

УДК 624.131.3

ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА ГЛИНИСТЫХ КОЛЛОИДОВ В ВОДНОЙ И УГЛЕВОДОРОДНОЙ СРЕДАХ

© 2017 г. В. В. Середин, П. А. Красильников, Н. А. Медведева

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

Поступила в редакцию 5.11.2015 г.

После исправления 30.03.2016 г.

Исследованы закономерности изменения электрокинетического потенциала в зависимости от количественного содержания твердой глинистой компоненты в дилуэнте, минерального состава глин и типа дилуэнта. В качестве твердой копоненты рассмотрены монтмориллонитовая и каолиновые глины, а в качестве дилуэнта (дисперсионной среды) — дисциллированная вода, дизельное топливо и моторное масло.

Установлено, что в водном растворе дзета-потенциал глинистых коллоидов принимает минимальные значения $\zeta = -12.1$ мВ, в масле моторном — максимальные значения до $\zeta = -2198$ мВ, а в дизельном топливе промежуточные $\zeta = 91.3$ мВ.

Экспериментально установлено, что при содержании твердой компоненты от 8 до 35% в водном растворе с увеличением содержания в глинах минерала монтмориллонита от 0 до 55% наблюдается уменьшение дзета-потенциала. В дизельном топливе уменьшение дзета-потенциала отмечается при содержании монтмориллонита в глинах до 12%, но при дальнейшем увеличении содержания монтмориллонита до 55% он возрастает. При концентрации твердой компоненты 35–40% влияние монтмориллонита на дзета-потенциал не установлено. В масле моторном содержание монтмориллонита проявляется при концентрациях твердой компоненты в 22%, при меньших концентрациях монтмориллонит оказывает незначительное влияние на дзета-потенциал.

Разработаны математические модели, позволяющие прогнозировать изменение ζ -потенциала в зависимости от состава и свойств глин и дилуэнта.

Ключевые слова: *дзета-потенциал, глины, углеводороды, монтмориллонит, каолинит, структурные связи, глинистая частица.*

ВВЕДЕНИЕ

Экспериментальные исследования глинистых грунтов, загрязненных нефтью и нефтепродуктами, показали, что тип углеводородов оказывает существенное влияние на их физические [11] и прочностные свойства [9, 10, 12]. В то же время известно, что прочность грунтов контролируется видом их структурных связей. Отсюда можно предположить, что углеводородное загрязнение глин приводит к изменению прочности структурных связей, сформированных в природных условиях. Изучением структурных связей грунтов занимались такие видные ученые, как Осипов В. И. [5–7], Соколов В. Н. [13], Кульчицкий Л. И., Усыров О. Г. [2] и др.

Современное представление о структурных связях основывается на том, что их формирование происходит в результате физико-химических процессов на протяжении всей геологической истории существования грунтов [6]. Их можно классифицировать по трем группам: физические (гравитационные и магнитные), физико-химические (молекулярные, электростатические, ионно-электростатические, капиллярные) и химические (кристаллизационные и цементационные) [4, 5].

Механизм образования структурных связей глинистых грунтов, дисперсионной жидкостью которых является водный раствор (электролит), подробно описан в монографии [6] и работах [5, 7]. В то же время вопросы формирования структур-

ных связей в глинах, загрязненных углеводородами, изучены недостаточно полно. По мнению Осипова В. И. и Соколова В. Н. [6], структурные связи есть результат суммарного действия сил притяжения и отталкивания между твердыми структурными элементами. Один из важнейших факторов, определяющих силу взаимодействия между твердыми частицами, — энергия, которой обладают эти частицы. Ее можно оценить через электрокинетический потенциал [1].

Исследованием дзета-потенциала (ζ -потенциал) глин занимались Яковлева А. А., Во Дай Ту [14, 15], Tang L., Sparks D. L. [17] и др. Ими изучался электрокинетический потенциал глин, дисперсионной средой которых являлись электролиты. Вопросы влияния углеводородного загрязнения глин на изменение ζ -потенциала в настоящее время освещены достаточно слабо.

Цель данной работы — изучение закономерностей изменения электрокинетического потенциала глинистых коллоидов в водной и углеводородной средах. Для реализации поставленной цели необходимо решить задачи:

- определить состав и свойства глин и дилуэнта;
- исследовать закономерности изменения ζ -потенциала в зависимости от содержания твердой компоненты в дилуэнте;
- изучить влияние минерального состава глин и типа дилуэнта на ζ -потенциал;
- разработать математические модели, позволяющие прогнозировать изменение ζ -потенциала в зависимости от состава и свойств глин и дилуэнта.

МЕТОДИКА РАБОТ

Объект исследований — монтмориллонитовая и каолинитовая глины. Выбор этих грунтов обусловлен значительным отличием их строения, состава и свойств. В качестве дисперсионной среды использовали дистиллированную воду, дизельное топливо и масло моторное. Выбор дистиллированной воды обусловлен тем, что она моделирует природное состояние глин. Нефть имеет сложный углеводородный состав, поэтому выбраны варианты фракционного состава нефти: дизельное топливо и масло моторное.

