

УДК 553.611

Статья / Article

© ПНИПУ / PNRPU, 2017

ИЗМЕНЕНИЕ МАСС СВЯЗАННОЙ ВОДЫ В ГЛИНАХ ПРИ СЖАТИИ

В.В. Середин, Т.Ю. Паршина

Пермский государственный национальный исследовательский университет (614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15)

MASS CHANGE OF BOUND WATER IN CLAYS UNDER COMPRESSION

V.V. Seredin, T.Iu. Parshina

Perm State National Research University (15 Bukireva st., Perm, 614068, Russian Federation)

Получена / Received: 10.11.2016. Принята / Accepted: 03.03.2017. Опубликовано / Published: 31.03.2017

Ключевые слова:

монтмориллонит, каолинит, глина, давление, потеря массы, термический анализ, рентгенофазовый анализ, корреляционная матрица, регрессионный анализ, коллоид, минерал.

Надежность промышленных и гражданских объектов определяется в основном прочностными и деформационными свойствами грунтов оснований сооружений. Расчетные значения механических свойств, с одной стороны, во многом зависят от техногенной нагрузки на грунтовое основание, а с другой – от содержания в грунтах, особенно в глинистых, связанной воды. Оценкой связанной воды в глинах занимались многие российские и зарубежные ученые. В их работах описано влияние минерального состава, начальной влажности и состава обменных катионов глин на термическую дегидратацию связанной воды. Приведены данные о влиянии размера частиц на вид кривых дегидратации. Выявлено, что чем меньше размер глинистых частиц, тем резче кривые дегидратации расходятся в области высоких температур. Сделан вывод о том, что в значениях энергий, соответствующих активным центрам на базальных гранях и на сколах кристаллов, нет большого разрыва. Представлены результаты исследований по изменению свойств связанной воды в глинах под действием высоких температур и давлений. По мнению исследователей, 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 структурированных гидратных слоев. Ближайшие к твердой поверхности слои воды, определяющие влажность глин, не отжимаются при нагрузках в десятки мегапаскалей, а монослои – при нагрузках в сотни мегапаскалей. В результате проведенных исследований экспериментально установлено, что в каолинитовых и монтмориллонитовых глинах содержание рыхлосвязанной и прочносвязанной вод коллоида, а также воды поверхности и гидроксильных групп минералов изменяется в зависимости от величины давления. Установлено, что в образовании общей потери масс воды исследуемые показатели принимают различное участие, что подтверждают различные математические модели. Однако во всех случаях, кроме монтмориллонита, подверженного давлению более 1000 МПа, наиболее существенным фактором, определяющим общую потерю масс воды, является прочносвязанная вода минералов.

Key words:

montmorillonite, kaolinite, clay, pressure, mass loss, thermal analysis, x-ray phase analysis, correlation matrix, regression analysis, colloid, mineral.

In general, reliability of industrial and civil units is determined by strength and deformation properties of foundation soils of structures. On the one hand, calculated values of mechanical properties largely depend on technogenic load on a ground base, and on the other hand, on content of bound water in soils, especially clays. Many Russian and foreign scientists were engaged in evaluation of bound water in clays. Their works describe an effect of mineral composition, initial moisture and composition of clay exchange cations on thermal dehydration of bound water. It was found that the smaller the size of clay particles, the sharper dehydration curves diverge in a high-temperature area. The conclusion is drawn that there is no significant discontinuity in values of energy, corresponded to active centers on basal facies and crystal chips. The paper presents results of studies of change of properties of bound water in clays under influence of high temperatures and pressures. To researchers' mind, during compaction of clays saturated with water, free water of large pores is first to be removed, then under 1–3 MPa load osmotic water, and under pressure of more than 10 MPa structured hydrate layers begin to be removed. Closest to a hard surface water layers, which determine moisture content in clays, are not squeezed out at tens of megapascals, when monolayers at loads of hundreds of megapascals. As a result of studies conducted it was experimentally established that in kaolinite and montmorillonite clays content of film and adsorbed water of the colloid, as well as surface water and water of hydroxyl groups of minerals varies with change in pressure magnitude. It is established that studied parameters influence total water loss differently, which is confirmed by various mathematical models. However, in all cases, except for montmorillonite subjected to pressure of more than 1000 MPa, the most important factor determining the overall loss of water mass is adsorbed water of minerals.

Середин Валерий Викторович – профессор, доктор геолого-минералогических наук, заведующий кафедрой инженерной геологии (тел.: +007 342 239 64 39, e-mail: seredin@nedra.perm.ru).

Паршина Татьяна Юрьевна – аспирант кафедры инженерной геологии (тел.: +007 342 239 64 39, e-mail: seredin@nedra.perm.ru).

Valerii V. Seredin (Author ID in Scopus: 56974744000) – Professor, Doctor of Geological and Mineralogical Sciences, Head of the Geological Engineering Department (tel.: +007 342 239 64 39, e-mail: seredin@nedra.perm.ru).

Tatiana Iu. Parshina – PhD student at the Geological Engineering Department (tel.: +007 342 239 64 39, e-mail: seredin@nedra.perm.ru).

Введение

Надежность промышленных и гражданских объектов определяется в основном прочностными и деформационными свойствами грунтов, слагающих основание сооружений. Расчетные значения механических свойств грунтов, с одной стороны, зависят от техногенной нагрузки на грунтовое основание [1], а с другой стороны – от содержания в грунтах (особенно в глинистых) связанной воды [2]. Оценкой связанной воды в глинах занимались многие российские [3–5] и зарубежные [7–11] ученые. В ряде работ [5–6] описано влияние минерального состава глин, их начальной влажности и состава обменных катионов на термическую дегидратацию связанной воды. В работах [7, 12] приведены данные о влиянии размера частиц на вид кривых дегидратации. Выявлено, что чем меньше размер глинистых частиц, тем резче кривые дегидратации расходятся в области высоких температур. Сделан вывод о том, что в значениях энергий, соответствующих активным центрам на базальных гранях и на сколах кристаллов, нет большого разрыва.

В работах [3–11] представлены результаты исследований по изменению свойств связанной воды в глинах под действием высоких температур и давлений. 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 давлении более 10 МПа начинается удаление структурированных гидратных слоев. По данным авторов [4–11], ближайšie к твердой поверхности слои воды, определяющие влажность глин, не отжимаются при нагрузках в десятки мегапаскалей, а монослои – при нагрузках в сотни мегапаскалей.

Однако, несмотря на высокое научное и практическое значение проблемы, экспериментальных исследований по данному вопросу недостаточно. Особый интерес может представлять сравнительный анализ компрессионной устойчивости различных по минеральному и структурному типу глин.

В данной статье рассматриваются изменения масс связанной воды в каолининовой и монтмориллонитовой глинах при нагружении.

