

УДК 552.525

## ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ НА ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПАКЕТА, МИНЕРАЛА, КОЛЛОИДА И АГРЕГАТА БЕНТОНитОВОЙ ГЛИНЫ

Середин Валерий Викторович<sup>1</sup>,  
seredin@nedra.perm.ru

Ядзинская Марина Радиковна<sup>1</sup>,  
marinayadzinskaya@mail.ru

Маковецкий Олег Александрович<sup>1</sup>,  
omakovetskiy@gmail.com

<sup>1</sup> Пермский государственный национальный исследовательский университет,  
Россия, 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.

**Актуальность.** Интерес к получению необходимых «заданных» адсорбционных свойств глин с помощью обжатия их давлением неуклонно растет. Это связано с тем, что такой способ формирования свойств очень востребован в хозяйственной деятельности человека.

**Цель:** исследовать результат влияния высокой нагрузки на модифицирование дефектности структурных составляющих глины – пакета, минерала, коллоида и агрегата.

**Объектом** исследования является бентонитовая глина, которая на 88 % состоит из минерала монтмориллонита.

**Методы.** Дефектность в пакете минерала монтмориллонита изучалась рентгенофлуоресцентным анализом и инфракрасной спектроскопией, за критерий оценки взята высота пика. Дефектность минерала монтмориллонита изучалась дифрактометрическим методом, коллоида – электрокинетическим методом (дзета-потенциалом), агрегата – атомно-силовой микроскопией. Для оценки дефектности агрегата принята сила адгезии на его поверхности.

**Результаты.** В пакете минерала монтмориллонита при воздействии давления менее 150 МПа в первую очередь образуются дефекты за счет разрушения связей Si-O-Al и Fe-OH. Связь Si-O более сильная, т. к. высота пика связи Si-O имеет тенденцию уменьшения при нагрузках до 800 МПа и более. Если придать нагрузку менее 150 МПа на такую структурную составляющую глины, как минерал, наблюдается увеличение его дефектности, о чем свидетельствует уменьшение толщины ( $M_k$ ) бездефектного кристаллита. С дальнейшим увеличением давления процесс образования дефектов затухает. В коллоиде с приложением нагрузки менее 300 МПа дефектность возрастает, о чем свидетельствует возрастание дзета-потенциала ( $\zeta$ ), при увеличении нагрузки более 300 МПа изменение приращения  $\zeta$  не фиксируется. Выявить какую-либо закономерность изменения силы адгезии при увеличении нагрузки на агрегат бентонитовой глины не удалось, так как диапазон изменения силы адгезии при каждой нагрузке изменяется в широких пределах для разных образцов бентонитовой глины.

### Ключевые слова:

монтмориллонит, бентонитовая глина, давление, химический состав, ионные связи, дефекты структурного пакета, минерала, коллоида, агрегата.

### Введение

Интерес к получению необходимых «заданных» адсорбционных свойств глин с помощью обжатия их давлением неуклонно растет. Это связано с тем, что такой способ формирования свойств очень востребован в хозяйственной деятельности человека, начиная от химической и пищевой промышленности и заканчивая медициной, например, для получения эффективных сорбентов.

Исследованиями относительно эффекта действия давления на поведение глинистых частиц занимались многие ученые.

Emilio Galán и др. [1] подвергали каолинит всестороннему (изостатическому) и одноосному давлению под нагрузкой до 1294 МПа, наблюдали за влиянием давления на каолинит с помощью дифрактометрического анализа. Выяснилось, что высокое давление оказывает меньшее влияние на дефектность каолинита. Изостатическое давление оказывает большее влияние на образование дефектов, чем одноосное давление. Также эффект высокого давления достигался при неоднократном приложении низких давлений

(например, результат приложения давления 833 МПа был сравним с применением давления 313 МПа пять раз).

Исследования M.D. Welch и др. [2] показали полиморфные превращения каолинита при воздействии давления 9,5 ГПа, которые фиксируются методом инфракрасной спектроскопией.

Zhi-Jie Fang, Xiao-Shuai Zhai и др. провели первые принципиальные исследования электронной структуры монтмориллонита [3] и каолинита [4]. Выяснилось, что при воздействии высоких давлений в каолинитах связь Si-O более прочная и стабильная, чем связь Al-O. Также давление существенно влияет на внутреннюю гидроксильную связь H-O каолинита. При воздействии давлений на монтмориллонит связь Si-O также сильнее, чем связь Al-O, а связь гидроксильной группы H-O почти не зависит от давления.

Более ранние исследования Г.А. Коссовской и др. [5] и Ehrenberg S.N. и др. [6] были направлены в основном на глубинные изменения каолинита под давлением, в частности превращение его в калиевые полевые шпаты или диккит путем постепенных структурных трансформаций.

Все вышеперечисленные исследования связаны с изучением глинистых частиц, основной составляющей которых является такой минерал, как каолинит. Изучением каолинита занимались исследователи [7–14]. Дилемма влияния давления на изменение дефектности структурных элементов монтмориллонита изучена не так хорошо. Изучением бентонитовой глины, основным минералом которой является монтмориллонит, занимались В.В. Середин [15], К.А. Алванян [16–19], Н.В. Никитина [20], Т.Ю. Хлуденева [21], Э.А. Гойло [22].