Подготовка образцов. Для измерений электрокинетического потенциала глинистых коллоидов были приготовлены растворы монтмориллонитовой и каолинитовой глин массовой концентра-

цией 8, 15, 22, 30, 35 и 40 мас.%, что соответствует весовой влажности от 1150 до 150%. Для этого навеску глины вносили в цилиндр с жидкостью, тщательно перемешивали и оставляли для установления равновесия системы, после чего отбирали пробу. Всего исследовано 270 проб.

В основе измерений размеров частиц и электрокинетических характеристик лежит метод фотонно-корреляционной спектроскопии (PCS), основанный на принципе динамического и электрофоретического рассеяния света [16].

Наряду с измерением структурных и электрокинетических характеристик исследуемых глинистых систем осуществляли мониторинг размеров частиц во времени, критерием которого служило время аккумуляции (*accumulation times*). Это время накопления данных, которое выражается в условных единицах. По умолчанию (настройки прибора) используется величина 70, т.е. когда величина светорассеяния составляет порядка 10 000 импульсов в секунду, что соответствует примерно 20 минутам. За это время измеряли размер или электрокинетический потенциал частиц в пробе.

Определение полидисперсности (П) осуществляли на основании распределения интенсивности в зависимости от размеров частиц согласно [3]. Кроме того, изучался минеральный состав глин по методике [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Минеральный состав. Результаты определения минерального состава глин показали, что в монтмориллонитовой (лобановской) глине каолин отсутствует, а содержание минерала группы монтмориллонита составляет 54%. В каолиновых глинах: в александровской содержится монтмориллонита 12%, а каолина — 24%; в челябинской монтмориллонит отсутствует, каолина — 74%.

Размер структурных элементов. В табл. 1 приведены данные по гранулометрическому составу глин, полученные ареометрическим методом (ГОСТ 12536-2014). Исследуемые глины представлены в основном глинистой и пылеватой фракциями. Для уточнения размера частиц глинистой фракции в пробах проведены дополнительные исследования по методике [16].

Размер частиц монтмориллонитовой глины в исследуемом растворе изменялся в пределах 0.8–2.8 мкм, а в каолинитовой глине диапазон составил 0.5–6.0 мкм. Для установления среднего

Таблица 1. Гранулометрический состав и физические свойства глин

Показатели	Монтморил- лонитовая глина (лобановская)	Каолиновая глина (челябинская)
Влажность грунта в воздушно-сухом состоянии, W %	3.9	1.9
Влажность грунта на границе раскатывания, W_p %	21.4	26.3
Влажность грунта на границе текучести, W_L %	43.8	64.0
Число пластичности, I_p	22.4	37.7
Содержание мелкой фракции песчаных частиц, %	15.8	9.8
Содержание пылеватых частиц, %	49.6	45.7
Содержание глинистых частиц, %	34.6	44.5

диаметра частиц глин проведена первичная обработка данной информации, которая представлена в виде дифференциальной зависимости интенсивности рассеивания излучения от размера частиц монтмориллонитовой (*a*) и каолиновой (*б*) глин в воде (рис. 1). Высота каждого пика представляет собой процент (% количество) от общей интенсивности рассеяния и пропорциональна интенсивности рассеяния, вызванного частицами определенного размера.

Система “монтмориллонитовая глина – вода” представлена частицами со средним диаметром $R_m = 1.62$ мкм (среднеквадратичное отклонение $S_m = 0.37$ мкм). В системе “каолиновая глина – вода” присутствуют две группы разных по размеру частиц: первая представлена частицами размером $R_{k1} = 4.22$ мкм ($S_{k1} = 1.09$ мкм), вторая – частицами меньшего размера $R_{k2} = 0.79$ мкм ($S_{k2} = 0.11$ мкм).

Физические свойства грунтов и поровой жидкости. Представленные в табл. 1 результаты исследований физических свойств глин свидетельствуют о значительном содержании глинистой

фракции в каолиновой глине по сравнению с монтмориллонитовой. Определены физико-химические параметры поровых жидкостей: диэлектрическая проницаемость (ϵ), вязкость (η), степень преломления (n) дилуэнта: вода дистиллированная – $\epsilon = 78.3$, $\eta = 0.89$ мм²/с, $n = 1.333$; дизельное топливо – $\epsilon = 2.1$, $\eta = 3.44$ мм²/с, $n = 1.454$; масло моторное – $\epsilon = 2.1$, $\eta = 359.61$ мм²/с, $n = 1.491$.

Электрокинетический потенциал (ζ -потенциал). Для определения энергии на поверхности адсорбционного слоя глинистых коллоидов в воде, дизельном топливе и масле моторном был измерен ζ -потенциал, средние значения которого представлены в табл. 2. Следует отметить, что измеренные значения ζ -потенциала характеризуют энергетическое состояние на границе адсорбционного (неподвижного) и диффузионного (подвижного) слоев коллоида.

Закономерности изменения ζ -потенциала от содержания твердой компоненты в водном растворе. На рис. 2 приведен график изменения ζ -потенциала в зависимости от содержания монтмориллонитовой и каолиновой глин в водном растворе.