Методика подготовки проб и определения потерь масс связанной воды в глинах

приведена в работах [5–6]. Изучались следующие виды потерь массы воды, %: рыхлосвязанной – $PM_{рсв}$, прочносвязанной – $PM_{псвк}$ вод в коллоиде, прочносвязанной воды в минерале – $PM_{псм}$, гидроксильных групп в минерале – $PM_{пгм}$, перекристаллизации минералов – $PM_{пкм}$ и суммарная потеря масс связанной воды – PM_0 . В качестве характеристики нагружения использовалась величина нормальных напряжений H_n , МПа. При обработке экспериментальных данных применялся статистический анализ.

На первом этапе изучалось влияние давления на изменение масс связанной воды в глинах. Была выполнена оценка средних значений по критерию t для каолинита и монтмориллонита. Различие в средних значениях считается статистически значимым, если $t_p > t_i$. Сравнение средних значений изучаемых показателей приведено в табл. 1. В данном случае оценка $t_i = 1,98$ выполняется при $n_1 = n_2 = 96$ и уровне значимости ($\alpha = 0,05$). Кроме этого, при статистическом анализе изучаемых данных был использован корреляционный анализ (табл. 2). Сравнение показало, что при одних и тех же нагрузках средние потери по отдельным категориям воды для каолинита и монтмориллонита статистически отличаются.

Таблица 1

Сравнение средних значений показателей глин

Показатель	Средние значения и дисперсии показателей		Коэффициент Стьюдента	
	каолинит	монтмориллонит	t_p расчетный	t_i критический
H_n , МПа	$665,0 \pm 735,0$	$665,0 \pm 735,0$	0,0000 < 1,98	
$PM_{рсв}$, %	$2,8 \pm 0,9$	$5,1 \pm 0,8$	18,2857 > 1,98	
$PM_{псвк}$, %	$0,40 \pm 0,22$	$0,96 \pm 0,24$	16,5711 > 1,98	
$PM_{псм}$, %	$7,5 \pm 1,3$	$4,6 \pm 1,9$	11,5881 > 1,98	
$PM_{пгм}$, %	$1,46 \pm 0,81$	$2,98 \pm 1,07$	11,0205 > 1,98	
$PM_{пкм}$, %	$0,68 \pm 0,47$	–	–	
PM_0 , %	$12,8 \pm 2,9$	$13,7 \pm 3,4$	2,1187 > 1,98	

При этом по общим потерям массы воды статистическое отличие также получено, но не такое значительное (см. табл. 1). Это свидетельствует о том, что при изменении значений H_n в интервале 0–2000 МПа потери различных типов воды для каолинита и монтмориллонита происходят по различным сценариям. Для того чтобы проследить

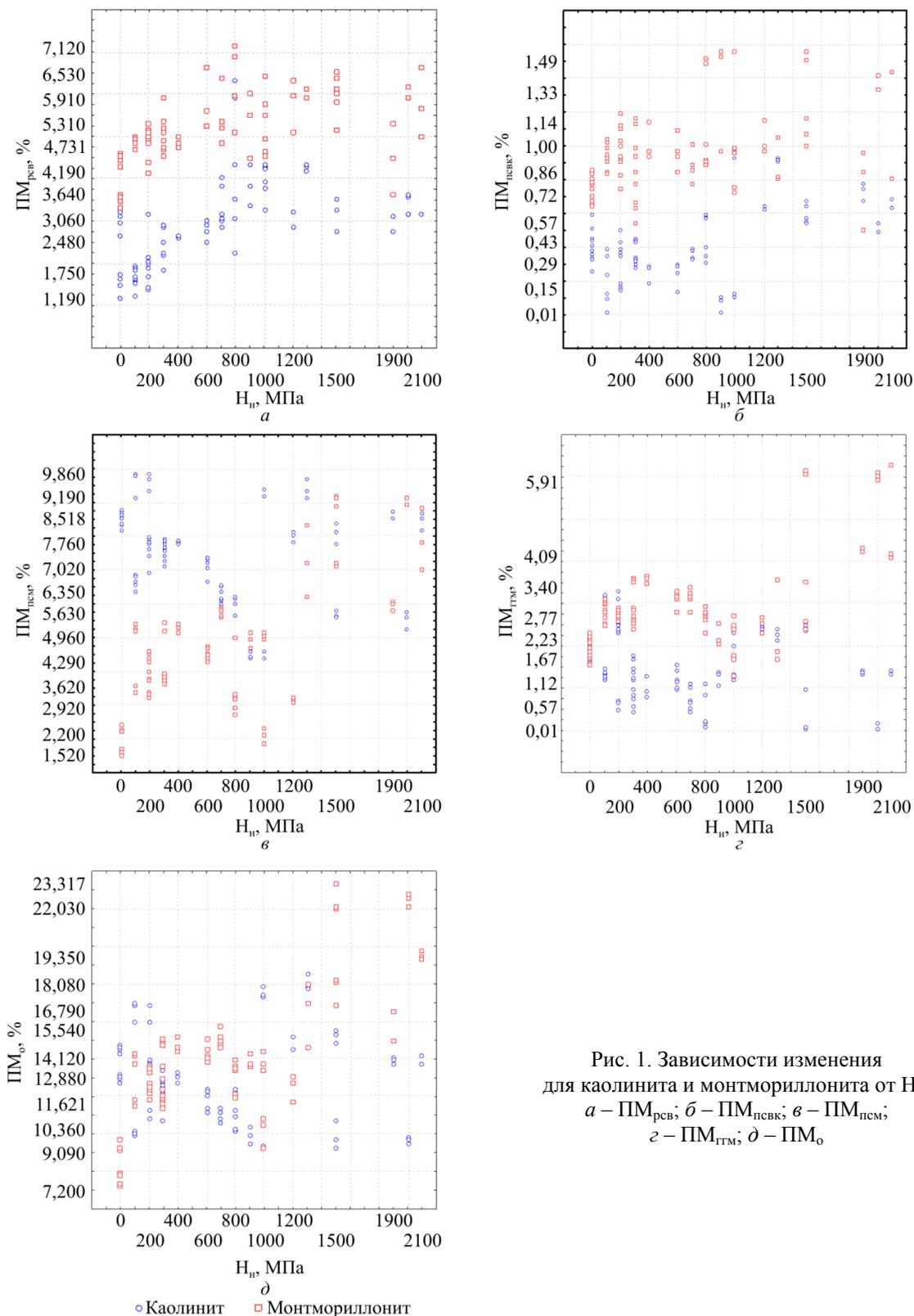


Рис. 1. Зависимости изменения для каолинита и монтмориллонита от H_n :
 а – ПМ_{рсв}; б – ПМ_{псвк}; в – ПМ_{псм};
 г – ПМ_{тм}; д – ПМ_о

динамику изменения характеристик потерь воды, построим зависимости изменения потерь массы воды с увеличением значений H_n . Количественно эти изменения оценим путем

вычисления значений r . Кроме этого, найдем значения r между анализируемыми типами потерь воды. Изменения значений по ПМ_{рсв} в зависимости от H_n приведены на рис. 1, а.