В цели данной исследовательской работы входит: исследовать результат влияния высокой нагрузки на модифицирование дефектности структурных составляющих глины – пакета, минерала, коллоида и агрегата, а также выяснить, на сколько результаты изучения поведения частиц монтмориллонита под давлением отличаются от итогов исследования каолинита. Для этого материалы данных исследований были со-

поставлены с опубликованными данными других авторов.

### Методика

В методическом плане исследования монтмориллонита выполнялись следующим образом: первоначально природная бентонитовая глина обогащалась, затем испытывалась давлением до 800 МПа. Дефектность пакета минерала изучалась с помощью инфракрасной спектроскопии (по которой оценивалась связь между ионами); дефектность минерала оценивалась дифрактометрическим анализом; дефектность коллоида – электрокинетическим методом (с помощью которого определялся дзета-потенциал); и, наконец, дефектность агрегата изучалась с помощью атомно-силовой микроскопии (с помощью которой определялась сила адгезии).

Объектом исследования является бентонитовая глина (Зырянское месторождение Курганской области). Гранулометрический и минеральный составы глины приведены на рис. 1.

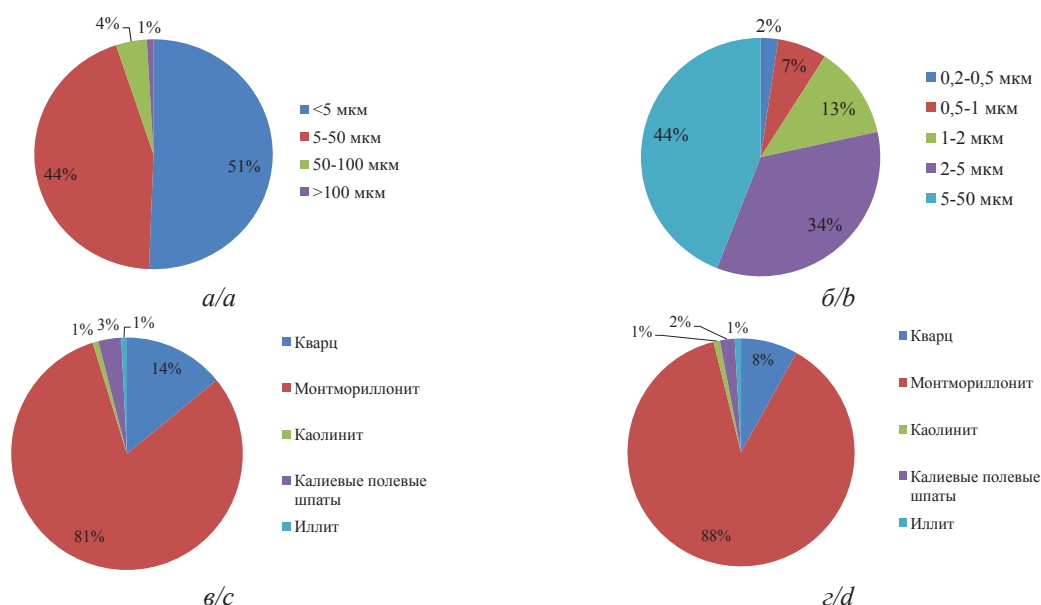


Рис. 1. Гранулометрический и минеральный составы бентонитовой глины: а, в) природной; б, г) обогащенной  
Fig. 1. Granulometric and mineral compositions of bentonite clay: a, c) natural; b, d) enriched

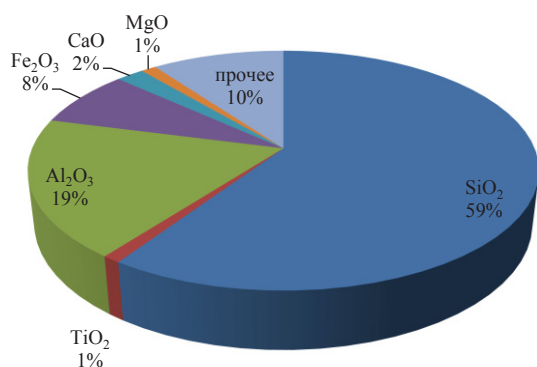


Рис. 2. Массовая доля оксидов, входящих в химический состав бентонитовой глины, %  
Fig. 2. Mass fraction of oxides included in the chemical composition of bentonite clay, %

Результаты определения химического состава образцов обогащенной бентонитовой глины представлены на рис. 2.

### Результаты и обсуждение

Изменение химического состава бентонитовой глины под воздействием давления

Основными химическими составляющими обогащенной бентонитовой глины являются  $\text{SiO}_2$  – 59 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 19 %, и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 8 %, содержание остальных оксидов имеет подчиненное значение (рис. 2).