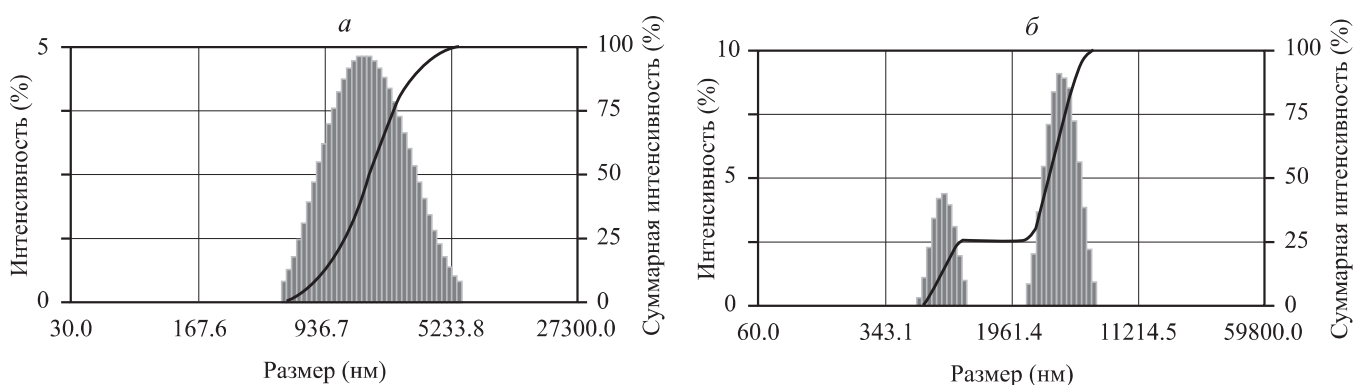


Рис. 1. Зависимость интенсивности рассеивания излучения от размера частиц монтмориллонитовой (*a*) и каолиновой глин (*б*) в воде.

Таблица 2. Значения электрокинетического потенциала для систем глина – дисперсионная среда*

Массовая концентрация твердой компоненты в дисперсионной среде, %	Монтмориллонитовая глина (лобановская)			Каолиновая глина					
				челябинская			александровская		
	Дисперсионная среда								
	вода	ДТ	ММ	вода	ДТ	ММ	вода	ДТ	ММ
ξ-потенциал, мВ									
8	-12.8	+135.4	-121.0	-28.3	+123.5	-154.2	-20.3	+39.0	-161.1
15	-12.7	+125.4	-512.7	-26.0	+95.8	-507.8	-18.4	-40.7	-514.6
22	-12.1	+91.3	-482.0	-23.6	-4.7	-2198.0	-19.4	-69.1	-1023.0
30	-14.2	+67.4	-	-22.4	-52.2	-	-19.6	-140.5	-
35	-13.6	-16.3	-	-20.5	-138.4	-	-18.4	-136.1	-
40	-14.0	-112.4	-	-11.6	-145.5	-	-16.6	-143.6	-

* Примечание: ДТ – дизельное топливо, ММ – масло моторное.

Отмечено, что с увеличением содержания монтмориллонитовой глины ($C_{м.г.}$) в водном растворе происходит увеличение ζ -потенциала от -12.8 до -14 мВ, а в каолиновой (челябинской), наоборот, наблюдается снижение потенциала от -28.3 до -11.6 мВ. В александровской каолиновой глине дзета-потенциал малочувствителен к увеличению ее содержания в водном растворе, хотя тенденция к его уменьшению сохраняется.

Установлен порог изменения дзета-потенциала (см. рис. 2): для монтмориллонитовой глины он находится в диапазоне $C_{м.г.} = 22-30\%$ и составляет около $\Delta\zeta = 1.5$ мВ, а для каолиновой (челябинской) – около $\Delta\zeta = 9$ мВ при $C_{к.г.} = 35\%$.

Согласно [1], силы взаимного притяжения (U_m) между частицами могут преобладать над электростатическими силами отталкивания, если ζ -потенциал меньше 30 мВ. В нашем случае преобладают силы притяжения, что приводит к агрегации глинистых частиц.

Для количественной оценки выявленных взаимосвязей проведен корреляционный анализ. Результаты расчетов показали, что статистическая связь между содержанием монтмориллонитовой глины в водном растворе и ζ -потенциалом не установлена (незначимый коэффициент корреляции $r_p = -0.23 < r_t = 0.30$ при числе степеней свободы $k = 40$ и уровне значимости $\alpha = 0.05$). Это свидетельствует о том, что установленный порог содержания монтмориллонитовой глины в 22–30% оказывает существенное влияние на изменение дзета-потенциала, и за этими пороговыми значениями он изменяется незакономерно.