Таблица 2
Корреляционная матрица

	H_n	$PM_{рсв}$	$PM_{псвк}$	$PM_{псм}$	$PM_{гтм}$	$PM_{пкм}$	PM_o
H_n	1,00 1,00	0,53* 0,54*	0,56* 0,38*	-0,21* 0,71*	-0,23* 0,61*	-0,39* -	-0,01 0,75*
$PM_{рсв}$		1,00 1,00	0,42* 0,37*	-0,38* 0,24	-0,39* 0,26	-0,39* -	0,02 0,50*
$PM_{псвк}$			1,00 1,00	0,43* 0,41*	0,07 0,36*	-0,02 -	0,55* 0,52*
$PM_{псм}$				1,00 1,00	0,71* 0,92*	0,69* -	0,69* 0,95*
$PM_{гтм}$					1,00 1,00	0,78* -	0,78* 0,93*
$PM_{пкм}$						1,00 1,00	0,73* -
PM_o							1,00 1,00

Примечание: * – значимые корреляционные связи, в числителе – каолинит, в знаменателе – монтмориллонит.

Отсюда видно, что изменения значений $PM_{рсв}$ в зависимости от H_n для каолинита и монтмориллонита имеют достаточно близкий, но смещенный относительно друг друга вид. Зависимость для каолинита располагается несколько ниже, чем для монтмориллонита. Отметим, что до значений $H_n < 1000$ МПа наблюдаются практически линейные тенденции увеличения $PM_{рсв}$ как для каолинита, так и для монтмориллонита. Далее при повышении значений H_n величины $PM_{рсв}$ остаются практически постоянными. Это позволяет сделать вывод о том, что для выделения одинаковой массы рыхлосвязанной воды для каолинита требуются большие значения H_n , чем для монтмориллонита. Об этом также свидетельствуют средние значения $PM_{рсв}$ для каолинита и монтмориллонита, приведенные в табл. 1. Кроме этого, отметим, что значения коэффициентов r между $PM_{рсв}$ и H_n являются статистически значимыми: для каолинита связь более тесная, чем для монтмориллонита. Зависимость имеет следующий вид:

– для каолинита

$$PM_{рсв} = 2,258 + 0,000837 H_n,$$

– для монтмориллонита:

$$PM_{рсв} = 4,675 + 0,000701 H_n.$$

Здесь отметим, что данные зависимости хорошо описывают соотношения между $PM_{рсв}$ и H_n только до значений по $H_n < 1000$ МПа, что хорошо видно на рис. 1, а.

Зависимость изменения значений $PM_{псвк}$ от H_n приведена на рис. 1, б. Отсюда видно, что по величине $PM_{псвк}$ наблюдается аналогичная вышеописанной картина, но с меньшей потерей массы воды. О том, что потери массы воды значительно меньше, свидетельствуют данные по средним значениям, приведенные в табл. 1. Далее отметим, что значения коэффициентов r между $PM_{псвк}$ и H_n являются статистически значимыми, для каолинита связь более тесная, чем для монтмориллонита.

Зависимость имеет следующий вид:

– для каолинита

$$PM_{псвк} = 0,266 + 0,000204 H_n,$$

– для монтмориллонита:

$$PM_{псвк} = 0,863 + 0,000154 H_n.$$

Отметим, что данные зависимости хорошо описывают соотношения между $PM_{псвк}$ и H_n также только до значений по $H_n < 1000$ МПа, что видно на рис. 1, б.

Зависимость изменения значений $PM_{псм}$ от H_n приведена на рис. 1, в. Делаем вывод, что по $PM_{псм}$ в зависимости от H_n наблюдаются значительно отличающиеся по направленности и по значениям ситуации. Для каолинита при значениях $H_n < 1000$ МПа происходит уменьшение $PM_{псм}$. Для монтмориллонита в данном диапазоне значений по H_n до 1000 МПа происходит повышение $PM_{псм}$, затем их уменьшение. Далее значения $PM_{псм}$ изменяются достаточно хаотично как для каолинита, так и для монтмориллонита. Здесь необходимо отметить, что по величине $PM_{псм}$ наблюдаются принципиально различные изменения для каолинита и монтмориллонита при увеличении H_n . Отметим, что значение коэффициента r между $PM_{псм}$ и H_n для каолинита является отрицательным и имеет следующий вид:

$$PM_{псм} = 7,775 - 0,000457 H_n.$$

Для монтмориллонита связь более тесная, при этом положительная:

$$PM_{псм} = 3,129 + 0,00228 H_n.$$

Значение $H_n = 1000$ МПа условно делит выборку на 2 класса, что видно на рис. 1, в. Зависимость изменения значений $PM_{гтм}$ от H_n приведена на рис. 1, г.

Отсюда видно, что для монтмориллонита значения $ПМ_{ГТМ}$ в зависимости от H_n в основном выше, чем для каолинита, особенно когда $H_n > 1000$ МПа. При увеличении H_n $ПМ_{ГТМ}$ изменяется хаотично для каолинитов. Для монтмориллонита наблюдается сложное изменение $ПМ_{ГТМ}$ при увеличении H_n . Здесь, как и в случае с $ПМ_{ПСМ}$, наблюдаются принципиально различные изменения для каолинита и монтмориллонита при увеличении значений H_n . Значения коэффициентов r между $ПМ_{ГТМ}$ и H_n для каолинита являются отрицательными, для монтмориллонита наблюдается связь прямая, при этом более тесная. Зависимость для каолинита имеет следующий вид:

$$ПМ_{ГТМ} = 1,673 - 0,000308 H_n.$$

Отметим, что данная зависимость в основном описывает полученные данные до значений по $H_n < 1000$ МПа, что видно на рис. 1, з. Для монтмориллонитов корреляция статистически тесная прямая и имеет следующий вид:

$$ПМ_{ГТМ} = 2,665 + 0,00107 H_n.$$

Отметим, что эта зависимость, наоборот, лучше описывает данные при $H_n > 1000$ МПа (см. рис. 1, з).

Зависимость изменения значений $ПМ_{ПКМ}$ от H_n приведена на рис. 2.

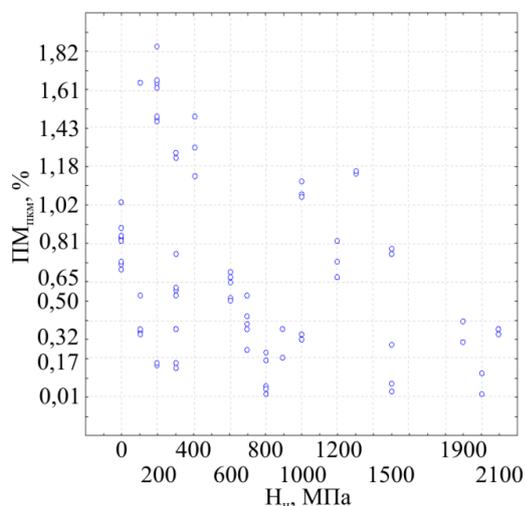


Рис. 2. Зависимости изменения $ПМ_{ПКМ}$ для каолинита от H_n

Анализ изменения значений $ПМ_{ПКМ}$ в зависимости от H_n для каолинитов показывает, что

если рассматривать зависимость в целом, то наблюдается тенденция уменьшения значений $ПМ_{ПКМ}$ при увеличении H_n , при этом данная корреляция статистически значимая. Однако если рассматривать данную зависимость более детально, то прослеживаются две подзависимости. Первая подзависимость – при $H_n < 1000$ МПа, вторая – при $H_n > 1000$ МПа.

