

УДК 622:624.121.537

Статья / Article

© ПНИПУ / PNRPU, 2020

**Изменение физико-химических свойств глин, подверженных давлению****В.В. Середин, О.С. Ситева, К.А. Алванян, А.В. Андрианов**

Пермский государственный национальный исследовательский университет (Россия, 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15)

Change in the Physico-Chemical Properties of Clays Subjected to Pressure**Valerii V. Seredin, Olga S. Siteva, Karine A. Alvanyan, Andrey V. Andrianov**

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

Получена / Received: 29.04.2020. Принята / Accepted: 25.08.2020. Опубликовано / Published: 26.10.2020

Ключевые слова:

глина, каолин, бентонит, структура, свойства, давление, сорбция, метиленовый голубой, энергетический потенциал, ИК-спектроскопия, дефектность, температура, кристаллическая решетка, октаэдрический лист, тетраэдрический лист.

Глины являются сложными полиминеральными образованиями. Свойства глин, в том числе и сорбционные, во многом определяются строением их кристаллической решетки, минеральным и гранулометрическим составом, условиями среды. Минеральный состав глин реализуется в виде энергии на поверхности частиц, а гранулометрический – в виде площади активной поверхности частиц. Эти два комплексных показателя в основном и определяют сорбционную активность глин.

Для изменения сорбционной активности глин осуществляют механическую обработку, термическую модификацию и химическую активацию с помощью химических реагентов, таких как кислоты, щелочи, соли, с различной продолжительностью воздействия. В связи с этим осуществлено исследование закономерностей изменения структуры и сорбционных свойств глин, подверженных давлению.

Экспериментальные исследования показали, что при обработке каолина давлением в структурном пакете минерала каолинита формируются дефекты за счет удаления из него ионов Al^{3+} , $Fe^{3+/2+}$, Mg^{2+} , Si^{4+} . При этом давление оказывает максимальное влияние на вынос из пакета ионов Al^{3+} . Образование дефектов при удалении ионов влечет за собой деформацию кристаллической решетки каолинита. Полученные данные по ИК-спектроскопии подтверждают увеличение дефектности (неупорядоченности) структуры каолинита. Выявлено, что при давлениях обработки каолина 0–150 МПа наибольшее влияние на сорбционную активность каолина оказывают рН раствора диффузного слоя частиц $Z_{pH} = 73\%$ и степень дефектности кристаллита $Z_{mc} = 24\%$. Площадь удельной поверхности частиц $Z_{sp} = 1\%$ и дефектность пакета минерала каолинита $Z_k = 2\%$ существенного влияния на сорбцию не оказывают. При давлениях обработки каолина 150–800 МПа наибольшее влияние на сорбционную активность каолина оказывают дефектность пакета минерала каолинита $Z_k = 74\%$ и кристаллитность $Z_{mc} = 19\%$. Площадь удельной поверхности частиц $Z_{sp} = 3\%$ и рН раствора диффузного слоя частиц $Z_{pH} = 4\%$ существенного влияния на сорбцию не оказывают.

Keywords:

clay, kaolin, bentonite, structure, properties, pressure, sorption, methylene blue, energy potential, IR spectroscopy, defectiveness, temperature, crystal lattice, octahedral sheet, tetrahedral sheet.

Clays are complex polymineral formations. The properties of clays, including sorption ones, are largely determined by the structure of their crystal lattice, mineral and granulometric composition, and environmental conditions. The mineral composition of clays is realized in the form of energy on the surface of the particles, and the granulometric composition in the form of the area of the active particles surface. These two complex indicators mainly determine the sorption clays activity.

To change the sorption clays activity, mechanical treatment, thermal modification and chemical activation are carried out using chemical reagents, such as acids, alkalis, salts, with different duration of exposure. In this regard, a study of the regularities of changes in the structure and sorption properties of clays subjected to pressure was carried out.

Experimental studies have shown that during the treatment of kaolin by pressure, defects are formed in the structural package of the kaolinite mineral due to the removal of Al^{3+} , $Fe^{3+/2+}$, Mg^{2+} , Si^{4+} ions from it. In this case, the pressure has the maximum effect on the removal of Al^{3+} ions from the packet. The formation of defects during the removal of ions entails deformation of the crystal lattice of kaolinite. The obtained data on IR spectroscopy confirm an increase in the defectiveness (disorder) of the kaolinite structure. It was found that at kaolin treatment pressures of 0–150 MPa the greatest influence on the sorption activity of kaolin was exerted by the pH of the solution of the particles diffuse layer $Z_{pH} = 73\%$ and the degree of crystallite defectiveness $Z_{mc} = 24\%$. The specific surface area of particles $Z_{sp} = 1\%$ and the defectiveness of the kaolinite mineral package $Z_k = 2\%$ had no significant effect on sorption. At kaolin processing pressures of 150–800 MPa the greatest influence on the kaolin sorption activity was exerted by the defectiveness of the mineral kaolinite package $Z_k = 74\%$ and crystallite $Z_{mc} = 19\%$. The specific surface area of the particles $Z_{sp} = 3\%$ and the pH of the solution of the diffuse layer of the particles $Z_{pH} = 4\%$ had no significant effect on sorption.

Середин Валерий Викторович – профессор, доктор геолого-минералогических наук, заведующий кафедрой «Инженерная геология и охрана недр» (тел.: +007 342 239 64 39, e-mail: seredin@nedra.perm.ru). Контактное лицо для переписки.

Ситева Ольга Сергеевна – инженер-геолог (тел.: +007 342 211 52 39, e-mail: sisesin@rambler.ru).

Алванян Карине Антоновна – старший преподаватель кафедры «Инженерная геология и охрана недр» (тел.: +007 342 239 64 39, e-mail: karishuta@yandex.ru).

Андрианов Андрей Владимирович – научный сотрудник (тел.: +007 342 249 10064, e-mail: andrianov@nedra.perm.ru).

Valerii V. Seredin (Author ID in Scopus: 56974744000) – Professor, Doctor of Geology and Mineralogy, Head of the Department of Engineering Geology and Subsoil Protection (tel.: +007 342 239 64 39, e-mail: seredin@nedra.perm.ru). The contact person for correspondence.

Olga S. Siteva – Geological Engineer (tel.: +007 342 211 52 39, e-mail: sisesin@rambler.ru).

Karine A. Alvanyan – Senior Lecturer of the Department of Engineering Geology and Subsoil Protection (tel.: +007 342 239 64 39, e-mail: karishuta@yandex.ru).

Andrey V. Andrianov (Author ID in Scopus: 57143872200) – Researcher (tel.: +007 342 249 10064, e-mail: andrianov@nedra.perm.ru).

Актуальность исследования

Физические [1–5], механические [6–9] и химические [10–14], в том числе и сорбционные, свойства глин зависят от группы факторов, определяющих энергетический потенциал на поверхности частиц [15–17], и от факторов, формирующих удельную поверхность частиц [18].