Выявлена взаимосвязь между содержанием твердой компоненты каолиновых глин в водном растворе и дзета-потенциалом (значимые коэффициенты корреляции как для челябинской глины $r_p = 0.64 > r_t = 0.30$, так и александровской глины $r_p = 0.49 > r_t = 0.30$). Данный факт свидетельствует о том, что для каолиновых глин в условиях данного эксперимента статистически не

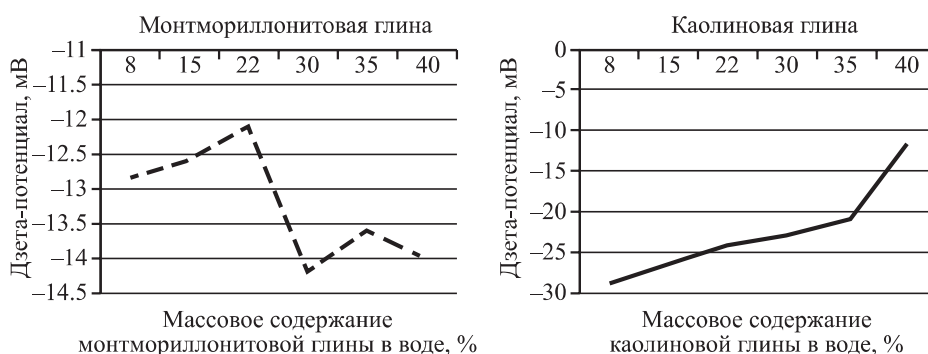


Рис. 2. Изменение ζ -потенциала в зависимости от содержания монтмориллонитовой и каолиновой (челябинской) глин в водном растворе.

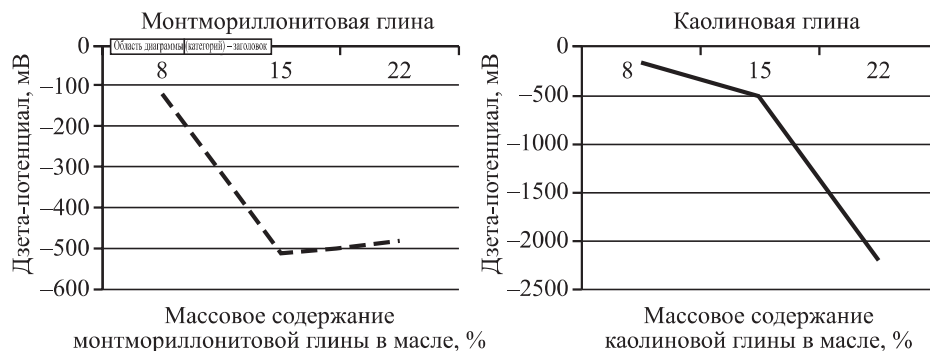


Рис. 3. Изменения ζ -потенциала в зависимости от содержания монтмориленитовой и каолиновой глин в масле моторном.

подтверждены пороги, при которых происходит значительное изменение ζ -потенциала.

На основании выявленных статистических взаимосвязей рассчитаны математические модели, позволяющие прогнозировать изменения дзета-потенциала в зависимости от содержания в водном растворе коллоидов.

Для каолиновой челябинской глины

$$\zeta = -32.752 + 0.4267C_{\text{вкгч}},$$

для каолиновой александровской глины

$$\zeta = -20.6387 + 0.0743C_{\text{вкгга}},$$

где $C_{\text{вкгч}}$ и $C_{\text{вкгга}}$ – массовое содержание в водном растворе челябинской и александровской глины, %.

Закономерности изменения ζ -потенциала от содержания твердой компоненты в масле моторном. На рис. 3 приведен график изменения ζ -потенциала в зависимости от содержания твердой компоненты глин в масле моторном. На графиках наблюдается рост потенциала с увеличением содержания коллоидов в масле (C_m). При концентрации монтмориленитовой глины в моторном масле $C_{\text{мм}} > 15\%$ наблюдается “порог”, после которого ζ -потенциал слабо зависит от содержания твердой компоненты в дисперсии. В каолиновой челябинской глине подобную зависимость установить не удалось. Следует отметить, что при $C_m = 22\%$ значения ζ -потенциала челябинской глины ($\zeta_{\text{кч}} = -2198$ мВ) в 4.5 раза выше, чем у монтмориленитовой глины ($\zeta_{\text{м}} = -482$ мВ).

Отмечено, в масле моторном значение дзета-потенциала глин в 40–100 раз выше, чем в водном растворе. Это обусловлено свойствами подвижного и неподвижного слоев коллоида. Парафинонафтеновые углеводороды, содержащиеся в моторном масле и имеющие кольцевое строение, сорбируясь на поверхности неподвижного слоя, “обволакивают” глинистую частицу, формируя диффузный (подвижный) слой. Таким образом,

адсорбционный слой представлен молекулами воды, а диффузный – молекулами масла. Вязкость масла моторного в 400 раз выше ($\eta = 359.6$ мм²/с при температуре 25°C), чем вязкость дистиллированной воды ($\eta = 0.89$ мм²/с при этой же температуре), поэтому и электрокинетический потенциал на поверхности подвижного и неподвижного слоев глинистой частицы в масле моторном выше, чем в водном растворе. Напомним, что дзета-потенциал формируется при перемещении (отрыве) подвижного и неподвижного слоев коллоида относительно друг друга [1].