Изменения значений $ПМ_0$ в зависимости от H_n , приведенные на рис. 1, д, показывают, что при увеличении H_n величина $ПМ_0$ изменяется хаотично для каолинитов, о чем свидетельствует низкое значение коэффициента $r = -0,01$.

Однако при детальном анализе графика видно, что до значений $H_n < 1000$ МПа наблюдается закономерное уменьшение значений $ПМ_0$, далее происходит резкое увеличение значений $ПМ_0$, затем снова снижение. Для монтмориллонита наблюдается также достаточно сложное изменение значений $ПМ_0$ при увеличении H_n , но в целом прослеживается тесная положительная тенденция, которую можно описать следующим образом:

$$ПМ_0 = 10,934 + 0,00421 H_n.$$

Таким образом, установлено, что давление оказывает разнонаправленное действие на потери масс различных видов связанной воды в глинах. Выявлено, что при давлениях около 1000 МПа наблюдается скачкообразное изменение потери массы связанной воды. Поэтому можно предположить, что при давлениях до 1000 МПа связанная вода формируется по одному, а при $H_n > 1000$ МПа – по другому сценарию.

Поэтому на втором этапе изучалась правомерность существования выдвинутой гипотезы о том, что выделенные диапазоны значений H_n статистически отличаются по комплексу показателей. Для этого был применен пошаговый линейный дискриминантный анализ (ПЛДА). Возможности использования данного анализа для решения аналогичных задач приведены в работах [13–15]. Для разработки моделей было принято, что первая выборка (класс 1) состоит из значений при $H_n < 1000$ МПа, вторая (класс 2) – из значений при $H_n > 1000$ МПа.

В результате реализации данного метода для каолинита была получена следующая линейная дискриминантная функция:

$$Z_k = -11,6559 \text{ ПМ}_{\text{псвк}} + 1,1717 \text{ ПМ}_{\text{псм}} - 0,9982 \text{ ПМ}_{\text{гтм}} + 0,5777 \text{ ПМ}_{\text{рsv}} - 4,186$$

при $R = 0,851$, $\chi^2 = 118,23$, $p = 0,000$.

Среднее значение для первого класса (выборки) составляет $Z_{k1} = 0,923$, для второго класса $Z_{k2} = -2,77$.

По данной функции были вычислены значения вероятности принадлежности экспериментальных данных ко второму классу – $P(Z_{k2})$ [16–17]. Для класса 2 среднее значение и дисперсия составляют $P(Z_{k2}) = 0,982$ и $\sigma_2^2 = \pm 0,059$, а для класса 1 – $P(Z_{k1}) = 0,016$ и $\sigma_1^2 = \pm 0,022$. Отметим, что по данной функции верное распознавание составило 100 %.

В результате реализации данного метода для монтмориллонита получена следующая линейная дискриминантная функция:

$$Z_m = 0,11299 \text{ ПМ}_{\text{псвк}} - 1,07678 \text{ ПМ}_{\text{псм}} + 0,12472 \text{ ПМ}_{\text{гтм}} + 2,863$$

при $R = 0,860$, $\chi^2 = 125,018$, $p = 0,000$.

Среднее значение для первого класса (выборки) составляет $Z_{k1} = 0,966$, для второго класса – $Z_{k2} = -2,90$.

По данной функции были вычислены значения вероятности принадлежности экспериментальных данных ко второму классу – $P(Z_{k2})$. Для класса 2 среднее значение и дисперсия составляют $P(Z_{k2}) = 0,939$ и $\sigma_2^2 = \pm 0,117$, а для класса 1 – $P(Z_{k1}) = 0,029$ и $\sigma_1^2 = \pm 0,073$. Отметим, что по данной функции верное распознавание по классам 1 и 2 составило 100 %.

Приведем средние значения показателей для каолинита и монтмориллонита с учетом деления выборок на классы 1 и 2, полученных с помощью ЛДФ (табл. 3).

При разных нагрузках средние потери масс воды в классе 1 и 2 для каолинита и монтмориллонита значительно различаются. Количественная оценка этих различий осуществлялась с помощью критерия Стьюдента t [18]. Расчетные значения t приведены в табл. 3, а критическое $t_i = 1,98$ рассчитывалось при $n_1 = n_2 = 96$ и уровне значимости $\alpha = 0,05$. Для каолинита статистические различия имеются по $\text{ПМ}_{\text{рsv}}$, $\text{ПМ}_{\text{псвк}}$ и ПМ_0 , о чем свидетельствуют значения $t_p > t_i$. При этом потери масс связанной воды для второго класса выше, чем для первого.

Таблица 3

Сравнение средних значений показателей каолинита и монтмориллонита

Показатель	Средние и дисперсии показателей		Коэффициент Стьюдента	
	класс 1	класс 2	t_p – расчетный	t_i – критический
<i>Каолинит</i>				
H_n , МПа	$358,3 \pm 324,6$	$1725,0 \pm 349,4$	$12,3988 > 1,98$	
$\text{ПМ}_{\text{рsv}}$, %	$2,3 \pm 0,9$	$3,5 \pm 0,5$	$3,1375 > 1,98$	
$\text{ПМ}_{\text{псвк}}$, %	$0,30 \pm 0,11$	$0,69 \pm 0,15$	$9,0985 > 1,98$	
$\text{ПМ}_{\text{псм}}$, %	$7,3 \pm 1,3$	$7,8 \pm 1,5$	$1,2126 < 1,98$	
$\text{ПМ}_{\text{гтм}}$, %	$1,45 \pm 0,75$	$1,54 \pm 0,98$	$0,3211 < 1,98$	
$\text{ПМ}_{\text{пкм}}$, %	$0,71 \pm 0,47$	$0,57 \pm 0,44$	$0,8859 < 1,98$	
ПМ_0 , %	$12,4 \pm 1,9$	$14,2 \pm 3,1$	$2,3477 > 1,98$	
<i>Монтмориллонит</i>				
H_n , МПа	$358,3 \pm 324,6$	$1725,0 \pm 349,4$	$12,3988 > 1,98$	
$\text{ПМ}_{\text{рsv}}$, %	$4,8 \pm 0,6$	$5,9 \pm 0,4$	$6,3182 > 1,98$	
$\text{ПМ}_{\text{псвк}}$, %	$0,90 \pm 0,21$	$1,07 \pm 0,25$	$2,3980 > 1,98$	
$\text{ПМ}_{\text{псм}}$, %	$4,1 \pm 1,2$	$7,9 \pm 0,9$	$9,8450 > 1,98$	
$\text{ПМ}_{\text{гтм}}$, %	$2,71 \pm 0,48$	$4,01 \pm 1,70$	$4,1605 > 1,98$	
$\text{ПМ}_{\text{пкм}}$, %	–	–	–	
ПМ_0 , %	$12,5 \pm 2,2$	$19,0 \pm 2,5$	$8,5910 > 1,98$	