В результате экспериментальных исследований выяснилось, что при обжиге бентонитовой глины давлением происходит изменение химического состава, а именно – уменьшение содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Изменение содержания других оксидов

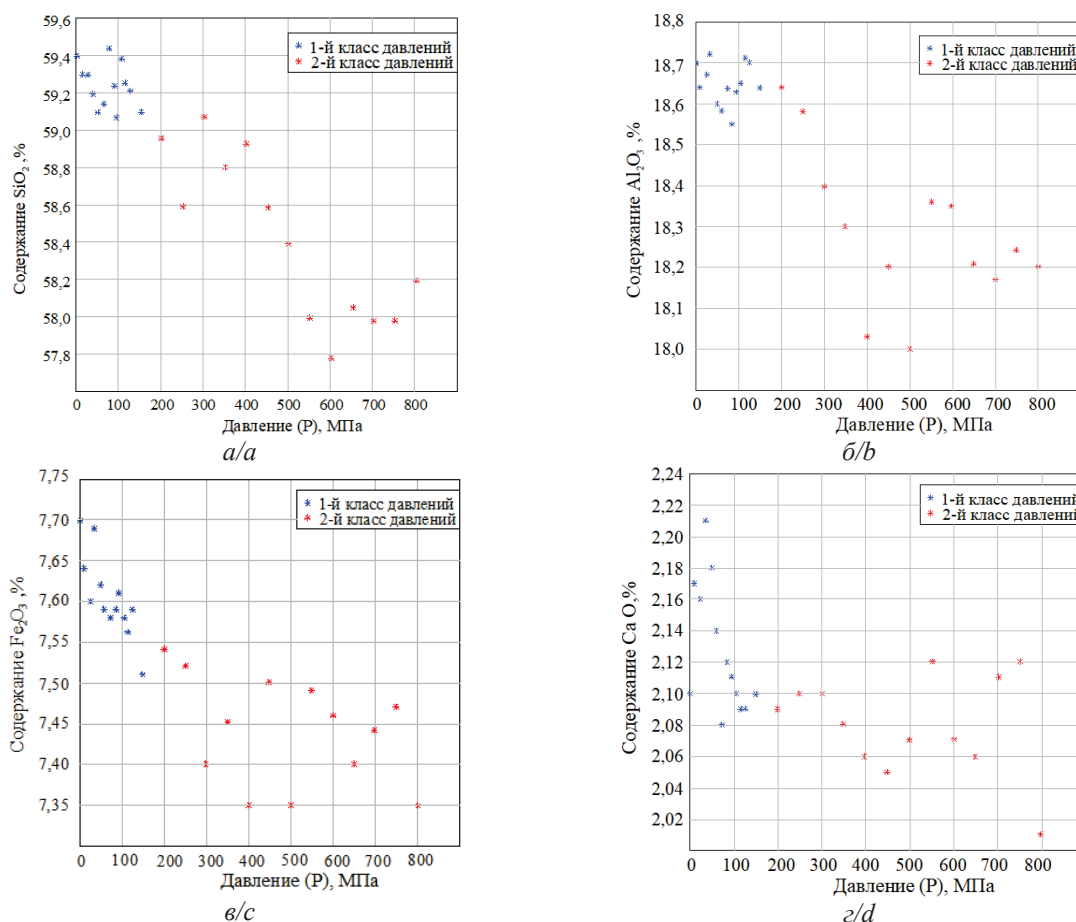
не имеет общей тенденции, выявить какую-либо закономерность не удалось.

По графикам (рис. 3) прослеживается общая направленность уменьшения содержания оксидов алюминия и кремния, что, вероятно, связано с удалением атомов алюминия из октаэдрических, а кремния из тетраэдрических листов минерала монтмориллонита.

По результатам анализа графиков изменения содержания оксидов в зависимости от приложенного давления выделилось два диапазона давлений, в которых имеются принципиальные отличия поведения минерала под давлением – это 1-й класс давлений в диапазоне от 0 до 150 МПа и 2-й класс давлений от

150 до 800 МПа. Так, при нагрузке менее 150 МПа изменение содержания оксидов алюминия и кремния незначительны, но закономерность уменьшения содержания  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  от нагрузки очевидна. Это можно объяснить тем, что при таких давлениях (менее 150 МПа) происходит деформация пакета минерала, обусловленная процессами смещения ионов алюминия и кремния за счет увеличения длины ионных связей.

Во 2-м классе давлений (150–800 МПа) прослеживается значительное снижение содержания оксидов алюминия и кремния. Можно предположить, что это обусловлено разрывом ионных связей и выносом их из пакета.



**Рис. 3.** Графики зависимости изменения химического состава бентонитовой глины от давления: а) изменение содержания  $SiO_2$  от давления; б) изменение содержания  $Al_2O_3$  от давления; в) изменение содержания  $Fe_2O_3$  от давления; г) изменение содержания  $CaO$  от давления

**Fig. 3.** Graphs of the dependence of the change in the chemical composition of bentonite clay on pressure: а) change in the content of  $SiO_2$  on pressure; б) change in the content of  $Al_2O_3$  on pressure; в) change in  $Fe_2O_3$  content on pressure; д) change in  $CaO$  content on pressure

Данные результаты исследований, проводимых с монтмориллонитом, согласуются с данными, опубликованными Zhi-Jie Fang и др. [3, 4], которые выяснили, что при воздействии на каолин давления 66 ГПа изменяется структура пакета минерала каолинита.

