depth-dependent transformation of kaolinite to dickite in sandstones of the Norwegian continental shelf. *Clay Minerals*, No. 28, pp. 325–352.
22. Galan E., Aparicio P., Gonzalez Á., 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.
23. Gates W.P., Klopogge J.T., Madejova J., Bergaya F., 2017. *Infrared and raman spectroscopies of clay minerals*. Elsevier, Amsterdam, Netherlands.
24. La Iglesia A., 1993. Pressure induced disorder in kaolinite. *Clay Minerals*, No. 28, pp. 311–319.
25. Range K.J., Range A., Weiss A., 1969. Fire-clay type kaolinite or fire-clay mineral? Experimental classification of kaolinite-halloysite minerals. *Proceedings of the International Clay Conference*, Tokyo, Japan, 1969, Vol. 1, pp. 3–13.
26. Suraj G., Iyer C.S.P., Rugmini S., Lalithambika M., 1997. The effect of micronization on kaolinites and their sorption behavior. *Applied Clay Science*, Vol. 12, pp. 111–130.
27. Vaculíková L., Plevová E., Vallová S., Koutník I., 2011. Characterization and differentiation of kaolinites from selected czech deposits using infrared spectroscopy and differential thermal analysis. *Acta Geodynamica et Geomaterialia*, Vol. 8, No. 1(161), pp. 59–67.
28. Xiaoyan Zhu, Zhichao Zhu, Xinrong Lei, Chunjie Yan., 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 solids. *Russian Chemical Reviews*, Vol. 75, No. 3, pp. 203–216. (in Russian)
2. Viakhirev N.P., 1966. Intermediate forms in a continuous row of an amorphous substance — kaolinite. In collection of papers X-ray analysis of mineral raw materials. *Nedra*, Moscow, Vol. 5, pp. 128–131. (in Russian)
3. Goilo E.A., Kотов N.V., Frank-Kamenetskii V.A., 1966. An experimental study of the effect of pressure and temperature on the crystal structures of kaolinite, illite and montmorillonite. In collection of papers *Physical methods for the study of sedimentary rocks*. Nauka, Moscow, pp. 123–129. (in Russian)
4. Diatlova E.M., Bobkova N.M., Sergievich O.A., 2019. Infrared study of kaolin raw materials of belarusian deposits. *Subsoil Use Problems*, No. 2, pp. 143–149.
5. Kara-Sal B.K., Sapelkina T.V., 2012. Increasing the adsorption properties of clay rocks of Tuva depending on activation methods. *Actual problems of modern science*, No. 5, pp. 158–162. (in Russian)
6. Kossovskaja A.G., Shutov V.D., Drits V.A., 1963. Clay minerals — indicators of deep changes in terrigenous rocks. In collection of papers *Geochemistry, mineralogy and petrography of sedimentary formations*. Publishing house of the USSR Academy of Sciences, Moscow, pp. 68–73. (in Russian)
7. Kotel'nikov D.D., Koniukhov A.I., 1986. *Clay minerals of sedimentary rocks*. Nedra, Moscow. (in Russian)
8. Medvedeva N.A., Siteva O.S., Seredin V.V., 2018. Sorption ability of clays exposed to compression. *Perm Journal of Petroleum and mining engineering*, Vol. 18, No. 2, pp. 118–128, <https://doi.org/10.15593/2224-9923/2018.4.2>. (in Russian)
9. Nichiporenko S.P., Kruglitskii N.N., Panasevich A.A., Khil'ko V.V., 1974. *Physical and chemical mechanics of dispersed minerals*. Naukova Dumka, Kiev. (in Russian)
10. Plastinina M.A., Kukovskii E.G., 1979. The degree of perfection of kaolinites according to x-ray and infrared spectroscopy. *Mineralogical Journal*, Vol. 1, No. 2, pp. 67–72. (in Russian)
11. Pliusnina I.I., 1976. *Infrared spectra of minerals*. Publishing house of the Moscow University, Moscow. (in Russian)
12. Pushkareva G.I., 2000. The effect of temperature treatment of brucite on its sorption properties. *Physical and technical problems of mining*, No. 6, pp. 90–93. (in Russian)
13. Sapronova Zh.A., Lesovik V.S., Gomes M.Zh., Shaikhieva K.I., 2015. Sorption properties of UV-activated clays of the Angolan deposits. *Herald of Kazan Technological University*, Vol. 18, No. 1, pp. 91–93. (in Russian)
14. Seredin V.V., Medvedeva N.A., Aniukhina A.V., Andrianov A.V., 2018. Regularities of the bound water content variation in kaolin clay under high pressure. *Bulletin of Perm University*, Vol. 17, No. 4, pp. 359–369, <https://doi.org/10.17072/psu.geol.17.4.359>. (in Russian)