Для монтмориллонитов статистические различия наблюдаются по всем показателям ($t_p > t_i$), при этом потери для второго класса значительно выше, чем для первого. Отметим, что если для каолинита потери по $\text{ПМ}_{\text{псм}}$ для двух выборок (классов) статистически не различаются, то для монтмориллонита наблюдается максимальное статистическое различие. Значения коэффициентов r между изучаемыми показателями для каолинита и монтмориллонита с учетом выделенных выборок (классов) приведены в табл. 4.

Сравнение значений r показывает, что наблюдаются значительные различия не только при делении каолинита и монтмориллонита на выборки, но и в пределах самих выборок. Например, корреляция между H_n и $\text{ПМ}_{\text{псм}}$ для каолинитов классов 1 и 2 отрицательная и статистически значимая ($r_{p1} = -0,85 > r_i = 0,21$ и $r_{p2} = -0,58 > r_i = 0,21$), для монтмориллонитов статистически значимая, но положительная ($r_{p1} = 0,53 > r_i = 0,21$ и $r_{p2} = 0,48 > r_i = 0,21$). Такие же различия наблюдаются и по другим показателям (см. табл. 4).

Таким образом, установлено пороговое значение давления $H_n = 1000$ МПа, делящее совокупность на два класса. В класс 1 входят данные, полученные при давлениях $H_n < 1000$ МПа, а класс 2 – при давлениях $H_n > 1000$ МПа. Оценка потерь различных видов связанной воды в глинах показала, что они достаточно сильно различаются между классами 1 и 2

в монтмориллонитовой и каолиновой глинах. Отсюда можно предположить, что их формирование протекает по разным сценариям.

Таблица 4
Корреляционная матрица

	H_n	$ПМ_{рсв}$	$ПМ_{псвк}$	$ПМ_{псм}$	$ПМ_{гтм}$	$ПМ_{пкм}$	$ПМ_o$
<i>Каолинит</i>							
H_n	1,00 1,00	0,68* -0,68*	-0,18 -0,74*	-0,85* -0,58*	-0,50* -0,77*	-0,44* -0,93*	-0,56* -0,78*
$ПМ_{рсв}$		1,00 1,00	0,20 0,76*	-0,61* 0,38	-0,55* 0,27	-0,43* 0,68*	-0,24 0,54
$ПМ_{псвк}$			1,00 1,00	0,39* 0,87*	-0,16 0,69*	-0,03 0,90*	0,37 0,92*
$ПМ_{псм}$				1,00 1,00	0,68* 0,85*	0,69* 0,83*	0,85* 0,96*
$ПМ_{гтм}$					1,00 1,00	0,78* 0,88*	0,77* 0,92*
$ПМ_{пкм}$						1,00 1,00	0,82* 0,95*
$ПМ_o$							1,00 1,00
<i>Монтмориллонит</i>							
H_n	1,00 1,00	0,55* -0,16	0,48 -0,47	0,53* 0,48*	0,38* 0,83*		0,58* 0,79*
$ПМ_{рсв}$		1,00 1,00	0,02 -0,29	0,69* -0,20	0,80* 0,01		0,83 0,06
$ПМ_{псвк}$			1,00 1,00	0,41* 0,75*	0,19 0,54		0,36* 0,72*
$ПМ_{псм}$				1,00 1,00	0,83* 0,42		0,97* 0,73*
$ПМ_{гтм}$					1,00 1,00		0,91* 0,91*
$ПМ_{пкм}$							
$ПМ_o$							1,00 1,00

Примечание: * – значимые корреляционные связи, в числителе – класс 1, в знаменателе – класс 2.

Поэтому на третьем этапе изучалось влияние видов связанной воды на значения общей потери масс воды в глинах. Для решения данной задачи использовался пошаговый регрессионный анализ [19–21]. В качестве критерия, по которому оценивалось влияние исследуемых показателей на значения $ПМ_o$, брали коэффициент корреляции (r). Возможность применения этого показателя заключается в следующем: чем выше значение r , тем более значимое влияние оказывает данный тип воды на общую потерю масс $ПМ_o$ [22–23]. В нашем случае в качестве зависимого признака выступает $ПМ_o$, а в качестве независимых факторов – значения $ПМ_{рсв}$, $ПМ_{псвк}$, $ПМ_{псм}$, $ПМ_{гтм}$, $ПМ_{пкм}$. Расчет проведем по следующим вариантам:

– первый (для каолинита) – общая выборка, сформированная при давлениях $H_n = 0–2000$ МПа;
– второй (для каолинита) – выборка 1, сформированная при давлениях $H_n < 1000$ МПа;
– третий (для каолинита) – выборка 2, сформированная при давлениях $H_n > 1000$ МПа;

– четвертый (для монтмориллонита) – общая выборка, сформированная при давлениях $H_n = 0–2000$ МПа;

– пятый (для монтмориллонита) – выборка 1, сформированная при давлениях $H_n < 1000$ МПа;

– шестой (для монтмориллонита) – выборка 2, сформированная при давлениях $H_n > 1000$ МПа.

Построенные модели приведены в табл. 5.

Анализ приведенных в табл. 5 данных показывает, что формирование многомерных моделей для вычисления значений $ПМ_o$ происходит в различной последовательности. В каолиновой глине для совместной выборки (вариант 1) процесс формирования модели начинается с прочносвязанной воды минерала ($r = 0,867$), затем в расчет включаются показатели, характеризующие рыхлосвязанную воду коллоида ($r = 0,945$), гидроксильных групп минерала ($r = 0,993$) и перекристаллизации минералов ($r = 0,998$). Подобная закономерность выявлена для варианта 2. Для варианта 3 (при $H_n > 1000$ МПа) наибольшую долю в вариации $ПМ_o$ вносит также показатель прочносвязанной воды минерала ($r = 0,846$). На втором шаге, в отличие от варианта 1, в работу вступает показатель, характеризующий потерю массы при перекристаллизации минерала ($r = 0,991$), на третьем шаге – $ПМ_{гтм}$ ($r = 0,993$) и на четвертом – $ПМ_{рсв}$ ($r = 0,999$). Таким образом, в каолиновой глине в формировании общей потери массы связанной воды наибольшее участие принимает прочносвязанная вода минерала [24]. На втором месте в зависимости от давления – рыхлосвязанная вода коллоида (при $H_n < 1000$ МПа) и перекристаллизации минералов (при $H_n > 1000$ МПа).