Для формирования энергетического потенциала глин разработаны различные способы их обработки (активации): термической [19, 20], механической [21–24], ультрафиолетовой [25], щелочной [26], кислотной [27] и другие. Так, по данным Карасал и др. [20], при нагревании глин до температур 400–600 °С их сорбционная активность увеличивается за счет высвобождения высокоэнергетических центров на поверхности минерала. По мнению Сапронова и др. [25], при ультрафиолетовой активации глин за счет ослабления связей в кристаллической решетке минералов ионы металлов выходят из октаэдрических позиций. Это способствует увеличению сорбционной активности глин в 1,3 раза. Обработка глин ультразвуком приводит к разрушению агрегатов и достройке кристаллической структуры, что повышает их сорбционную активность [18].

Изучению вопроса, касающегося изменения физико-химических свойств глин, обработанных давлением, посвящено ограниченное число работ. Наиболее детально этими вопросами занимались Косовская и др. [28], Гойло и др. [2], Range и др. [29], Франк-Каменецкий и др. [3], La Iglesia [30], Galan и др. [24]. Так, La Iglesia [30] установил, что воздействие давления (100–2000 МПа) на каолин не приводит к существенным изменениям размера области когерентного рассеивания d_{001} (энергетического потенциала), а при давлениях более 4000 МПа эти изменения проявляются.

Из приведенного можно заключить, что вопросы влияния давления на формирование структуры и сорбционных свойств глин представляют значительный интерес.

Материалы и методы исследования

В методическом плане работа выполнялась следующим образом: первоначально образцы глин, обогащенной глинистыми частицами,

подвергались сжатию и сдвигу в диапазоне давлений от 0 до 800 МПа по методике [18]. Затем в одной группе образцов определялся химический состав рентгенофлуоресцентным анализом [1], в другой изучалось изменение деформационных и валентных колебаний связей и / или групп связей в кристаллической решетке минералов методом ИК-спектроскопии [31, 32].

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

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

Объектом исследования являлись обогащенная бентонитовая и каолиновая глина Зырянского (Курганская область) и Нижне-Увельского (Челябинская область) месторождений соответственно. Гранулометрический и минеральный составы природной и обогащенной глин приведены в [33].

Закономерности формирования дефектности структуры каолина

Влияние давления на изменение структуры каолина на уровне пакета. Изменение структуры на уровне пакета каолинита, обработанного давлением, может осуществляться за счет вытеснения и смещения Al^{3+} , $\text{Fe}^{3+/2+}$, Mg^{2+} , Si^{4+} , слагающих октаэдрические и тетраэдрические листы каолинита. 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.

Влияние давления на изменение химического состава каолина. Результаты валового химического состава обогащенной каолиновой глины приведены в табл. 1.

Из данных табл. 1 видно, что в состав каолина входит в основном SiO_2 (59,48 %), Al_2O_3 (25,45 %) и Fe_2O_3 (2,42 %). Остальные компоненты имеют подчиненное значение.

Экспериментальные исследования обогащенной каолиновой глины, подверженной давлению, показали, что с увеличением давления до 800 МПа содержание

Химический состав обогащенной каолиновой глины

Глина	Оксиды, мас. %										
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	ППП
Каолиновая обогащенная	59,48	1,73	25,45	2,42	0,01	0,31	0,31	0,29	0,49	0,02	9,49

оксидов Al₂O₃ уменьшается с 25,47 до 23,49 % соответственно, а MgO – 0,31 до 0,24 %. Содержание SiO₂ увеличивается с 58,95 до 59,89 %, а остальные оксиды (Fe₂O₃ и др.) изменяются разнонаправленно.

Уменьшение оксидов Al₂O₃ связано, вероятно, с удалением атомов Al из октаэдрической сетки каолинита во всем диапазоне прилагаемых давлений. Изменение содержания Fe₂O₃ подчиняется иной закономерности: с увеличением давления до 150 МПа содержание оксидов железа уменьшается. Это можно трактовать как удаление атомов Fe из кристаллической решетки каолинита. При дальнейшем увеличении давления (от 150 до 800 МПа) наблюдается рост содержания Fe, который связан, вероятно, с вхождением атомов железа в кристаллическую решетку минерала.

Рост оксидов кремния связан, по всей видимости, с увеличением содержания кварца [28], источником которого являются атомы Si тетраэдрической сетки каолинита. Формирование кварца может происходить по следующему сценарию: при обработке глины давлением до 150 МПа из октаэдрического листа удаляются атомы Al, а из тетраэдрического листа атомы Si, что не противоречит данным [34]. Так как вакантные места покинутых атомами Si энергетически сильные, атомы Al занимают их, а свободные атомы Si, вступая в реакцию с атомами кислорода, образуют новые тетраэдры (кварц). При этом содержание кварца увеличивается на один процент.

Таким образом, при обработке каолиновой глины стрессовым давлением в структурном пакете каолинита формируются дефекты за счет выноса из октаэдрических и тетраэдрических листов атомов Al, Fe, Mg, Si. Дефекты в виде «вакантных мест» реализуются как «дырочные» энергетические центры, которые во многом определяют физико-химические свойства каолина [15, 22]. Вынос

атомов влечет за собой деформации кристаллической решетки каолинита.

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

Из данных табл. 2 можно заключить, 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 октаэдрической и тетраэдрической сетках каолинита. В классе 2 ($P = 150-800$ МПа) наблюдается иная закономерность: стрессовое давление формирует дефекты в основном в октаэдрической сетке каолинита, о чем свидетельствует статистическая связь между давлением и содержанием оксида алюминия ($r_p = -0,85 > r_t = 0,34$) и MgO ($r_p = -0,80 > r_t = 0,34$). Дефектность тетраэдрической сетки выявить не удалось, об этом говорят незначимые статистические связи между P и SiO₂ ($r_p = 0,20 < r_t = 0,34$).

Таким образом, при обработке каолина стрессовым давлением в структурном пакете каолинита формируются дефекты за счет выноса из него Al, Fe, Mg, Si. При этом давление оказывает наиболее существенное влияние на вынос из каолинита атомов Al.

С физической точки зрения, процесс выноса атомов из окта- и тетраэдрических листов должен сопровождаться снижением, вплоть до полного разрушения связей между

Таблица 2

Корреляционная матрица

Показатель	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
<i>P</i> , 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

атомами (ионами) в структурном пакете. Поэтому ниже рассмотрим изменения «прочности» связей между атомами δAl–OH–Al методом инфракрасной спектроскопии, который достаточно информативен [35].

Оценка дефектности структуры в октаэдрическом листе по δAl–OH–Al. В строении октаэдрического листа принимают участие ионы Al, находящиеся в центре октаэдра, и ионы гидроксильных групп OH. Результаты экспериментальных исследований «прочности» связей δAl–OH–Al при волновом числе $\nu = 914 \text{ см}^{-1}$ в каолините, подверженном стрессовому давлению, в режиме пропускания показали, что с увеличением давления до $P = 150 \text{ МПа}$ площадь (S) рефлекса и волновое число значительно уменьшаются, а при давлениях 150–800 МПа выявить влияние P на изменение S и ν достаточно сложно. Это свидетельствует о том, что на снижение «прочности» связи между ионами δAl–OH–Al давление до $< 150 \text{ МПа}$ оказывает более существенное влияние, чем $> 150 \text{ МПа}$.