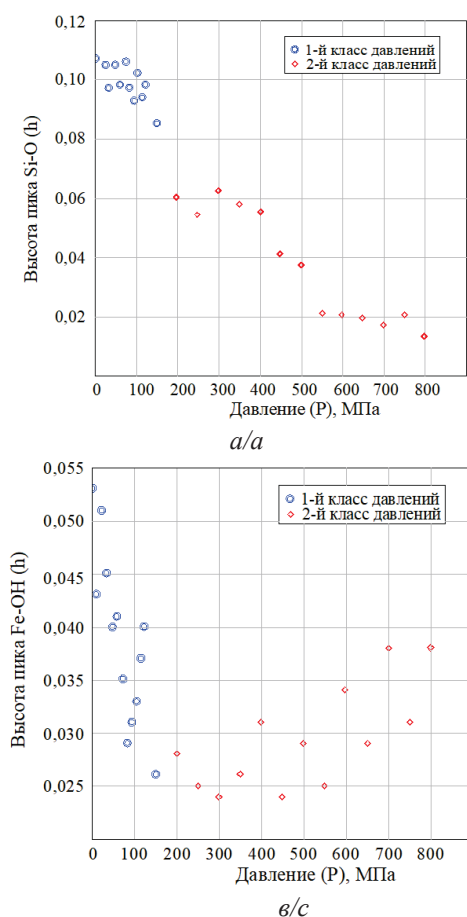
Анализ графиков изменения содержания оксида железа и оксида кальция от давления показывает хорошую закономерность – по мере увеличения давления от 0 до 150 МПа (из класса 1) содержание  $Fe_2O_3$  и

$CaO$  в глине уменьшается. По мере дальнейшего обжатия глины давлением из класса 2 (от 150 до 800 МПа) процесс высвобождения оксида железа и оксида кальция из кристаллической решетки замедляется и к концу эксперимента прекращается.

С помощью корреляционного анализа было установлено, что в случае обжатия бентонитовой глины давлением класса 1 (до 150 МПа) прослеживается связь снижения содержания в глине оксида железа и

оксида кальция. Коэффициент корреляции связи изменения содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{CaO}$  от давления из класса 1 составляет  $-0,82$  и  $-0,61$  соответственно. Коэффициенты корреляции значимы с уровнем доверительной вероятности  $\alpha=0,95$ . При дальнейшем сдавливании глины давлением более  $150$  МПа подобная связь не установлена.

Совсем иначе дела обстоят с оксидом кремния и оксидом алюминия, так, в классе давлений 1 выявить корреляционную связь между содержанием в бентонитовой глине  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и увеличением давления до  $150$  МПа не удалось (коэффициенты корреляции составили  $-0,33$  и  $-0,06$  соответственно). Но при обжатии глины давлением из класса 2 выявлена четкая закономерность уменьшения содержания  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в кристаллической решетке по мере увеличения давления. Коэффициенты корреляции составили  $-0,83$  и  $-0,54$  соответственно.



По графикам прослеживается закономерность уменьшения прочности связи между ионами с увеличением давления. Если высота пика связи Si-O имеет тенденцию уменьшения на всем диапазоне давлений (до  $800$  МПа), то для связей Si-O-Al и Fe-OH закономерность не такая однозначная. Так, в диапазоне давлений класса 1 (до  $150$  МПа) прослеживается уменьшение прочности ионной связи Si-O-Al и Fe-OH. В диапазоне давлений класса 2 ( $150$ – $800$  МПа) прочность связи Si-O-Al практически не меняется с увеличением нагрузки. По выводам исследований [16] при

С физической точки зрения, процесс выноса ионов из минерала должен приводить к увеличению длины ионных связей и, как следствие, к снижению их прочности. Для оценки прочности ионных связей использовался метод инфракрасной спектроскопии, который дает опосредованную оценку дефектности пакета минерала.

Воздействие давления на изменение дефектности пакета по данным инфракрасной спектроскопии

Исследованию подлежали деформационные и волновые колебания в бентонитовой глине. За критерий оценки связи взята высота пика. Деформационные колебания Si-O-Al изучались при волновом числе порядка  $(\nu) 470 \text{ см}^{-1}$ . Волновые колебания при волновом числе порядка  $800 \text{ см}^{-1}$  для связи Si-O и  $694 \text{ см}^{-1}$  для связи Fe-OH. Результаты исследований приведены на рис. 4.

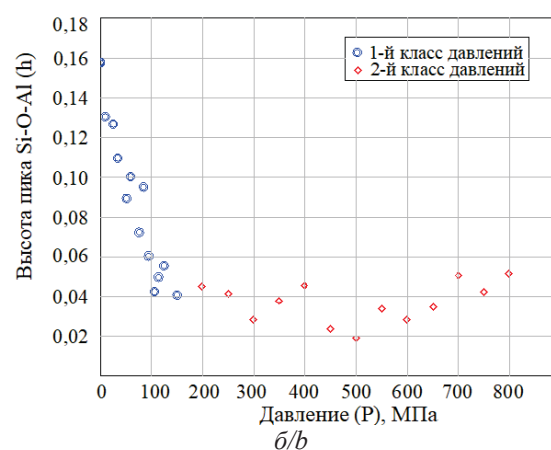


Рис. 4. Корреляционное поле точек зависимости между высотой пика ионной связи ( $h$ ) и давлением: а) Si-O; б) Si-O-Al; в) Fe-OH

Fig. 4. Correlation field of dependence points between the height of the ionic bond peak ( $h$ ) and pressure: а) Si-O; б) Si-O-Al; в) Fe-OH

воздействию давления менее чем  $150$  МПа дефекты образуются за счет обжатия и искажения пакета, а при давлении свыше  $150$  – за счет выноса из октаэдрического и тетраэдрического листов ионов Al, Si.