В монтмориллонитовой глине давление оказывает более существенное влияние на формирование $ПМ_o$, чем в каолиновой глине. Наиболее существенное влияние на формирование $ПМ_o$ в варианте 5 оказывает прочносвязанная вода минерала ($r = 0,923$), а в варианте 6 – вода гидроксильных групп ($r = 0,862$). На втором месте в формировании $ПМ_o$ по вариантам 5 и 6 принимает участие рыхлосвязанная вода коллоида.

Таким образом, на формирование $ПМ_o$ в каолините и монтмориллоните с учетом деления на классы и в зависимости от давления исследуемые показатели влияют по-разному, что подтверждают разные математические модели [25–28]. Однако во всех случаях (кроме варианта 6) наиболее существенным фактором, определяющим формирование $ПМ_o$, является прочносвязанная вода минералов. Для варианта 6 таким показателем является вода гидроксильных групп.

Таблица 5

Многомерные модели для вычисления ПМ₀

Вариант		Свободный член	Виды связанной воды				
			ПМ _{псв}	ПМ _{псвк}	ПМ _{псм}	ПМ _{ггм}	ПМ _{пкм}
Первый	коэффициенты	-1,05413	$\frac{1,13632^*}{0,945}$		$\frac{1,16559}{0,867}$	$\frac{0,98018}{0,993}$	$\frac{0,80678}{0,998}$
	порядок формирования модели		2		1	3	4
Второй	коэффициенты	-0,65403	$\frac{1,07218}{0,916}$		$\frac{1,12806}{0,847}$	$\frac{0,92678}{0,990}$	$\frac{0,91262}{0,999}$
	порядок формирования модели		2		1	3	4
Третий	коэффициенты	-0,093371	$\frac{1,05074}{0,999}$		$\frac{1,08152}{0,846}$	$\frac{0,90393}{0,993}$	$\frac{1,23638}{0,991}$
	порядок формирования модели		4		1	3	2
Четвертый	коэффициенты	0,008447	$\frac{1,02352}{0,922}$	$\frac{0,62194}{0,998}$	$\frac{0,34881}{0,867}$	$\frac{2,01826}{0,864}$	
	порядок формирования модели		2	4	3	1	
Пятый	коэффициенты	0,581344	$\frac{1,09253}{0,989}$		$\frac{1,09294}{0,923}$	$\frac{0,82505}{0,995}$	
	порядок формирования модели		2		1	3	
Шестой	коэффициенты	4,214447	$\frac{0,82877}{0,872}$			$\frac{2,11214}{0,862}$	
	порядок формирования модели		2			1	

Пр и м е ч а н и е. *Числитель – коэффициенты при показателях в уравнениях, знаменатель – значение коэффициента корреляции R.

Заключение

1. Установлено, что при давлениях до 1000 МПа наблюдается разнонаправленное изменение общей потери масс связанной воды. В каолиновой глине с увеличением давления общие потери масс связанной воды уменьшаются, а в монтмориллонитовой глине, наоборот, увеличиваются [29–30]. При давлениях больше 1000 МПа данные закономерности нарушаются. Разработаны математические модели, позволяющие понимать механизм потерь масс воды в глинах в зависимости от давления.

2. Выявлено и математически обосновано пороговое давление, равное 1000 МПа, при котором численные значения потерь масс связанной воды в глинах отличны между классами 1 и 2. На изменение общей потери масс воды в каолините и монтмориллоните с учетом деления на классы и в зависимости от давления исследуемые показатели влияют по-разному, что подтверждают различные математические модели. Однако во всех случаях, кроме монтмориллонита, подверженного давлению более 1000 МПа, наиболее существенным фактором, определяющим изменение общей потери масс воды, является прочносвязанная вода минералов.

Библиографический список

1. Середин В.В., Язвинская М.Р., Красильников П.А. Прогноз прочностных свойств песков, загрязненных углеводородами // Инженерная геология. – 2014. – № 6. – С. 50–55.
2. Осипов В.И., Соколов В.Н. Глины и их свойства. Состав, строение и формирование свойств. – М.: ГЕОС, 2013. – 576 с.
3. О природе изменения свойств связанной воды в глинах под действием повышающих температур и давлений / Р.И. Злочевская, В.А. Королев, З.А. Кривошеева, Е.М. Сергеев // Вестник Московского университета. Сер. Геология. – 1977. – № 3. – С. 80–96.
4. О природе изменения состава и свойств глинистых пород в процессе литогенеза / З.А. Кривошеева, Р.И. Злочевская, В.А. Королев, Е.М. Сергеев // Вестник Московского университета. Сер. Геология. – 1977. – № 4. – С. 60–73.
5. Кулпина Г.А. Особенности термической дегидратации монтмориллонитовой и каолиновой глин и состояния в них связанной воды // Вопросы инженерной геологии и грунтоведения. – 1973. – Вып. 3. – С. 56–67.
6. Шурыгина Е.А. Термическое исследование адсорбированной воды в глинистых минералах и почвах // Материалы совещания по исследованию и использованию глин. – Львов, 1958. – С. 760–768.
7. Xia Bian, Zhen-Shun Hong, Jian-Wen Ding. Evaluating the effect of soil structure on the ground response during shield tunnelling in Shanghai soft clay // Tunnelling and Underground Space Technology. – 2016. – Vol. 58. – P. 120–132. DOI: 10.1016/j.tust.2016.05.003
8. Moorak Son. Response analysis of nearby structures to tunneling-induced ground movements in clay soils // Tunnelling and Underground Space Technology. – 2016. – Vol. 56. – P. 90–104. DOI: 10.1016/i.tust.2016.01.032
9. The role of slurry TBM parameters on ground deformation: Field results and computational modelling /

M.A. Mooney, J. Grasmick, B. Kenneally, Y. Fang. // *Tunnelling and Underground Space Technology*. – 2016. – Vol. 57. – P. 257–264. DOI: 10.1016/j.tust.2016.01.007.

10. Jie Zhou, Yiqun Tang. Centrifuge experimental study of thaw settlement characteristics of mucky clay after artificial ground freezing // *Engineering Geology*. – 2015. – Vol. 190. – P. 98–108. DOI: 10.1016/j.enggeo.2015.03.002

11. Deformation characteristics of over consolidated clay sheared under constant and variable confining pressure / Chuan Gu, Jun Wang, Yuanqiang Cai, Lei Sun, Peng Wang, QuanYang Dong // *Soils and Foundations*. – 2016. – Vol. 56, iss. 3. – P. 427–439. DOI: 10.1016/j.sandf.2016.04.009

12. О природе энергетической неоднородности адсорбированной воды глин / Ц.М. Райтбурд, Л.И. Кульчитский, М.В. Слонимская, А.Л. Салынь // Криогенные процессы в горных породах. – М., 1965. – С. 55–64.