Таким образом, при обработке каолиновой глины давлением до 800 МПа в пакете за счет выноса из октаэдрического и тетраэдрического листов ионов Al и Si формируются локальные «дырочные» дефекты в объеме 2–3 %. Зафиксировано смещение (деформации) ионов в пакете каолинита, о чем свидетельствует уменьшение интегральной интенсивности пропускания (S) при увеличении давления. Полученные результаты не противоречат данным [23, 36, 37].

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

связаны между собой водородной связью, то есть ионы поверхностные гидроксильные группы (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 показали, что при давлении до 150 МПа наблюдается увеличение интегральной интенсивности пропускания (S), а при увеличении давления до 800 МПа, наоборот, S снижается. Данная закономерность свидетельствует, что при обработке каолинита давлением до 150 МПа наблюдается упорядочивание структуры каолинита, то есть его дефектность уменьшается. Это можно объяснить следующим образом: при давлении до 150 МПа из пакета каолинита выносятся около 2 % ионов Al за счет разрушения связи между Al и OH. Гидроксильные группы диссоциируют и поставляют ионы водорода в межпакетное пространство, тем самым укрепляют связь между пакетами каолинита.

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

То есть с увеличением давления до 150 МПа наблюдается упорядочивание структуры каолинита, что приводит к снижению дефектности структуры на 20 %, а при увеличении давления до 800 МПа дефектность кристаллита возрастает по сравнению с исходной на 15–20 %.

Полученный вывод согласуется с данными [38, 39, 40], где указано, что показатель дефектности кристаллита M_k (область когерентного рассеивания) при обработке каолина давлением до 150 МПа возрастает, то

Статистические характеристики водородного показателя суспензии глин

Глина	Вид дилуента	Водородный показатель pH					
		Класс 1 ($P = 0 \div 150$ МПа)			Класс 2 ($P = 150 \div 800$ МПа)		
		размах R	среднее	стандартное отклонение σ	размах R	среднее	стандартное отклонение σ
Каолиновая	Дистиллированная вода	0,383	7,136	0,148	0,099	6,836	0,0372
	Раствор KCl	0,840	6,694	0,291	0,272	6,088	0,0898
Бентонитовая	Дистиллированная вода	0,058	8,245	0,018	0,101	8,201	0,0402
	Раствор KCl	0,129	7,877	0,037	0,181	7,778	0,0510

есть дефектность минерала каолинита уменьшается, а при давлениях 150–800 МПа, наоборот, M_k уменьшается, то есть дефектность возрастает.

Таким образом, 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 выше 150 МПа наблюдается увеличение дефектности кристаллита за счет смещения пакетов между собой.

Полученные данные не противоречат результатам исследований [41–45].

Закономерности изменения водородного показателя суспензий глин, обработанных высоким давлением

Изменение pH суспензии глин, обработанных давлением в дистиллированной воде. Экспериментальные данные по изменению водородного показателя суспензий каолиновой и бентонитовой глин, обработанных давлением в дистиллированной воде, показали, что при увеличении давления до 150 МПа (класс 1) в суспензии каолиновой глиной наблюдается уменьшение величины водородного показателя на 0,383 единицы при среднем значении pH = 7,14 и стандартном отклонении $\sigma = 0,148$ (табл. 3). С увеличением давления от 200 до 800 МПа (класс 2) pH практически не изменяется, среднее его значение уменьшается на 4 % и составляет 6,84 при $\sigma = 0,0372$.

Изменение pH в бентонитовой глине подчиняется иной закономерности. В классе 1 установить влияние давления на изменения pH достаточно сложно. Размах выборки:

$R = 0,058$, среднее pH = 8,25 и $\sigma = 0,018$. В классе 2 с увеличением давления наблюдается снижение численного показателя pH на 0,181 единицы, среднее значение уменьшается на 0,5 % и составляет pH = 8,20.

Изменение pH суспензий глин, обработанных давлением, в растворе KCl. Результаты экспериментальных исследований изменения водородного показателя суспензий, состоящих из частиц каолиновой и бентонитовой глин, обработанных давлением, в растворе KCl показали, что с увеличением давления pH уменьшается, при этом скорость снижения pH при давлениях до 150 МПа (класс 1) выше, чем при 150–800 МПа (класс 2). Сопоставление статистик между классами показало, что размах, среднее значение и стандартное отклонение pH в классе 2 меньше, чем в классе 1 (см. табл. 3).

Для бентонитовой глины выявлена иная закономерность: с увеличением давления до 150 МПа наблюдается снижение pH, а при $P = 150\text{--}800$ МПа, наоборот, значения водородного показателя увеличиваются.

В водном растворе кислотность суспензии каолиновой глины выше, чем в бентонитовой глине: при $P = 0\text{--}150$ МПа на pH = 1,1, а при $P = 150\text{--}800$ МПа – на 1,4. В растворе KCl наблюдается подобная же закономерность: кислотность суспензии каолиновой глины выше, чем в бентонитовой глине, при $P = 0\text{--}150$ МПа на pH = 0,98, а при $P = 150\text{--}800$ МПа – на 1,7.

Таким образом, при обработке глин давлением наблюдается разнонаправленное изменение pH, при этом давление в целом повышает кислотность суспензии. Кислотность суспензий глин в водном растворе ниже, чем в растворе KCl. На основании этого можно

Таблица 4

Расчетные значения коэффициентов парной корреляции

Глина	Вид дилуэнта	Показатель	Коэффициент корреляции r_p			
			Класс 1 ($P = 0-150$ МПа)		Класс 2 ($P = 150-800$ МПа)	
			Al^{3+}	pH	Al^{3+}	pH
Бентонитовая	Дистиллированная вода	P	0,23	0,41	-0,83	-0,90
		Al^{3+}	1	-0,37	1	0,84
	Раствор KCl	P	0,34	-0,80	-0,86	0,45
		Al^{3+}	1	-0,40	1	-0,27
Каолиновая	Дистиллированная вода	P	-0,86	-0,56	-0,85	-0,80
		Al^{3+}	1	0,79	1	0,49
	Раствор KCl	P	-0,86	-0,88	-0,86	-0,82
		Al^{3+}	1	0,86	1	0,64

сделать предположение, что при обработке глин давлением изменяется их химический состав, а ионы, «вышедшие» из кристаллической решетки минералов каолинита и монтмориллонита, а также ионы K^+ выполняют роль адсорбционных центров гидроксильных групп, тем самым повышая кислотность суспензий.

Формирование водородного показателя в дистиллированной воде. Определим роль ионов Al^{3+} в формировании pH глинистой суспензии в дистиллированной воде. Для этого используем корреляционный анализ, суть которого заключается в том, что если ионы Al^{3+} оказывают влияние на формирование pH среды, то между ними должны наблюдаться статистические связи, которые оцениваем через соотношение расчетного (r_p) и табличного (r_t) коэффициентов корреляции. При $r_p > r_t = 0,63$ считаем, что статистические связи между Al^{3+} и pH наблюдаются.