На основании корреляционного анализа установлено, что между содержанием глин в масле моторном и ζ -потенциалом существуют статистические связи, о чем свидетельствуют значимые коэффициенты корреляции. Для монтмориленитовой глины расчетный коэффициент корреляции больше критического $r_p = -0.47 > r_T = 0.42$ при числе степеней свободы $k = 20$ и уровне значимости $\alpha = 0.05$. Это говорит о том, что выявленный порог изменения ζ -потенциала (см. рис. 3) статистически не подтвержден, хотя на графике фиксируется (в этом случае математический аппарат (корреляционный анализ) должен подчиняться физике процесса). В каолиновых глинах, челябинской ($r_p = -0.91 > r_T = 0.42$) и александровской ($r_p = -0.96 > r_T = 0.42$), статистически не установлен порог изменения ζ -потенциала.

Рассчитаны математические модели, позволяющие прогнозировать изменения ζ -потенциала в зависимости от содержания коллоидов в масле моторном.

Для каолиновой челябинской глины

$$\zeta = 1236.3136 - 145.9917C_{\text{мкч}},$$

для каолиновой александровской глины

$$\zeta = 408.0034 - 66.4796 \cdot C_{\text{мкга}},$$

где $C_{\text{мкч}}$ и $C_{\text{мка}}$ – содержание в масле моторном глины каолиновой челябинской и александровской соответственно, %.

Закономерности изменения ζ -потенциала от содержания твердой компоненты в дизельном топливе. На рис. 4 приведен график изменения дзета-потенциала в зависимости от содержания твердой компоненты в дизельном топливе. Видно, что дизельное топливо как дисперсионная среда занимает особое место в формировании энергии на поверхности адсорбционного слоя глинистого коллоида. При увеличении содержания глины в этом дилюенте от 8 до 35% на поверхности адсорбционного слоя коллоида формируется положительный заряд. С увеличением твердой компоненты до 40% происходит перезаряд поверхности коллоида, она заряжается отрицательно. Следует отметить, что при содержании в дизельном топливе каолиновых глин: челябинской $C_{\text{дкч}} > 35\%$ и александровской $C_{\text{дка}} > 30\%$, наблюдается стабилизация дзета-потенциала, т.е. установлены пороги его выравнивания. В монтмориллонитовой глине подобные закономерности установить не удалось.

Сопоставление численных значений дзета-потенциалов показало, что зафиксированный в дизельном топливе потенциал имеет промежуточные значения между полученными в водном растворе и в масле моторном (табл. 2).

Перезарядка поверхности адсорбционного слоя коллоида обусловлена, вероятно, следующими обстоятельствами. Дизельное топливо представлено в основном Н-парафинами, которые имеют цепочечное строение, при этом внешние части цепи сложены водородом. Согласно Дерягину Б. В. [1], длинные и гибкие молекулы способны адсорбироваться на поверхности твердого тела своими отдельными звеньями. При этом большая часть концов цепей находится в дисперсионной среде. Стабилизация коллоидных частиц происходит в результате “отталкивания” друг от друга гибких участков цепных молекул [1]. Исходя из этого, при низкой концентрации твердой компоненты в дизтопливе (иными словами, когда заряженная отрицательно глинистая частица не испытывает его дефицита), молекулы нормальных парафинов, имеющие положительный заряд на периферии, адсорбируясь на поверхности неподвижного слоя, меняют его заряд с отрицательного на положительный. При дефиците дисперсионной среды (высокой концентрации твердой компоненты) на поверхности адсорбционного слоя коллоида не весь заряд компенсируется молекулами дизельного топлива, поэтому сохраняется отрицательный заряд дзета-потенциала.



Рис. 4. Изменения дзета-потенциала в зависимости от содержания твердой компоненты глин в дизельном топливе.

Установлены статистические связи между содержанием коллоидов всех исследуемых глин в дизельном топливе и ζ -потенциалом, о чем свидетельствуют значимые коэффициенты корреляции. Расчетный коэффициент корреляции между содержанием в дизельном топливе монтмориллонитовой глины и потенциалом больше критического $r_p = -0.89 > r_T = 0.30$ при числе степеней свободы $k = 40$ и уровне значимости $\alpha = 0.05$.

Расчитана математическая модель, позволяющая прогнозировать изменения ζ -потенциала в зависимости от содержания монтмориллонитовой глины в дизельном топливе:

$$\zeta = 227.0117 - 7.1409C_{\text{дм}},$$

где $C_{\text{дм}}$ – содержание в дизельном топливе глины монтмориллонитовой, %.

В каолиновых глинах: челябинской $r_p = -0.96 > r_T = 0.30$ и александровской $r_p = -0.92 > r_T = 0.30$. Это свидетельствует о том, что выявленный порог изменения дзета-потенциала (см. рис. 4) не подтвержден статистически, хотя графически наблюдается.

Следует отметить, что значения ζ -потенциала изменяются от +150 до -150 мВ во всех глинах, т.е. он достаточно стабилен.