13. Прогнозная оценка нефтегазоносности структур на территории Соликамской депрессии / В.И. Галкин, А.В. Растегаев, И.А. Козлова, И.В. Ванцева, С.Н. Кривошеков, В.Л. Воеводкин // *Нефтепромышленное дело*. – 2010. – № 7. – С. 4–7.

14. Бетехтин А.Г. Курс минералогии. – М.: КДУ, 2010. – 736 с.

15. Ениколопян Н.С., Мхитарян А.А., Карагезян А.С. Сверхбыстрые реакции разложения в твердых телах под давлением // Докл. АН СССР. – 1986. – Т. 288, № 3. – С. 657–660.

16. Кривошеков С.Н., Галкин В.И., Волкова А.С. Разработка вероятностно-статистической методики прогноза нефтегазоносности структур // *Нефтепромышленное дело*. – 2010. – № 7. – С. 28–31.

17. Рентгенографический количественный фазовый анализ глинистых минералов (каолинита, гидрослюда, монтмориллонита): метод. рекомендации № 139 / Научный совет по методам минералогических исследований Всероссийского научно-исследовательского института минерального сырья им. Н.М. Федоровского. – М., 1999.

18. Середин В.В., Хрулев А.С. Изменения температуры образцов горных пород и геоматериалов при их разрушении // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2016. – № 4. – С. 63–69.

19. Грунтоведение / В.Т. Трофимов, В.А. Королев, В.А. Вознесенский, Г.А. Голодковская, Ю.К. Васильчук, Р.С. Зиянгиров. – М.: Изд-во Моск. гос. ун-та, 2005. – 1024 с.

20. Чиков Б.М., Каргаполов С.А., Ушаков Г.Д. Экспериментальное стресс-преобразование пироксенита // *Геология и геофизика*. – 1989. – № 6. – С. 75–79.

21. Шлыков В.Г. Использование структурных характеристик глинистых минералов для оценки физико-химических свойств дисперсных грунтов // *Геоэкология*. – 2000. – № 1. – С. 43–52.

22. Tang L., Sparks D.L. Cation-exchange kinetics on montmorillonite using pressure-jump relaxation // *Soil Science Society of America Journal*. – 1993. – Vol. 57, № 1. – P. 42–46. DOI: 10.2136/sssaj1993.03615995005700010009x

23. Mineralogy of egyptian bentonitic clays ii: geologic origin / M.A. Agha, M.S.A. El Ghar, R.E. Ferrell, G.F. Hart, A. Abdel-Motelib // *Clays and clay minerals*. – 2014. – Vol. 61, № 6. – P. 551–565.

24. Adriaens R., Vandenberghe N., Elsen J. Natural clay-sized glauconite in the neogene deposits of the campine basin (belgium) // *Clays and clay minerals*. – 2014. – Vol. 62, № 1. – P. 35–52.

25. Examining structural and related spectral change in marsrelevant phyllosilicates after experimental impacts between 10–40 gpa / L.R. Friedlander, T.D. Glotch, B.L. Phillips, J.S. Vaughn, J.R. Michalski // *Clays and clay minerals*. – 2016. – Vol. 64, № 3. – P. 35–52.

26. Ercan H.Ü., Işık Ece Ö., Schroeder P.A., Karacik Z. Differentiating styles of alteration within kaolin-alunite hydrothermal deposits of çanakkale, nw turkey // *Clays and clay minerals*. – 2016. – Vol. 64, № 3. – P. 245–274.

27. 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.

28. Изучение закономерностей коагуляции глинистых частиц / В.В. Середин, В.И. Каченов, О.С. Ситева, Д.Н. Паглазова // *Фундаментальные исследования*. – 2013. – № 10–14. – С. 3189–3193.

29. Осовецкий Б.М. Дробная гранулометрия аллювия. – Пермь: Изд-во Перм. ун-та, 1993. – 343 с.

30. Королёв В.А. Моделирование гранулометрического состава лунных грунтов // *Инженерная геология*. – 2016. – № 5. – С. 40–50.

References

1. Seredin V.V., Iadzińska M.R., Krasil'nikov P.A. Prognoz prochnostnykh svoystv peskov, zagriaznennykh uglevodorodami [Forecast of mechanical properties of sands contaminated with hydrocarbons]. *Inzhenernaia geologiya*, 2014, no.6, pp.50-55.

2. Osipov V.I., Sokolov V.N. Gliny i ikh svoistva. Sostav, stroenie i formirovanie svoystv [Clays and their properties. Composition, structure and formation of properties]. Moscow, GEOS, 2013, 576 p.

3. Zlochevskaia R.I., Korolev V.A., Krivosheeva Z.A., Sergeev E.M. O prirode izmeneniia svoystv svyazannoi vody v glinakh pod deistviem po-vyshaiushchikh temperatur i davlenii [On the nature of change in properties of bound water in clays under action of increasing temperatures and pressures]. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya Geologiya*, 1977, no.3, pp.80-96.

4. Krivosheeva Z.A., Zlochevskaia R.I., Korolev V.A., Sergeev E.M. O prirode izmeneniia sostava i svoystv glinistykh porod v protsesse litogeneza [On the nature of

changes in composition and properties of clay rocks in lithogenesis]. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya Geologiya*, 1977, no.4, pp.60-73.

5. Kuprina G.A. Osobennosti termicheskoi degidratatsii montmorillonitovoi i kaolinitovoi glin i sostoianniia v nikh svyazannoi vody [Features of thermal dehydration of montmorillonite and kaolinite clays and condition of bound water inside]. *Voprosy inzhenernoii geologii i gruntovedeniia*, 1973, iss.3, pp.56-67.

6. Shurygina E.A. Termicheskoe issledovanie adsorbirovannoi vody v glinistykh mineralakh i pochvakh [Thermal study of adsorbed water in clay minerals and soils]. *Materialy soveshchaniia po issledovaniiu i ispol'zovaniiu glin. L'vov*, 1958, pp.760-768.