С увеличением «выноса» ионов Al^{3+} из октаэдрического листа в диффузный слой (понижением содержания ионов Al^{3+} в октаэдрическом листе) кислотность суспензии бентонитовой глины возрастает как в водном, так и в KCl-растворах.

Результаты корреляционного анализа показывают, что при давлениях до 0–150 МПа выявить влияние ионов Al^{3+} на формирование pH достаточно сложно, о чем свидетельствует незначимый коэффициент корреляции $r_p = -0,37 < r_t = 0,63$ (табл. 4). При давлении в пределах 150–800 МПа влияние ионов Al^{3+} на формирование pH достаточно высокое, о чем свидетельствует значимый коэффициент корреляции $r_p = 0,84 > r_t = 0,63$.

Таким образом, с увеличением содержания ионов Al^{3+} в диффузном слое

глинистой частицы кислотность суспензии возрастает.

С увеличением «выноса» ионов Al^{3+} из октаэдрического листа в диффузный слой (порový раствор) кислотность суспензии каолиновой глины возрастает как в водном, так и в KCl-растворах.

Результаты корреляционного анализа показывают, что при давлениях до 0–150 МПа влияние ионов Al^{3+} на формирование pH достаточно высокое, о чем свидетельствует значимый коэффициент корреляции $r_p = 0,79 > r_t = 0,63$ (см. табл. 4). При давлениях в пределах 150–800 МПа влияние ионов Al^{3+} на формирование pH менее выражено, хотя тенденция сохраняется: $r_p = 0,49 < r_t = 0,63$.

Таким образом, с увеличением содержания ионов Al^{3+} в диффузном слое глинистой частицы кислотность суспензии возрастает. Это свидетельствует, что ионы Al^{3+} , вступая в химическую реакцию с гидроксильными группами, связывают их (ОН), а ионы водорода формируют кислотную среду.

Формирование pH в растворе KCl. Результаты экспериментальных исследований показали, что pH суспензии бентонитовой глины, приготовленной на растворе KCl, на 0,3–0,4 единицы ниже (pH = 7,8–7,9), чем pH суспензии, приготовленной на водном растворе (pH = 8,2–8,3), во всем диапазоне изменения содержания ионов Al^{3+} . Это свидетельствует, что ионы ионы Al^{3+} оказывают незначительное влияние на формирование pH суспензии на растворе KCl, что подтверждается также отсутствием статистических связей между Al^{3+} и pH, об этом говорят незначимые коэффициенты корреляции между Al^{3+} и pH (см. табл. 4).

Наибольшее влияние на рН оказывают ионы K^+ , которые, вступая в химическую реакцию с гидроксильными группами, связывают их (ОН). Ионы водорода, оставшиеся в диффузном слое и в октаэдрическом листе минерала монтмориллонита, формируют кислотную среду суспензии.

В суспензии каолиновой глины, приготовленной на растворе KCl, наблюдается иная закономерность: с увеличением выноса ионов Al^{3+} до 24,2 %, что соответствует давлению 200 МПа, рН суспензии изменяется в узком диапазоне: $P = 5,95-6,1$. То есть на формирование рН наибольшее влияние оказывают ионы K^+ .

При уменьшении содержания ионов Al^{3+} с 25,5 до 24,2 % в октаэдрическом листе минерала каолинита влияние Al^{3+} на рН резко возрастает: так, кислотность суспензии возрастает с 7,1 до 6,1 соответственно. Об этом также свидетельствуют статистические связи между Al^{3+} и рН (см. табл. 4).

Таким образом, на формирование рН суспензии наибольшее влияние оказывают ионы K^+ , ионы Al^{3+} наиболее существенно влияют на рН при давлениях больше 150–200 МПа.

Закономерности формирования сорбционной активности каолина, по метиленовому голубому

Сорбционная активность глин во многом определяется структурой, удельной площадью и другими характеристиками сорбента [11]. Известно, что эти факторы оказывают влияние на сорбцию глин не индивидуально, а совместно. Поэтому проведено исследование по совместному влиянию удельной поверхности частиц ($S_{уд}$), области когерентного рассеивания (M_k), содержанию оксидов алюминия в каолине (C), водородного показателя суспензии глин (рН) на сорбцию каолина.

В методическом плане поставленная задача решалась следующим образом: первоначально рассчитывалось уравнение множественной регрессии, где в качестве зависимой переменной (y) выступал показатель сорбции A , а в качестве независимых переменных

выступали $S_{уд}$, M_k , C , рН. Уравнение в общем виде можно представить следующим образом:

$$A = b + k_1 \cdot S_{уд} + k_2 \cdot M_k + k_3 \cdot C + k_4 \cdot \text{рН},$$

где b – свободный член, $k_1 - k_4$ – коэффициенты.

Затем рассчитывались средние выборочные значения A , $S_{уд}$, M_k , C , рН, которые подставлялись в уравнения множественной регрессии, после чего рассчитывалась степень влияния этих показателей ($Z_{S_{уд}}$, Z_{M_k} , Z_C , $Z_{\text{рН}}$) на формирование сорбционной активности каолина по метиленовому голубому. Например, степень влияния площади удельной поверхности ($Z_{S_{уд}}$) частиц на формирование сорбции (A) определялась по зависимости:

$$Z_{S_{уд}} = k_1 \cdot S_{уд} / A - b.$$

Из вышеизложенного и результатов ранее проведенных исследований [18] видно, что давление 150 МПа является граничным, при котором состав, структура и свойства глин формируются по разным сценариям. Поэтому оценку степени влияния $Z_{S_{уд}}$, Z_{M_k} , Z_C , $Z_{\text{рН}}$ на формирование сорбции каолина проводили по каждому классу отдельно.

Для каолина, обработанного давлением 0–150 МПа (класс 1), рассчитано уравнение регрессии следующего вида:

$$A = -0,178 \cdot C + 16,909 \cdot \text{рН} - 0,161 \cdot M_k + 0,00037 \cdot S_{уд} - 8,575.$$

Используя полученное уравнение и выборочные средние $S_{уд} = 3706 \text{ мм}^2$, $M_k = 229,1 \text{ \AA}$, $C = 25,1 \%$, $\text{рН} = 7,18$ и $A = 72,8 \text{ мг/г}$, рассчитывалась степень влияния этих показателей на формирование сорбционной активности каолина по метиленовому голубому, которое составило по $Z_{\text{рН}} = 73 \%$, $Z_{M_k} = -24 \%$, $Z_C = -2 \%$, и $Z_{S_{уд}} = 1 \%$. Отсюда при обработке каолина давлением до 150 МПа его (каолина) сорбционная активность по метиленовому голубому в основном определяется рН раствора, слагающего диффузный слой частиц. С увеличением рН сорбция каолина возрастает. Противоположная закономерность установлена для показателя M_k : с увеличением толщины

бездефектного кристаллита сорбционная активность каолина уменьшается ($Z_{M_k} = -24\%$). Данный вывод не противоречит физике процесса сорбции, заключающегося в том, что с увеличением толщины бездефектного кристаллита общая дефектность структуры каолина уменьшается, отсюда энергетический потенциал на поверхности частиц снижается, что приводит к уменьшению сорбционной активности каолина.