Закономерности изменения ζ -потенциала от минерального состава твердой компоненты. На рис. 5 приведены графики изменения ζ -потенциала в зависимости от содержания минералов группы

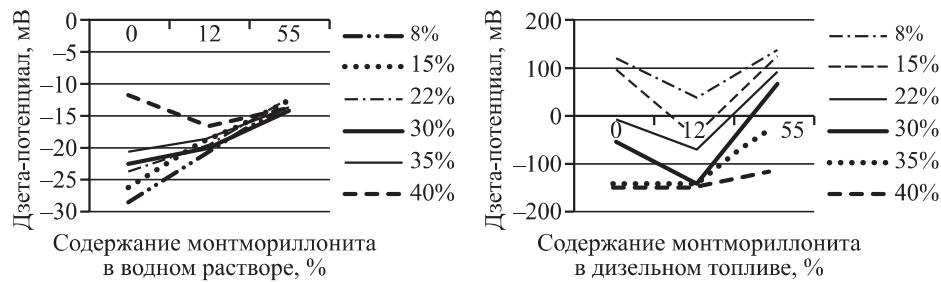


Рис. 5. Изменения дзета-потенциала в зависимости от содержания минералов группы монтмориллонита в твердой компоненте при разной ее концентрации в воде и дизтопливе.

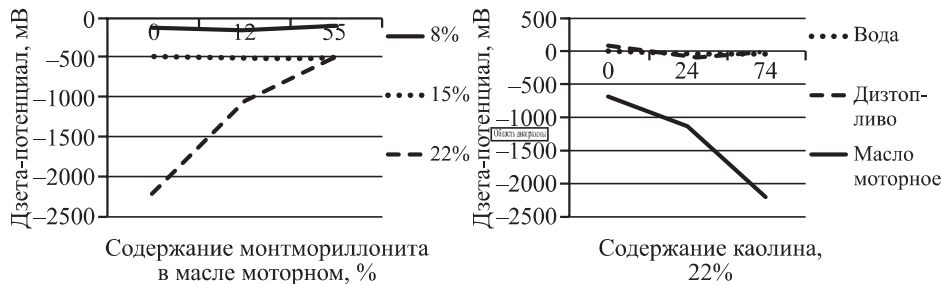


Рис. 6. Изменения дзета-потенциала в зависимости от содержания в твердой фазе минералов монтмориллонита и каолина в воде, дизтопливе и масле моторном.

монтмориллонита (C_m) в твердой компоненте при разной ее концентрации в воде и дизтопливе. Из рисунка видно, что с увеличением содержания глинистых минералов группы монтмориллонита от 0 до 55% при содержании твердой компоненты от 8 до 35% в водном растворе наблюдается уменьшение потенциала от -28.8 до -11.6 мВ. При увеличении содержания твердой компоненты до 40% ζ -потенциал изменяется незакономерно и варьирует в пределах от -11.6 до -16.6 мВ.

Исследование влияния минерала монтмориллонита на дзета-потенциал глин в дизельном топливе (см. рис. 5) показало, что наблюдаются два вида его изменения: 1) в интервале изменения концентрации твердой компоненты от 8 до 35% при содержании минерала монтмориллонита в глинах 0–12% потенциал уменьшается, а при дальнейшем увеличении C_m от 12 до 55% он возрастает; 2) при концентрации твердой компоненты 35–40% ζ -потенциал выравнивается и принимает значения от -112.4 до -145.5 мВ.

Влияние монтмориллонита на дзета-потенциал глин в масле моторном (рис. 6) отлично от ранее выявленных закономерностей. В этом случае содержание монтмориллонита в твердой компоненте проявляется при ее концентрациях более 22%, при меньших концентрациях монтмориллонит оказывает незначительное влияние на значения потенциала. Выявлено, что с увеличением

содержания в глинах минерала монтмориллонита ζ -потенциал уменьшается от -2198 до -482 мВ.

Анализ изменения дзета-потенциала глин в масле моторном в зависимости от содержания в них каолина показал, что с увеличением его содержания потенциал закономерно увеличивается (см. рис. 6).

ВЫВОДЫ

1. По минеральному составу исследуемые грунты подразделяются на монтмориллонитовую и каолиновую глины. При этом в монтмориллонитовой глине содержание минерала монтмориллонит составляет 54%, а в каолиновых — до 12%. Минерал каолин в монтмориллонитовой глине отсутствует, а в каолиновых глинах его содержание достигает 74%. Между этими глинами также установлены существенные отличия по гранулометрическому составу и по физическим свойствам.
2. Экспериментально установлено, что с увеличением содержания твердой компоненты:
 - в водном растворе для монтмориллонитовой глины наблюдается увеличение ее дзета-потенциала, а дзета-потенциал каолиновых глин, наоборот, уменьшается;