Полученные выводы испытания монтмориллонита сопоставимы с данными исследований Zhi-Jie Fang и др. [3, 4] на каолините, по которым установлено, что в каолините под высоким давлением прочность связи Al-O слабее, чем связи Si-O, а прочность связи гидроксильных групп уменьшается с увеличением давления.

#### Изучение дефектности минерала с помощью дифрактометрических исследований

В качестве параметра энергетической активности минерала использован показатель его дефектности « $M_k$ ». Под показателем дефектности минерала ( $M_k$ ) понимается толщина бездефектного минерала, которая измеряется в ангстрем (Å). Чем ниже этот показатель, тем выше энергия (дефектность) на поверхности минерала. Использование этого критерия обосновано в работе [23] Н.А. Медведевой, О.С. Ситевой и В.В. Серединым.

По данным исследований К.А. Алванян [16] выявлена закономерность существенного снижения пока-

зателя  $M_k$  с ростом давления из класса 1. Здесь можно говорить о том, что максимальная деформация минерала происходит при давлениях до 150 МПа. По данным настоящих исследований был построен график изменения приращения  $\Delta M_k$  в зависимости от давления и этот вывод подтверждается. Из рис. 5 видно, что при давлении выше 150 МПа процесс деформации минерала затухает, т. к. изменение  $M_k$  практически не фиксируется. Корреляционный анализ показал, что существует значимая связь между увеличением давления на минерал и толщиной бездефектного слоя  $M_k$ .

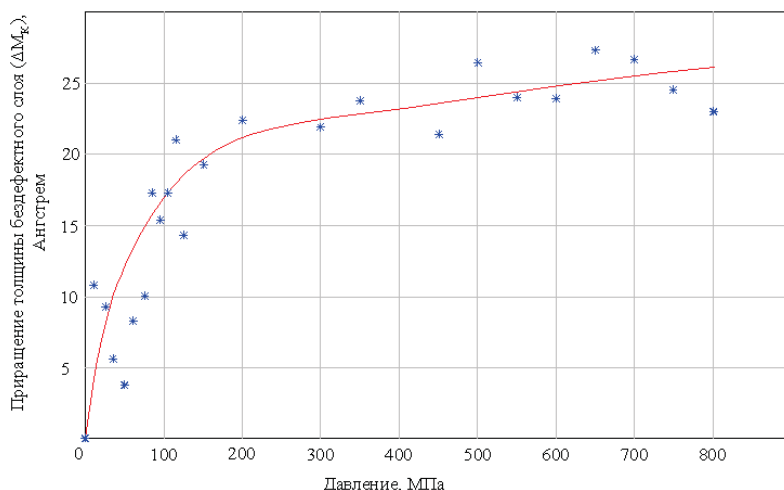


Рис. 5. Влияние давления на изменение толщины бездефектного слоя монтмориллонита

Fig. 5. Pressure influence on the change in thickness of montmorillonite defect-free layer

По данным ранее проведенных исследований [16] было сделано предположение, что при воздействии на частицы бентонитовой глины нагрузок до 800 МПа в минерале фиксируется увеличение дефектности за счет смещения пакетов относительно друг друга. Эти данные согласуются с данными дифрактометрических исследований. Seredin и др. [24]. Ими установлено, что при давлениях до 2000 МПа в минералах монтмориллонита и каолинита изменяется ширина рефлексов на половине их высоты. Это свидетельствует о формировании дефектности минералов. La Iglesia и др. [1], исследуя структуру каолина методами электронной микроскопии, показали, что при воздействии давлений до 100–2000 МПа прослеживается большое количество дефектов в глинистых минералах. Welch и др. [2], исследуя глину инфракрасной спектроскопией, показали, что при воздействии на каолинит давления до 9,5 ГПа наблюдаются полиморфные изменения, которые фиксируются инфракрасной спектроскопией ОН-групп ( $\nu=3,595 \text{ см}^{-1}$ ).

#### Оценка дефектности коллоида по данным дзета-потенциала

На поверхности глинистых частиц образуется двойной электрический слой, от которого зависит энергетический потенциал частицы. В работе [16] дефектность частицы определялась через дзета-потенциал « $\zeta$ » — чем меньше его значение, тем меньше дефектность коллоида. Существенные изменения

отмечались в [16] при действии давления из класса 1 (до 150 МПа). Результаты данных исследований показали, что значимые изменения могут происходить вплоть до достижения давления 300 МПа, и только потом кривая переходит на «плато» (рис. 6).

По графику видно, что при давлениях более 300 МПа процесс деформации коллоида затухает. Корреляционный анализ показал, что связь наращивания давления до 150 МПа и увеличение дзета-потенциала по модулю значительна.