Дефектность структуры на уровне пакета и площадь удельной поверхности практически не оказывают влияние на сорбционную активность каолина $Z_c = -2\%$, $Z_{S_{уд}} = 1\%$.

Для каолина, обработанного давлением 150–800 МПа (класс 2), рассчитано уравнение регрессии следующего вида:

$$A = 9,86 \cdot C + 1,324 \cdot pH + 0,29 \cdot M_k - 0,002 \cdot S_{уд} - 258,3.$$

Используя полученное уравнение и выборочные средние $S_{уд} = 2327 \text{ мм}^2$, $M_k = 203,4 \text{ \AA}$, $C = 24,2\%$, $pH = 6,8$ и $A = 44,4 \text{ мг/г}$, определялась степень влияния этих показателей на формирование сорбционной активности каолина по метиленовому голубому, которая составила по $Z_c = 74\%$, $Z_{M_k} = 19\%$, $Z_{pH} = 4\%$ и $Z_{S_{уд}} = 3\%$.

Отсюда при обработке каолина давлением до 150–800 МПа его (каолина) сорбционная активность по метиленовому голубому в основном определяется дефектностью структур на уровне пакета $Z_c = 74\%$ и кристаллита $Z_{M_k} = 19\%$. pH раствора, слагающего диффузный слой частиц, и площадь удельной поверхности практически не оказывают влияние на сорбционную активность каолина: $Z_{pH} = 4\%$ и $Z_{S_{уд}} = 3\%$.

Заключение

1. При обработке каолина стрессовым давлением в структурном пакете минерала каолинита 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. При обработке каолина давлением до 150 МПа в каолините, состоящем из 20–40 пакетов, наблюдается упорядочивание структуры. При давлениях >150 МПа отмечено увеличение дефектности каолинита за счет разрушения водородных связей между пакетами и, как следствие, скольжение и вращение структурных пакетов между собой.

3. Экспериментально установлено, что при давлениях обработки каолина 0–150 МПа наибольшее влияние на сорбционную активность каолина оказывают pH раствора диффузного слоя частиц $Z_{pH} = 73\%$ и степень дефектности кристаллита $Z_{M_k} = -24\%$. Площадь удельной поверхности частиц $Z_{S_{уд}} = 1\%$ и дефектность пакета минерала каолинита $Z_c = 2\%$ существенного влияния на сорбцию не оказывают. При давлениях обработки каолина 150–800 МПа наибольшее влияние на сорбционную активность каолина оказывают дефектность пакета минерала каолинита $Z_c = 74\%$ и кристаллита $Z_{M_k} = 19\%$. Площадь удельной поверхности частиц $Z_{S_{уд}} = 3\%$ и pH раствора диффузного слоя частиц $Z_{pH} = 4\%$ существенного влияния на сорбцию не оказывают.

Библиографический список

1. Вяхирев Н.П. Промежуточные формы в непрерывном ряду аморфное вещество – каолинит // Рентгенография минерального сырья. – М.: Недра, 1966. – Т. 5. – С. 128–131.
2. Гойло Э.А., Котов Н.В., Франк-Каменецкий В.А. Экспериментальное исследование влияния давления и температуры на кристаллические структуры каолинита, иллита и монтмориллонита // Физические методы исследования осадочных пород. – М.: Наука, 1966. – С. 123–129.
3. Франк-Каменецкий В.А., Котов Н.В., Гойло Э.А. Изменение структуры глинистых минералов в различных темодинамических условиях // Рентгенография минерального сырья. – М.: Недра, 1970. – № 7. – С. 166–174.
4. Влияние давления на формирование дефектности структурного пакета и минерала каолинит / В.В. Середин, Н.А. Медведева,

О.С. Ситева, Д.В. Иванов // Инженерная геология. – 2019. – Т. XIV, № 4. – С. 44–54.

5. Exploring the relationship between th(iv) adsorption and the structure alteration of phlogopite / H. Wu, P. Liu, W. Wu, Q. Fan, X. Zhao, P. Li, J. Liang, S. Qiang // Applied Clay Science. – 2018. – Vol. 152. – P. 295–302. DOI: 10.1016/j.clay.2017.11.026

6. Середин В.В., Андрианов А.В. К вопросу о методике определения прочностных характеристик грунтов // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 6. – С. 946.

7. Усов П.Г., Губер Э.А. Изменение механической прочности изделий из глины в связи со структурными изменениями глинистых минералов при обжиге // Известия Томского политехнического института. – 1971. – Т. 174. – С. 66–72.

8. Possibilities for calculating the stress state of rocks during their uniaxial tension and compression / V.V. Seredin, A.S. Khrulev, S.S. Andreiko, V.I. Galkin // AIP Conference Proceedings. – 2020. – Vol. 2216 (1). – P. 020011. DOI: 10.1063/5.0003676

9. Changes in adhesion force on kaolin under pressures / V. Seredin, M. Fyodorov, I. Lunegov, V. Galkin // AIP Conference Proceedings. – 2020. – Vol. 2216 (1). – P. 040004. DOI: 10.1063/5.0003673

10. Физико-химическая механика дисперсных минералов / С.П. Ничипоренко, Н.Н. Круглицкий, А.А. Панасевич, В.В. Хилько. – Киев: Наукова думка, 1974.

11. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. – Киев: Наукова думка, 1975.

12. The effect of micronization on kaolinities and their sorption behavior / G. Suraj, C.S.P. Iyer, S. Rugmini, M. Lalithambika // Applied Clay Science. – 1997. – Vol. 12. – P. 111–130. DOI: 10.1016/S0169-1317(96)00044-0

13. Каченов В.И., Середин В.В., Карманов С.В. К вопросу о влиянии нефтяных загрязнений на свойства грунтов // Геология и полезные ископаемые Западного Урала. – 2011. – № 11. – С. 164–165.

14. Сорбционные свойства брусита и глинистых смесей на его основе / В.А. Королев,

Е.Н. Самарин, В.А. Панфилов, И.В. Романова // Экология и промышленность России. – 2016. – Т. 20, № 1. – С. 18–24. DOI: 10.18412/1816-0395-2016-1-18-24

15. Changes in physical-chemical properties of clay under compression / V.V. Seredin, A.V. Rastegayev, E.G. Panova, N.A. Medvedeva // International Journal of Engineering and Applied Sciences. – 2017. – Т. 4, № 3. – С. 22.

16. Королев В.А., Нестеров В.С. Физико-химические закономерности изменения электрических зарядов частиц глинистых грунтов // Инженерная геология. – 2017. – № 4. – С. 50–60. DOI: 10.25296/1993-5056-2017-4-50-60

17. Fil V., Özmetin C., Korkmaz M. Characterization and electrokinetic properties of montmoril // Bulgarian Chemical Communications. – 2014. – Vol. 46, № 2. – P. 258–263.