7. Xia Bian, Zhen-Shun Hong, Jian-Wen Ding. Evaluating the effect of soil structure on the ground response during shield tunnelling in Shanghai soft clay. *Tunnelling and Underground Space Technology*, 2016, vol. 58, pp.120-132. DOI: 10.1016/j.tust.2016.05.003

8. Moorak Son. Response analysis of nearby structures to tunneling-induced ground movements in clay soils. *Tunnelling and Underground Space Technology*, 2016, vol.56, pp.90-104. DOI: 10.1016/j.tust.2016.01.032

9. Mooney M.A., Grasmick J., Kenneally B., Fang Y. The role of slurry TBM parameters on ground deformation: Field results and computational modelling. *Tunnelling and Underground Space Technology*, 2016, vol. 57, pp.257-264. DOI: 10.1016/j.tust.2016.01.007

10. Jie Zhou, Yiqun Tang. Centrifuge experimental study of thaw settlement characteristics of mucky clay after artificial ground freezing. *Engineering Geology*, 2015, vol.190, pp.98-108. DOI: 10.1016/j.enggeo.2015.03.002

11. Chuan Gu, Jun Wang, Yuanqiang Cai, Lei Sun, Peng Wang, QuanYang Dong. Deformation characteristics of over consolidated clay sheared under constant and variable confining pressure. *Soils and Foundations*, 2016, vol.56, iss.3, pp.427-439. DOI: 10.1016/j.sandf.2016.04.009

12. Raitburd Ts.M., Kul'chitskii L.I., Slonimskaia M.V., Sa-lyn' A.L. O prirode energeticheskoi neodnorodnosti adsorbirrovannoi vody glin [On the nature of energy inhomogeneity of adsorbed clay water]. *Kriogennyye protsessy v gornyykh porodakh*. Moscow, 1965, pp.55-64.

13. Galkin V.I., Rastegaev A.V., Kozlova I.A., Vantseva I.V., Krivo-shchekov S.N., Voevodkin V.L. Prognoznaya otsenka neftegazonosnosti struktur na territorii Solikamskoy depressii [Probable estimation of oil content of structures in territory of Solikamsk depression]. *Neftepromyslovoe delo*, 2010, no.7, pp.4-7.

14. Betekhtin A.G. Kurs mineralogii [Course of Mineralogy]. Moscow, KDU, 2010, 736 p.

15. Enikolopian N.S., Mkhitarian A.A., Karagezian A.S. Sverkhbystrye reaktsii razlozheniya v tverdykh telakh pod davleniem [Ultrafast decomposition feedback in solids under pressure]. *Doklady Akademii nauk SSSR*, 1986, vol.288, no.3, pp.657-660.

16. Krivoshchekov S.N., Galkin V.I., Volkova A.S. Razrabotka veroiatnostno-statisticheskoi metodiki prognoza neftegazonosnosti struktur [Development of the probabilistic and statistical method of oil and gas content of formations]. *Neftepromyslovoe delo*, 2010, no.7, pp.28-31.

17. Rentgenograficheskii kolichestvennyi fazovyi analiz (RKFA) glinistykh mineralov (kaolinita, gidrosliudy, montmorillonita). Metodicheskie rekomendatsii № 139 [Radiographic quantitative phase analysis (RQPA) of clay minerals (kaolinite, hydro mica, montmorillonite). Methodical recommendations No. 139]. Moscow, Nauchnyi sovet po metodam mineralogicheskikh issledovaniy Vserossiiskogo nauchno-issledovatel'skogo instituta mineral'nogo syr'ia im. N.M. Fedorovskogo, 1999.

18. Seredin V.V., Khrulev A.S. Izmeneniya temperatury obraztsov gornyykh porod i geomaterialov pri ikh razrushenii [Changes in temperature of rock samples and geomaterials during their destruction]. *Fiziko-*

tekhnicheskie problemy razrabotki poleznykh iskopaemykh, 2016, no.4, pp.63-69.

19. Trofimov V.T., Korolev V.A., Voznesenskii V.A., Golodkovskaya G.A., Vasil'chuk Iu.K., Ziangirov R.S. Gruntovedenie [Ground science]. Moscow, Izdatel'stvo Moskovskogo gosudarstvennogo universiteta, 2005, 1024 p.

20. Chikov B.M., Kargaplov S.A., Ushakov G.D. Eksperimental'noe stress-preobrazovanie piroksenita [Experimental stress transformation of pyroxenite]. *Geologiya i geofizika*, 1989, no.6, pp.75-79.

21. Shlykov V.G. Ispol'zovanie strukturnykh kharakteristik glinistykh mineralov dlia otsenki fiziko-khimicheskikh svoystv dispersnykh gruntov [Use of structural characteristics of clay minerals to assess physical and chemical properties of dispersed soils]. *Geoekologiya*, 2000, no.1, pp.43-52.

22. Tang L., Sparks D.L. Cation-exchange kinetics on montmorillonite using pressure-jump relaxation. *Soil Science Society of America Journal*, 1993, vol.57, no.1, pp.42-46. DOI: 10.2136/sssaj1993.03615995005700010009x

23. Agha M.A., El Ghar M.S.A., Ferrell R.E., Hart G.F., Abdel-Motelib A. Mineralogy of egyptian bentonitic clays ii: geologic origin. *Clays and clay minerals*, 2014, vol.61, no.6, pp.551-565.

24. Adriaens R., Vandenberghe N., Elsen J. Natural clay-sized glauconite in the neogene deposits of the campine basin (belgium). *Clays and clay minerals*, 2014, vol.62, no.1, pp.35-52.

25. Friedlander L.R., Glotch T.D., Phillips B.L., Vaughn J.S., Michalski J.R. Examining structural and related spectral change in marsrelevant phyllosilicates after experimental impacts between 10-40 gpa. *Clays and clay minerals*, 2016, vol.64, no.3, pp.35-52.

26. Ercan H.Ü., Işık Ece Ö., Schroeder P.A., Karacik Z. Differentiating styles of alteration within kaolin-alunite hydrothermal deposits of çanakkale, nw turkey. *Clays and clay minerals*, 2016, vol.64, no.3, pp.245-274.

27. Seredin V.V., Yadzinskaya M.R. Issledovaniya mekhanizma agregatsii chastits v glinistykh gruntakh pri zagryaznenii ikh uglevodorodami [Study of the mechanism of aggregation of particles in clay soils with their contamination by hydrocarbons]. *Fundamentalnye issledovaniya*, 2014, no.8-6, pp.1408-1412.

28. Seredin V.V., Kachenov V.I., Siteva O.S., Paglazova D.N. Izuchenie zakonornostey koagulyatsii glinistykh chastits [Study of the law of clay particles coagulation]. *Fundamentalnye issledovaniya*, 2013, no.10-14, pp.3189-3193.

29. Osovetskij B.M. Drobnaya granulometriya allyuviya [Fractional granulometry of alluvium]. Perm, Izdatel'stvo Permskogo universiteta, 1993, 343 p.

30. Korolev V.A. Modelirovaniye granulometricheskogo sostava lunnykh gruntov [Modeling of granulometric composition of lunar soils]. *Inzhenernaya geologiya*, 2016, no.5, pp.40-50.

Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:

Середин В.В., Паршина Т.Ю. Изменение масс связанной воды в глинах при сжатии // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Геология. Нефтегазовое и горное дело. – 2017. – Т.16, №1. – С.23–32. DOI: 10.15593/2224-9923/2017.1.3

Please cite this article in English as:

Seredin V.V., Parshina T.Iu. Mass change of bound water in clays under compression. *Bulletin of PNRPU. Geology. Oil & Gas Engineering & Mining*, 2017, vol.16, no.1, pp.23–32. DOI: 10.15593/2224-9923/2017.1.3