- в дизельном топливе во всех глинах наблюдается изменение знака дзета-потенциала с плюса на минус;
 - в масле моторном наблюдается увеличение дзета-потенциала.
3. Выявлено влияние минералов группы монтмориллонита на изменение дзета-потенциала: в водном растворе и масле моторном с увеличением содержания в глинах минерала монтмориллонит наблюдается уменьшение дзета-потенциала; в дизельном топливе при содержании монтмориллонита в глинах до 12% наблюдается его уменьшение, а при увеличении его содержания до 55% потенциал возрастает.
 4. Установлено, что тип дисперсионной среды оказывает существенное влияние на изменения дзета-потенциала: в масле моторном потенциал глинистых коллоидов принимает максимальные значения и достигает $\zeta = -2198$ мВ, в водном растворе, наоборот, он принимает минимальные значения $\zeta = -12.1$ мВ, а в дизельном топливе промежуточные $\zeta = +(-)140$ мВ, при этом поверхность коллоида может перезарядиться.
 5. Разработаны математические модели, позволяющие прогнозировать изменения дзета-потенциала в зависимости от состава и свойств глин и дилуента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М: Наука, 1985. 398 с.
2. Кульчицкий Л.И., Усыряев О.Г. Физико-химические основы формирования свойств глинистых пород. М.: Недра, 1981. 178 с.
3. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Под ред. Фролова Ю.Г. и Гродского А.С. М.: Химия, 1986. 216 с.
4. Осипов В.И. Роль ионно-электростатических сил в формировании структурных связей глин // Вест. МГУ. Сер. геол. 1974. № 1. С. 16–32.
5. Осипов В. И. Природа структурных связей в глинистых породах // Вопросы инженерной геологии и грунтоведения. М.: Изд-во МГУ, 1978. Вып. 4. С. 22–36.
6. Осипов В.И., Соколов В.Н. Глины и их свойства. Состав, строение и формирование свойств. М.: ГЕОС, 2013. 576 с.
7. Осипов В.И., Соколов В.Н., Румянцева Н.А. Микроструктура глинистых пород. М.: Недра, 1989. 211 с.
8. Рентгенографический количественный фазовый анализ (РКФА) глинистых минералов (каолинита,

гидрослюды, монтмориллонита): методические рекомендации № 139. НСОММИ ВИМС, 1999.

9. Середин В.В. Исследование влияния вязкости поровой жидкости (углеводородов) на прочностные свойства песков // Инженерная геология. 2014. № 4. С. 45–48.
10. Середин В.В., Красильников П.А., Чиждова В.А. Влияние вязкости поровой жидкости (углеводородов) на модуль деформации глины // Инженерная геология. 2015. № 4. С. 60–63.
11. Середин В.В., Ядзинская М.Р. Исследования механизма агрегации частиц в глинистых грунтах при загрязнении их углеводородами // Фундаментальные исследования. 2014. № 8–6. С. 1408–1412.
12. Середин В.В., Ядзинская М.Р., Красильников П.А. Прогноз прочностных свойств песков, загрязненных углеводородами // Инженерная геология. 2014. № 6. С. 50–55.
13. Соколов В.Н. Физико-химические аспекты механического поведения глинистых грунтов // Инженерная геология. 1985. № 4. С. 28–41.
14. Яковлева А.А., Во Дай Ту. Энергия взаимодействия частиц глинистых минералов в ряде месторождений Иркутской области // Тр. сем. “Физическая химия поверхностных явлений и адсорбция”. Иваново: Изд-во ИГХТУ, 2011. С. 72–74.
15. Яковлева А.А., Во Дай Ту. Влияние электролитов на устойчивость суспензий на основе глины Слюдянского месторождения // Вестник ИрГТУ. 2010. № 6(46). С. 209–213.
16. Pike E.R. Light Scattering and Photon Correlation Spectroscopy / Pike E.R., Abbiss J.B.. Kluwer Acad. Publ. 1997.
17. Tang L., Sparks D.L. Cation-exchange kinetics on montmorillonite using pressure-jump relaxation // Soil Sci. Soc. Am. J. 1993. V. 57. N 1. P. 42–46.

REFERENCES

1. Derjaguin, B.V., Churaev, N.V., Muller, V.M. *Poverkhnostnyye sily* [Surface forces]. Moscow, Nauka Publ., 1985. 398 p. (in Russian).
2. Kulchitskii, L.I., Usyarov, O.G. *Fiziko-khimicheskie osnovy formirovaniya svoystv glinistykh porod* [Physicochemical fundamentals of forming properties of clay soils]. Moscow, Nedra Publ., 1981, 178 p. (in Russian).
3. *Laboratornye raboty i zadachi po kolloidnoi khimii* [Laboratory studies and tasks in colloid chemistry], Frolov, Yu.G., and Grodskii, A.S., Eds, Moscow, Khimiya Publ., 1986. 216 p. (in Russian).
4. Osipov, V. I. *Rol' ionno-elektrostaticheskikh sil v formirovaniy strukturnykh svyazey glin* [The role of ion-electrostatic forces in formation of clay structural bonds], *Vestnik MGU, Ser. Geol.*, 1974, no. 1, pp. 16–32 (in Russian).
5. Osipov, V.I. [Origin of structural bonds in clay soils]. *Voprosy inzhenernoi geologii i gruntovedeniya* [Issues of engineering geology and soil engineering], M., 1978, issue 4, pp. 22–36 (in Russian).