18. Влияние давления на площадь активной поверхности частиц глинистых грунтов / В.В. Середин, А.В. Растегаев, Н.А. Медведева, Т.Ю. Паршина // Инженерная геология. – 2017. – № 3. – С. 18–27.

19. Пушкарева Г.И. Влияние температурной обработки брусита на его сорбционные свойства // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2000. – № 6. – С. 90–93.

20. Кара-Сал Б.К., Сапелкина Т.В. Повышение адсорбционных свойств глинистых пород Тувы в зависимости от методов активации // Актуальные проблемы современной науки. – 2012. – № 5. – С. 158–162.

21. Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ // Успехи химии. – 2006. – Т. 75, № 3. – С. 203–216. DOI: 10.1070/RC2006v075n03ABEN001205

22. Медведева Н.А., Ситева О.С., Середин В.В. Сорбционная способность глин, подверженных сжатию // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Геология. Нефтегазовое и горное дело. – 2018. – Т. 18, № 2. – С. 118–128. DOI: 10.15593/2224-9923/2018.4.2

23. Закономерности изменения содержания связанной воды в каолиновой глине при ее сжатии высокими давлениями / В.В. Середин, Н.А. Медведева, А.В. Анюхина, А.В. Андрианов // Вестник Пермского университета. –

2018. – Т. 17, № 4. – С. 359–369.
DOI: 10.17072/psu.geol.17.4.359

24. Galan E., Aparicio P., Gonzalez Â. The effect of pressure on order/disorder in kaolinite under wet and dry conditions // *Clays and Clay Minerals*. – 2006. – Vol. 54, № 2. – P. 230–239.
DOI: 10.1346/CCMN.2006.0540208

25. Сорбционные свойства УФ-активированных глин Ангольских месторождений / Ж.А. Сапронова, В.С. Лесовик, М.Ж. Гомес, К.И. Шайхиева // *Вестник Казанского национального исследовательского технического университета*. – 2015. – Т. 18, № 1. – С. 91–93.

26. Sruthi P.L., Reddy P.H.P. Swelling and mineralogical characteristics of alkali-transformed kaolinitic clays // *Applied Clay Science*. – 2019. – Vol. 183. – P. 353–362.
DOI: 10.1016/j.clay.2019.105353

27. Мосталыгина Л.В., Чернова Е.А., Бухтояров О.И. Кислотная активация бентонитовой глины // *Вестник ЮУрГУ*. – 2012. – № 24. – С. 57–61.

28. Коссовская А.Г., Шутов В.Д., Дриц В.А. Глинистые минералы – индикаторы глубинного изменения терригенных пород // *Геохимия, минералогия и петрография осадочных образований*. – М: Изд-во АН СССР, 1963. – С. 68–73.

29. Range K.J., Range A., Weiss A. Fire-clay type kaolinite or fire-clay mineral Experimental classification of kaolinite-halloysite minerals // *Proceedings of the International Clay Conference in Tokyo*. – Tokyo, 1969. – P. 3–13.

30. La Iglesia A. Pressure induced disorder in kaolinite // *Clay Minerals*. – 1993. – № 28. – P. 311–319. DOI: 10.1180/claymin.1993.028.2.11

31. Дятлова Е.М., Бобкова Н.М., Сергиевич О.А. ИК-спектроскопическое исследование каолинового сырья белорусских месторождений // *Проблемы недропользования*. – 2019. – № 2. – С. 143–149. DOI: 10.25635/2313-1586.2019.02.143

32. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры минералов. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1976.

33. Changes of energy potential on clay particle surfaces at high pressures / V.V. Seregin, T.Y. Parshina, A.V. Rastegaev, V.I. Galkin, G.A. Isaeva // *Applied Clay Science*. – 2018. – Vol. 155. – P. 8–14. DOI: 10.1016/j.clay.2017.12.042

34. Котельников Д.Д., Конюхов А.И. Глинистые минералы осадочных пород. – М.: Недра, 1986.

35. Chukanov N.V. Infrared spectra of mineral species. – Springer, 2014.
DOI: 10.1007/978-94-007-7128-4

36. Пластинина М.А., Куковский Е.Г. Степень совершенства каолинитов по данным рентгенографии и ИК-спектроскопии // *Минералогический журнал*. – 1979. – Т. 1, № 2. – С. 67–72.

37. Depth-dependent transformation of kaolinite to dickite in sandstones of the Norwegian continental shelf / S.N. Ehrenberg, P. Aagaard, M.J. Wilson, A.R. Fraser, D.M.L. Duthie // *Clay Minerals*. – 1993. – № 28. – P. 325–352.
DOI: 10.1180/claymin.1993.028.3.01

38. Франк-Каменецкий В.А. Рентгенография основных типов породобразующих минералов (слоистые и каркасные силикаты). – Л.: Недра, 1983.

39. Шлыков В.Г. Рентгеновский анализ минерального состава дисперсных грунтов. – М.: ГЕОС, 2006.

40. Infrared and Raman Spectroscopies of Clay Minerals / W.P. Gates, J.T. Kloprogge, J. Madejova, F. Bergaya, W.P. Gates, S. Petit // Elsevier. – 2017. – Vol. 8. – P. 620.

41. Characterization and differentiation of kaolinites from selected czech deposits using infrared spectroscopy and differential thermal analysis / L. Vaculíková, E. Plevová, S. Vallová, I. Koutník // *Acta Geodynamica et Geomaterialia*. – 2011. – Vol. 8, № 1 (161). – P. 59–67.

42. Defects in structure as the sources of the surface charges of kaolinite / Xiaoyan Zhu, Zhichao Zhu, Xinrong Lei, Chunjie Yan // *Applied Clay Science*. – 2016. – Vol. 124–125. – P. 127–136. DOI: 10.1016/j.clay.2016.01.033

43. Каченов В.И., Середин В.В., Карманов С.В. К вопросу о влиянии нефтяных загрязнений на свойства грунтов // *Геология и полезные ископаемые Западного Урала*. – 2011. – № 11. – С. 164–165.

44. Красильников П.А. Использование геоинформационных систем для решения прогнозных инженерно-геологических задач при разработке месторождений полезных ископаемых // *Вестник Пермского университета*.

Геология. – 2020. – Т. 19, № 1. – С. 65–72.
DOI: 10.17072/psu.geol.19.1.65

45. Оценка точности определения прогнозных запасов нефти в пределах Соликамской впадины / А.В. Растегаев, В.И. Галкин, В.Л. Козлова, И.В. Воеводкин, И.А. Ванцева // Нефтепромысловое дело. – 2010. – № 7. – С. 8–12.

References

1. Viakhirev N.P. Promezhutochnye formy v nepreryvnom riadu amorfnoe veshchestvo - kaolinit [Intermediate forms in a continuous row amorphous substance – kaolinite]. *Rentgenografiia mineral'nogo syr'ia*. Moscow: Nedra, 1966, vol. 5, pp. 128-131.