Полученные данные не противоречат с ранее выполненными исследованиями [24]. Однако, по мнению N. Kumar и др. [25], Y. Guo [26], из-за характера макроскопического усреднения такой метод определения дзета-потенциала не в полной мере может отображать роль локальных неоднородностей на поверхностях частиц.

#### Оценка дефектности агрегата по данным атомно-силовой микроскопии

При воздействии давления на агрегат происходит не только перераспределение более мелких структурных элементов, но и дробление более крупных, за счет чего агрегат уплотняется. Все эти процессы влияют на шероховатость поверхности агрегата. Поэтому для оценки дефектности агрегата принята сила адгезии его поверхности ( $F_n$ ). Взаимосвязью адгезии поверхности от шероховатости и влажности поверхности частиц занимались A. Çolak и др. [27].



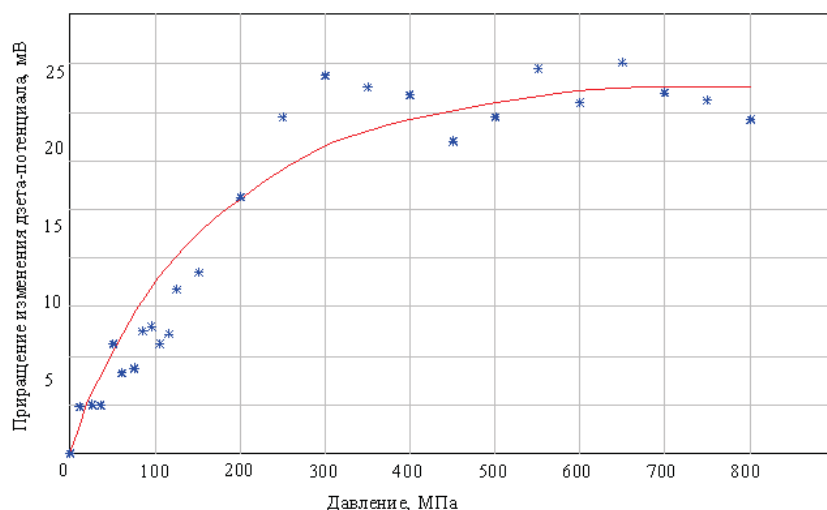


Рис. 6. Приращение дзета-потенциала частицы бентонитовой глины с увеличением давления

Fig. 6. Increment of the zeta potential of bentonite clay particle with increasing pressure

По данным ранее опубликованных работ [16, 25] авторы сделали вывод, что наблюдается некоторое закономерное увеличение силы адгезии с повышением давления до 150 МПа. Причем эта закономерность по данным корреляционного анализа статистически значима. Это говорит о том, что при действии давления класса 1 дефектность агрегата возрастает. При давлении выше 150 МПа процесс образования дефектов прекращается и даже в некоторых точках дефектность уменьшается.

По данным настоящих исследований построена диаграмма размаха (рис. 7) значений  $F_n$  на каждой ступени давления. При каждой нагрузке выполнено по несколько определений силы адгезии.

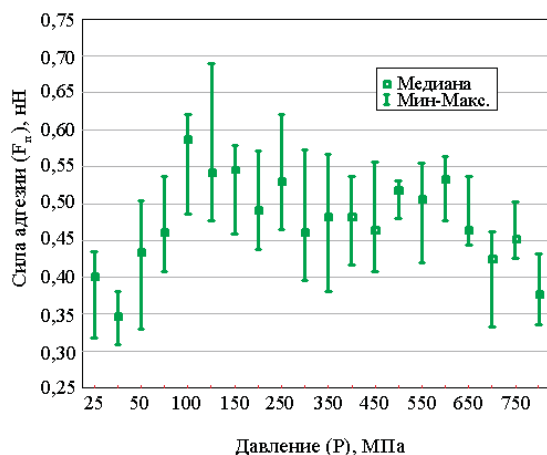


Рис. 7. Диаграмма размаха для силы адгезии ( $F_n$ ) по ступеням давления ( $P$ )

Fig. 7. Swing diagram for adhesion force ( $F_p$ ) by pressure steps ( $P$ )

Выйсилось, что рассеивание силы адгезии между кантилевером и поверхностью агрегата при каждой ступени давления изменяется в широких диапазонах – от 0,051 до 0,213 нН. Так как для определения силы адгезии использовался каждый раз новый образец

бентонитовой глины (как и в работах [17, 26]), то, скорее всего, такое рассеивание точек связано с тем, что агрегатов с абсолютно одинаковыми свойствами в природе не существует.

Тем не менее выявленные закономерности изменения сил адгезии от нагрузки [17, 26] сопоставимы с данными Е. Galán и др. [1], проводивших подобные исследования с каолинитом.

#### Выводы

Давление оказывает неоднозначное влияние на формирование дефектности скелетных компонентов бентонитовой глины.

В пакете минерала монтмориллонита с нарастанием удельной нагрузки дефектность возрастает. Прочность связи Si-O более сильная, т. к. высота пика связи Si-O имеет тенденцию уменьшения при увеличении нагрузки до 800 МПа. Прочность связей Si-O-Al и Fe-OH существенно уменьшается при удельной нагрузке менее 150 МПа, затем высота пика этих связей не меняется с увеличением давления. Таким образом, при давлении класса 1 происходит практически полное разрушение связей Si-O-Al и Fe-OH.