15. Seredin V.V., Rastegaev A.V., Medvedeva N.A., Parshina T.Iu., 2017. Influence of pressure on the active surface area of clay soil particles. *Inzhenernaya geologiya*, No. 3, pp. 18–27, <https://doi.org/10.25296/1993-5056-2017-3-18-27>. (in Russian)
16. Tarasevich Iu.I., Ovcharenko F.D., 1975. Adsorption on clay minerals. *Naukova Dumka*, Kiev. (in Russian)
17. Frank-Kamenetskii V.A., Kotov N.V., Goilo E.A., 1970. Changes in the structure of clay minerals under various thermodynamic conditions. In collection of papers X-ray analysis of mineral raw materials. *Nedra*, Moscow, No. 7, pp. 166–174. (in Russian)
18. Frank-Kamenetskii V.A., 1983. X-ray diffraction of the main types of rock-forming minerals (layered and frame silicates). *Nedra*, Leningrad. (in Russian)
19. Shlykov V.G., 2006. X-ray analysis of the mineral composition of dispersed soils. *GEOS*, Moscow. (in Russian)
20. Chukanov N.V., 2014. Infrared spectra of mineral species. Springer, Dordrecht, Netherlands, <https://doi.org/10.1007/978-94-007-7128-4>.
21. Ehrenberg S.N., Aagaard P., Wilson M.J., Fraser A.R., Duthie D.M.L., 1993. Depth-dependent transformation of kaolinite to dickite in sandstones of the Norwegian continental shelf. *Clay Minerals*, No. 28, pp. 325–352.
22. Galan E., Aparicio P., Gonzalez Á., 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.
23. Gates W.P., Klopogge J.T., Madejova J., Bergaya F., 2017. Infrared and raman spectroscopies of clay minerals. Elsevier, Amsterdam, Netherlands.
24. La Iglesia A., 1993. Pressure induced disorder in kaolinite. *Clay Minerals*, No. 28, pp. 311–319.
25. Range K.J., Range A., Weiss A., 1969. Fire-clay type kaolinite or fire-clay mineral? Experimental classification of kaolinite-halloysite minerals. *Proceedings of the International Clay Conference*, Tokyo, Japan, 1969, Vol. 1, pp. 3–13.
26. Suraj G., Iyer C.S.P., Rugmini S., Lalithambika M., 1997. The effect of micronization on kaolinites and their sorption behavior. *Applied Clay Science*, Vol. 12, pp. 111–130.
27. Vaculíková L., Plevová E., Vallová S., Koutník I., 2011. Characterization and differentiation of kaolinites from selected czech deposits using infrared spectroscopy and differential thermal analysis. *Acta Geodynamica et Geomaterialia*, Vol. 8, No. 1(161), pp. 59–67.
28. Xiaoyan Zhu, Zhichao Zhu, Xinrong Lei, Chunjie Yan., 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

СИТЕВА ОЛЬГА СЕРГЕЕВНА

Инженер-геолог ООО НИПППД «Недра», г. Пермь, Россия

ИВАНОВ ДМИТРИЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

Старший преподаватель кафедры фармакологии и фармации Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь, Россия

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

VALERIY V. SEREDIN

Head of the Department of Engineering Geology and Conservation, Geological Faculty, 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

OLGA S. SITEVA

Geologist of the «Nedra» LLC, Perm, Russia

DMITRIY V. IVANOV

Senior lecturer of the Department of Pharmacology and Pharmacy, Perm State National Research University, Perm, Russia



<https://гаиштвенносоренбургье.рф/2018/07/14/на-востоке-оренбургской-области-буду/>