2. Goilo E.A., Kotov N.V., Frank-Kamenetskii V.A. Eksperimental'noe issledovanie vliianiia davleniia i temperatury na kristallicheskie struktury kaolinita, illita i montmorillonita [Experimental study of the effect of pressure and temperature on the crystal structures of kaolinite, illite and montmorillonite]. *Fizicheskie metody issledovaniia osadochnykh porod*. Moscow: Nauka, 1966, pp. 123-129.

3. Frank-Kamenetskii V.A., Kotov N.V., Goilo E.A. Izmenenie struktury glinistykh mineralov v razlichnykh temodinamicheskikh usloviakh [Changes in the structure of clay minerals under different thermodynamic conditions]. *Rentgenografiia mineral'nogo syr'ia*. Moscow: Nedra, 1970, no. 7, pp. 166-174.

4. Seredin V.V., Medvedeva N.A., Siteva O.S., Ivanov D.V. Vliianie davleniia na formirovanie defektnosti strukturnogo paketa i minerala kaolinit [Effect of pressure on the formation of defectiveness of the structural package and mineral kaolinite]. *Inzhenernaia geologiya*, 2019, vol. XIV, no. 4, pp. 44-54.

5. Wu H., Liu P., Wu W., Fan Q., Zhao X., Li P., Liang J., Qiang S. Exploring the relationship between th(iv) adsorption and the structure alteration of phlogopite. *Applied Clay Science*, 2018, vol. 152, pp. 295-302. DOI: 10.1016/j.clay.2017.11.026

6. Seredin V.V., Andrianov A.V. K voprosu o metodike opredeleniia prochnostnykh kharakteristik gruntov [On the question of the method for determining the strength

characteristics of soils]. *Sovremennye problemy nauki i obrazovaniia*, 2013, no. 6, 946 p.

7. Usov P.G., Guber E.A. Izmenenie mekhanicheskoi prochnosti izdelii iz gliny v sviazi so strukturnymi izmeneniami glinistykh mineralov pri obzhige [Changes in the mechanical strength of clay products due to structural changes in clay minerals during firing]. *Izvestiia Tomskogo politekhnicheskogo instituta*, 1971, vol. 174, pp. 66-72.

8. Seredin V.V., Khrulev A.S., Andreiko S.S., Galkin V.I. Possibilities for calculating the stress state of rocks during their uniaxial tension and compression. *AIP Conference Proceedings*, 2020, vol. 2216 (1), p. 020011. DOI: 10.1063/5.0003676

9. Seredin V., Fyodorov M., Lunegov I., Galkin V. Changes in adhesion force on kaolin under pressures. *AIP Conference Proceedings*, 2020, vol. 2216 (1), p. 040004. DOI: 10.1063/5.0003673

10. Nichiporenko S.P., Kruglitskii N.N., Panasevich A.A., Khil'ko V.V. Fiziko-khimicheskaia mekhanika dispersnykh mineralov [Physicochemical mechanics of dispersed minerals]. Kiev: Naukova dumka, 1974.

11. Tarasevich Iu.I., Ovcharenko F.D. Adsorbtsiia na glinistykh mineralakh [Adsorption on clay minerals]. Kiev: Naukova dumka, 1975.

12. Suraj G., Iyer C.S.P., Rugmini S., Lalithambika M. The effect of micronization on kaolinites and their sorption behavior. *Applied Clay Science*, 1997, vol. 12, pp. 111-130. DOI: 10.1016/S0169-1317(96)00044-0

13. Kachenov V.I., Seredin V.V., Karmanov S.V. K voprosu o vliianii neftianykh zagriaznenii na svoistva gruntov [On the question of the influence of oil pollution on the properties of soils]. *Geologiya i poleznye iskopaemye Zapadnogo Urala*, 2011, no. 11, pp. 164-165.

14. Korolev V.A., Samarin E.N., Panfilov V.A., Romanova I.V. Sorbtsionnye svoistva brusita i glinistykh smesei na ego osnove [Sorption Properties of Brucite and Brucite-Based Clay Mixtures]. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*, 2016, vol. 20, no. 1, pp. 18-24. DOI: 10.18412/1816-0395-2016-1-18-24

15. Seredin V.V., Rastegayev A.V., Panova E.G., Medvedeva N.A. Changes in physical-chemical properties of clay under compression. *International Journal of Engineering and Applied Sciences*, 2017, vol. 4, no. 3, 22 p.