6. Osipov, V.I., Sokolov, V. N. *Gliny i ikh svoistva. Sostav, stroenie i formirovanie svoistv* [Clays and their properties. Composition, structure and properties formation]. Moscow, GEOS Publ., 2013. 576 p. (in Russian).
7. Osipov, V.I., Sokolov, V.N., Rumyantseva, N. A. *Mikrostruktura glinistykh porod* [Microstructure of clay soils]. Moscow, Nedra Publ., 1989, 211 p. (in Russian).
8. *Rentgenograficheskii kolichestvennyi fazovyi analiz (RKFA) glinistykh mineralov (kaolinita, gidroslyudy, montmorillonita)* [X-ray quantitative phase analysis of clay minerals (kaolinite, hydromica, montmorillonite)], Guidelines No139. NSOMMI VIMS, 1999 (in Russian).
9. Seredin, V. V. *Issledovanie vliyaniya vyazkosti porovoi zhidkosti (uglevodorodov) na prochnostnye svoistva peskov* [The study of viscosity effect of pore fluid (hydrocarbons) on sand strength properties], *Inzhenernaya geologiya*, 2014, no. 4, pp. 45–48 (in Russian).
10. Seredin, V.V., Krasil'nikov, P.A., Chizhova, V. A. *Vliyanie vyazkosti porovoi zhidkosti (uglevodorodov) na modul' deformatsii* [Influence of pore fluid viscosity (hydrocarbons) on clay deformation modulus], *Inzhenernaya geologiya*, 2015, no. 4, pp. 60–63 (in Russian).
11. Seredin, V.V., Yadzinskaya, M. R. *Issledovaniya mekhanizma agregatsii chastits v glinistykh gruntakh pri zagryaznenii ikh uglevodorodami* [Studies of the mechanism of particle aggregation in clayey soils upon hydrocarbon pollution], *Fundamental'nye issledovaniya*, 2014, no. 8–6, pp. 1408–1412 (in Russian).
12. Seredin, V.V., Yadzinskaya, M. R. *Zakonomernosti izmeneniya prochnostnykh svoistv glinistykh gruntov, zagryaznennykh nefteproduktami* [Regularities of strength change in clay soils contaminated with oil products], *Inzhenernaya geologiya*, 2014, no. 2, pp. 26–32 (in Russian).
13. Sokolov, V. N. *Fiziko-khimicheskie aspekty mekhanicheskogo povedeniya glinistykh gruntov* [Physicochemical aspects of mechanical behavior of clayey soils], *Inzhenernaya geologiya*, 1985, no. 4, pp. 28–41 (in Russian).
14. Yakovleva, A.A., Vo Dai Tu [Energy of interaction between clay mineral particles in the mineral deposits of Irkutsk oblast]. *Trudy seminara "Fizicheskaya khimiya poverkhnostnykh yavlenii i adsorbsiya"* [Proc. of the workshop on physical chemistry of surface phenomena and adsorption], Ivanovo, *Izd. IGKhTU*, 2011, pp. 72–74 (in Russian).
15. Yakovleva, A.A., Vo Dai Tu *Vliyanie elektrolitov na ustoychivost suspenzii na osnove gliny Slyudyanskogo mestorozhdeniya* [Electrolite influence on the stability of suspensions based on clay from Slyudyanskoe deposit]. *Vestnik IrGTU*, 2010, no. 6(46), pp. 209–213.
16. Pike, E. R. *Light Scattering and Photon Correlation Spectroscopy*. E. R. Pike, J. B. Abbiss. Kluwer Academic Publishers, 1997.
17. Tang L., Sparks D. L. Cation-exchange kinetics on montmorillonite using pressure-jump relaxation, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1993, vol. 57, no. 1, pp. 42–46.

VARIATION OF ELECTROKINETIC POTENTIAL OF CLAYEY COLLOIDS IN AQUATIC AND HYDROCARBON MEDIA

V. V. Seredin, P. A. Krasil'nikov, N. A. Medvedeva

Perm State National Research University, ul. Bukireva 15, Perm, 614990 Russia.

E-mail: seredin@ndera.perm.ru

The strength of clay soils is largely determined by the strength of structural bonds. However, the influence of the pore fluid (hydrocarbons) type and the mineral composition of clays on formation of their structural bonds are not studied completely. Therefore, this work is aimed at revealing the patterns of change in the electrokinetic potential of clay colloids based on their mineral composition, type of pore solution and solids content in the diluent. It was found experimentally that in aqueous solution with the solids content ranging from 8 to 35%, a rise in the montmorillonite content in clay from 0 to 55% decreases the zeta-potential. Montmorillonite has no significant effect on zeta-potential in the range of solids content 35–40%. A decreasing zeta-potential of clay colloids in diesel fuel is observed upon a rise of montmorillonite content from 0 to 12% in the interval of solid-phase concentration 8–35%. Zeta-potential increases upon the further rise of montmorillonite content up to 55%. Montmorillonite exerts no effect on zeta-potential upon the solid concentration 35–40%.

The montmorillonite effect in engine oil is pronounced at the concentration of solid particles equal to 22%, whereas upon their lower concentrations, montmorillonite exerts little effect on zeta-potential. It is established that zeta-potential of clay colloids assumes the maximum value in engine oil ($\zeta = -2198$ mV); it reaches the minimal value in aqueous solutions ($\zeta = -12.1$ mV), and intermediate values, in diesel fuel ($\zeta = 91.3$ mV). It was found that the content of solid components in diluent (content of pore solution in soils) has a significant impact on the value of zeta-potential.

Keywords: *clayey soil, zeta-potential, hydrocarbons, structural bonds, clay particle.*