В структурной единице – минерале, при воздействии нагрузки менее 150 МПа наблюдается увеличение дефектности. При нагрузке более 150 МПа дефектность минерала монтмориллонита существенно не изменяется.

В коллоиде усиление дефектности структуры наблюдается при увеличении давления вплоть до 300 МПа, затем процесс затухает.

В агрегате выявить четкую закономерность не удалось, так как на каждой ступени давления измерения проводились на вновь подготовленных образцах. Диапазон изменения силы адгезии при каждой нагрузке изменяется в широких пределах. По данным исследований [17, 26] выявлено некоторое закономерное увеличение силы адгезии с увеличением нагрузки менее 150 МПа.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. The effect of pressure on order/disorder in kaolinite under wet and dry conditions / E. Galán, P. Aparicio, Á. la Iglesia, I. Gonzalez // *Clays and Clay Minerals* – 2006. – V. 54. – P. 230–239. DOI: 10.1346/CCMN.2006.0540208
2. Insights into the high-pressure behavior of kaolinite from infrared spectroscopy and quantum-mechanical calculations / M.D. Welch, W. Montgomery, E. Balan, P. Lerch // *Physics and Chemistry of Minerals*. – 2012. – V. 39. – P. 143–151. DOI: 10.1007/s00269-011-0469-5
3. First-principle study of electronic structure of montmorillonite at high pressure / Zhi-Jie Fang, Kai-Yuan Gou, Man Mo, Ji-Shu Zeng, Hao He, Xiang Zhou, Hui Li // *Modern Physics Letters*. – 2020. – V. 34 (25). DOI: 10.1142/S0217984920502632
4. Pressure dependence of the electronic structure in kaolinite: a first-principles study / Zhi-Jie Fang, Xiao-Shuai Zhai, Xiao-Shuai Zhai, Zheng-Lin Li, Rong-Jun Pan // *Modern Physics Letters B*. – 2017. – V. 31 (12). DOI: 10.1142/S0217984917501949
5. Kossovskaya A.G., Shutov V.D. Facies of regional epi- and metagenesis // *International Geology Review*. – 1963. – V. 7. – P. 1157–1167. DOI: 10.1080/00206816509474768
6. 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. – V. 28. – P. 325–352. DOI: 10.1180/claymin.1993.028.3.01
7. Скорик Ю.И. Получение и исследование органических производных каолина и хризотиласбеста: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Л., 1966. – 16 с.
8. 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. Серия «Геология»*. – 2018. – Т. 17. – № 4. – С. 359–369. DOI: 10.17072/psu.geol.17.4.359
9. Insight into morphology and structure of different particle sized kaolinites with same origin / Y. Zhang, Q. Liu, J. Xiang, Sh. Zhang, R.L. Frost // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2014. – V. 426. – P. 99–106. DOI: 10.1016/j.jcis.2014.03.057
10. Modification of low- and high-defect kaolinite surfaces: implications for kaolinite mineral processing / R.L. Frost, E. Horvath, E. Mako, J. Kristof // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2004. – V. 270. – P. 337–346. DOI: 10.1016/j.jcis.2003.10.034
11. Закономерности изменения сил адгезии на поверхности частиц каолиновой глины, подверженной сжатию / В.В. Середин, М.В. Федоров, И.В. Лунегов, Н.А. Медведева // *Инженерная геология*. – 2018. – Т. 13 – № 3. – С. 8–18. DOI: 10.25296/1993-5056-2018-13-3-8-18
12. Madejova J., Gates W.P., Petit S. Spectra of clay minerals // *Developments in Clay Science*. – 2017. – V. 8. – P. 107–149. DOI: 10.1016/B978-0-08-100355-8.00005-9
13. Defects in structure as the sources of the surface charges of kaolinite / Xiaoyan Zhu, Zhichao Zhu, Xinrong Lei, Chunjie Yan // *Applied Clay Science*. – 2016. – V. 124–125. – P. 127–136.
14. Persson B.N.J., Tosatti E. The effect of surface roughness on the adhesion of elastic solids // *Journal of Chemical Physics*. – 2001. – V. 115. – P. 5597–5610. DOI: 10.1063/1.1398300
15. Изменение сил адгезии монтмориллонитовой и каолиновой глин, обработанных стрессовым давлением / В.В. Середин, М.В. Федоров, И.В. Лунегов, Н.А. Медведева // *Инженерная геология*. – 2019. – Т. 14. – № 2. – С. 44–59. DOI: 10.25296/1993-5056-2019-14-2-44-59
16. Алвация К.А. Закономерности изменения физико-химических свойств бентонитовой глины, обработанной высоким давлением: автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. – Пермь, 2021. – 25 с.
17. Алвация К.А., Растегаев А.В., Хлуденева Т.Ю. Изменение состава глин, подверженных техногенному воздействию // *Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Геология. Нефтегазовое и горное дело*. – 2019. – Т. 19. – С. 117–127. DOI: 10.15593/2224-9923/2019.2.2.
18. Алвация К.А., Андрианов А.В., Селезнева Ю.Н. Закономерности изменения гранулометрического состава бентонитовой глины Зырянского месторождения активированной давлением // *Вестник Пермского университета. Серия «Геология»*. – 2020. – Т. 19. – С. 380–387. DOI: 10.17072/psu.geol.19.4.380.
19. Влияние внешних факторов на агрегативную устойчивость глинистых суспензий / К.А. Алвация, Н.А. Медведева, Н.А. Драчева, П.С. Потураев, А.Д. Метляков // *Вестник Пермского университета. Серия «Химия»*. – 2019. – Т. 9. – С. 14–27. DOI: 10.17072/2223-1838-2019-1-14-27
20. Никитина Н.В. Физико-химические свойства сорбентов на основе природного бентонита, модифицированного полигидроксокаталионами металлов: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Саратов, 2018. – 153 с.
21. Хлуденева Т.Ю. Закономерности изменения состава, структуры и свойств каолиновой и монтмориллонитовой глин при высоких давлениях: автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. – Пермь, 2019. – 25 с.
22. 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.
23. 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
24. Changes of energy potential on clay particle surfaces at high pressures / V.V. Seredin, T.Y. Parshina, A.V. Rastegaev, V.I. Galkin, G.A. Isaeva // *Applied Clay Science*. – 2018. V. 155. – P. 8–14. DOI: 10.1016/j.clay.2017.12.042
25. Characterization of the surface charge distribution on kaolinite particles using high resolution atomic force microscopy / N. Kumar, C. Zhao, A. Klaassen, D. van den Ende, F. Mugele, I. Siretanu // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2016. – V. 175. – P. 100–112. DOI: 10.1016/j.gca.2015.12.003
26. Guo Y., Bill Y. Characterizing the surface charge of clay minerals with Atomic Force Microscope (AFM) // *AIMS Materials Science*. – 2017. – V. 4. – P. 582–593. DOI: 10.3934/mat.2017.3.582
27. Surface adhesion and its dependence on surface roughness and humidity measured with a flat tip / A. Golak, H. Wormeester, H.J.W. Zandvliet, B. Poelsema // *Applied Surface Science*. – 2012. – V. 258. – P. 6938–6942. DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.03.138