16. Korolev V.A., Nesterov V.S. Fiziko-khimicheskie zakonomernosti izmeneniia elektricheskikh zariadov chastits glinistykh gruntov [Physico-chemical regularities of changes of the clay soil particles electrical charge]. *Inzhenernaia geologiya*, 2017, no. 4, pp. 50-60. DOI: 10.25296/1993-5056-2017-4-50-60
17. Fil B., Özmetin C., Korkmaz M. Characterization and electrokinetic properties of montmorillonite. *Bulgarian Chemical Communications*, 2014, vol. 46, no. 2, pp. 258-263.
18. Seredin V.V., Rastegaev A.V., Medvedeva N.A., Parshina T.Iu. Vliianie davleniia na ploshchad' aktivnoi poverkhnosti chastits glinistykh gruntov [Influence of pressure on the active surface area of clay soil particles]. *Inzhenernaia geologiya*, 2017, no. 3, pp. 18-27.
19. Pushkareva G.I. Vliianie temperaturnoi obrabotki brusita na ego sorbtionnye svoistva [Influence of temperature treatment of brucite on its sorption properties]. *Fiziko-tekhnicheskie problemy razrabotki poleznykh iskopaemykh*, 2000, no. 6, pp. 90-93.
20. Kara-Sal B.K., Sapelkina T.V. Povyshenie adsorbtsionnykh svoistv glinistykh porod Tuvy v zavisimosti ot metodov aktivatsii [Increasing the adsorption properties of clay rocks of Tuva, depending on the activation methods]. *Aktual'nye problemy sovremennoi nauki*, 2012, no. 5, pp. 158-162.
21. Boldyrev V.V. Mekhanokhimiia i mekhanicheskaia aktivatsiia tverdykh veshchestv [Mechanochemistry and mechanical activation of solids]. *Uspekhi khimii*, 2006, vol. 75, no. 3, pp. 203-216. DOI: 10.1070/RC2006v075n03ABEH001205
22. Medvedeva N.A., Siteva O.S., Seredin V.V. Sorbtionnaia sposobnost' glin, podverzhennykh szhatiiu [Sorption ability of clays exposed to compression]. *Vestnik Permskogo natsional'nogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Geologiya. Neftegazovoe i gornoe delo*, 2018, vol. 18, no. 2, pp. 118-128. DOI: 10.15593/2224-9923/2018.4.2
23. Seredin V.V., Medvedeva N.A., Aniukhina A.V., Andrianov A.V. Zakonomernosti izmeneniia sodержaniia svyazanoi vody v kaolinovoi gline pri ee szhatii vysokimi davleniiami [Regularities of the bound water content variation in kaolin clay under high pressure]. *Vestnik Permskogo universiteta*, 2018, vol. 17, no. 4, pp. 359-369. DOI: 10.17072/psu.geol.17.4.359
24. Galan E., Aparicio P., Gonzalez Â. The effect of pressure on order/disorder in kaolinite under wet and dry conditions. *Clays and Clay Minerals*, 2006, vol. 54, no. 2, pp. 230-239. DOI: 10.1346/CCMN.2006.0540208
25. Saprionova Zh.A., Lesovik V.S., Gomes M.Zh., Shaikhieva K.I. Sorbtionnye svoistva UF-aktivirovannykh glin Angol'skikh mestorozhdenii [Sorption properties of UV-activated clays of Angola deposits]. *Vestnik Kazanskogo natsional'nogo issledovatel'skogo tekhnicheskogo universiteta*, 2015, vol. 18, no. 1, pp. 91-93.
26. Sruthi P.L., Reddy P.H.P. Swelling and mineralogical characteristics of alkali-transformed kaolinitic clays. *Applied Clay Science*, 2019, vol. 183, pp. 353-362. DOI: 10.1016/j.clay.2019.105353
27. Mostalygina L.V., Chernova E.A., Bukhtoiarov O.I. Kislotnaia aktivatsiia bentonitovoi gliny [Acid activation of bentonite clay]. *Vestnik Iuzhno-Ural'skogo gosudarstvennogo universiteta*, 2012, no. 24, pp. 57-61.
28. Kossovskaja A.G., Shutov V.D., Drits V.A. Glinistye mineraly – indikatory glubinnogo izmeneniia terrigenykh porod [Clay minerals – indicators of deep changes in terrigenous rocks]. *Geokhimiia, mineralogiia i petrografiia osadochnykh obrazovanii*. Moscow: Akademiia nauk SSSR, 1963, pp. 68-73.
29. Range K.J., Range A., Weiss A. Fire-clay type kaolinite or fire-clay mineral Experimental classification of kaolinite-halloysite minerals. *Proceedings of the International Clay Conference in Tokyo*, 1969, pp. 3-13.
30. La Iglesia A. Pressure induced disorder in kaolinite. *Clay Minerals*, 1993, no. 28, pp. 311-319. DOI: 10.1180/claymin.1993.028.2.11
31. Diatlova E.M., Bobkova N.M., Sergievich O.A. IK-spektroskopicheskoe issledovanie kaolinovogo syr'ia belorusskikh mestorozhdenii [Infrared study of kaolin raw materials of Belarusian deposits]. *Problemy nedropol'zovaniia*, 2019, no. 2, pp. 143-149. DOI: 10.25635/2313-1586.2019.02.143
32. Pliusnina I.I. Infrakrasnye spektry mineralov [Infrared spectra of minerals]. Moscow: Moskovskii universitet, 1976.
33. Seredin V.V., Parshina T.Y., Rastegaev A.V., Galkin V.I., Isaeva G.A. Changes of energy potential on clay particle surfaces at high pressures. *Applied Clay Science*, 2018, vol. 155, pp. 8-14. DOI: 10.1016/j.clay.2017.12.042

34. Kotel'nikov D.D., Koniukhov A.I. Glinistye mineraly osadochnykh porod [Clay minerals of sedimentary rocks]. Moscow: Nedra, 1986.
35. Chukanov N.V. Infrared spectra of mineral species. Springer, 2014. 1726 p. DOI: 10.1007/978-94-007-7128-4
36. Plastinina M.A., Kukovskii E.G. Stepenn' sovershenstva kaolinitov po dannym rentgenografii i IK-spektroskopii [The degree of perfection of kaolinite according to X-ray and IR spectroscopy data]. *Mineralogicheskii zhurnal*, 1979, vol. 1, no. 2, pp. 67-72.
37. Ehrenberg S.N., Aagaard P., Wilson M.J., Fraser A.R., Duthie D.M.L. Depth-dependent transformation of kaolinite to dickite in sandstones of the Norwegian continental shelf. *Clay Minerals*, 1993, no. 28, pp. 325-352. DOI: 10.1180/claymin.1993.028.3.01
38. Frank-Kamenetskii V.A. Rentgenografiia osnovnykh tipov porodoobra-zuiushchikh mineralov (sloistye i karkasnye silikaty) [Radiography of the main types of rock-forming minerals (layered and frame silicates)]. Leningrad: Nedra, 1983.
39. Shlykov V.G. Rentgenovskii analiz mineral'nogo sostava dispersnykh gruntov [X-ray analysis of the mineral composition of dispersed soils]. Moscow: GEOS, 2006.
40. Gates W.P., Kloprogge J.T., Madejova J., Bergaya F., Gates W.P., Petit S. Infrared and Raman Spectroscopies of Clay Minerals. *Elsevier*, 2017, vol. 8, 620 p.
41. Vaculíková L., Plevová E., Vallová S., Koutník I. Characterization and differentiation of kaolinites from selected czech deposits using infrared spectroscopy and differential thermal analysis. *Acta Geodynamica et Geomaterialia*, 2011, vol. 8, no. 1 (161), pp. 59-67.
42. Xiaoyan Zhu, Zhichao Zhu, Xinrong Lei, Chunjie Yan. Defects in structure as the sources of the surface charges of kaolinite. *Applied Clay Science*, 2016, vol. 124-125, pp. 127-136. DOI: 10.1016/j.clay.2016.01.033
43. Kachenov V.I., Seredin V.V., Karmanov S.V. K voprosu o vliianii neftianykh zagriaznenii na svoistva gruntov [To the question of the oil pollution influence on soils properties]. *Geologiya i poleznye iskopaemye Zapadnogo Urala*, 2011, no. 11, pp. 164-165.
44. Krasil'nikov P.A. Ispol'zovanie geoinformatsionnykh sistem dlia resheniia prognoznykh inzhenerno-geologicheskikh zadach pri razrabotke mestorozhdenii poleznykh iskopaemykh [Geoinformation technology of engineering-geological forecasting in the development of mineral deposits]. *Vestnik Permskogo universiteta. Geologiya*, 2020, vol. 19, no. 1, pp. 65-72. DOI: 10.17072/psu.geol.19.1.65
45. Rastegaev A.V., Galkin V.I., Kozlova V.L., Voevodkin I.V., Vantseva I.A. Otsenka tochnosti opredeleniia prognoznykh zapasov nefti v predelakh Solikamskoi vpadiny [Evaluation of expected oil reserves accuracy within Solikamsk basin]. *Neftepromyslovoe delo*, 2010, no. 7, pp. 8-12.

Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:

Изменение физико-химических свойств глин, подверженных давлению / В.В. Середин, О.С. Ситева, К.А. Алванян, А.В. Андрианов // Недропользование. – 2020. – Т.20, №4. – С.304–316. DOI: 10.15593/2712-8008/2020.4.1

Please cite this article in English as:

Seredin V.V., Siteva O.S., Alvanyan K.A., Andrianov A.V. Change in the Physico-Chemical Properties of Clays Subjected to Pressure. *Perm Journal of Petroleum and Mining Engineering*, 2020, vol.20, no.4, pp.304-316. DOI: 10.15593/2712-8008/2020.4.1