Поступила 28.02.2022 г.

Прошла рецензирование 09.11.2022 г.

## Информация об авторах

**Середин В.В.**, доктор геолого-минералогических наук, заведующий кафедрой инженерной геологии и охраны недр Пермского государственного национального исследовательского университета.

**Ядзинская М.Р.**, кандидат геолого-минералогических наук, доцент кафедры инженерной геологии и охраны недр Пермского государственного национального исследовательского университета.

**Маковецкий О.А.**, доктор технических наук, профессор кафедры инженерной геологии и охраны недр Пермского государственного национального исследовательского университета.

UDC 552.525

## HIGH PRESSURE INFLUENCE ON THE CHANGE IN THE STRUCTURE OF THE PACKET, MINERAL, COLLOID AND AGGREGATE OF BENTONITE CLAY

Valery V. Seredin<sup>1</sup>,  
seredin@nedra.perm.ru

Marina R. Yadzinskaya<sup>1</sup>,  
marinayadzinskaya@mail.ru

Oleg A. Makovetskiy<sup>1</sup>,  
omakovetskiy@gmail.com

<sup>1</sup> Perm State National Research University,  
15, Bukirev street, Perm, 614990, Russia.

**Relevance.** Interest in obtaining the necessary «specified» adsorption properties of clays by pressing them with pressure is steadily growing. This is due to the fact that this method of forming properties is in great demand in human economic activity.

**The purpose** of the work is to investigate the result of high load influence on modification of the defectiveness of the structural components of clay – package, mineral, colloid and aggregate.

**The object** of the study is bentonite clay, which consists of 88 % of the mineral montmorillonite.

**Methods.** The defectiveness in the montmorillonite mineral package was studied by X-ray fluorescence analysis and infrared spectroscopy, the peak height was taken as the evaluation criterion. The defectiveness of the montmorillonite mineral was studied by the diffractometric method, the colloid – by the electrokinetic method (zeta potential), and the aggregate – by atomic force microscopy. To assess the defectiveness of the aggregate, the adhesion force on its surface was taken.

**Results.** In the montmorillonite mineral package, when exposed to a pressure of less than 150 MPa, defects are primarily formed due to the destruction of the Si-O-Al and Fe-OH bonds. The Si-O bond is stronger, because the peak height of the Si-O bond tends to decrease under loads up to 800 MPa or more. If a load of less than 150 MPa is applied to such a structural component of clay as a mineral, an increase in its defectiveness is observed, as evidenced by a decrease in the thickness (Mk) of a defect-free crystallite. With a further increase in pressure, defect formation dies out. In a colloid with a load of less than 300 MPa, the defectiveness increases, as evidenced by an increase in the zeta potential ( $\zeta$ ), with an increase in the load of more than 300 MPa, a change in the increment  $\zeta$  is not fixed. It was not possible to identify any regularity in the change in the adhesion force with an increase in the load on the bentonite clay aggregate, since the range of change in the adhesion force with each load varies over a wide range for different samples of bentonite clay.

### Key words:

montmorillonite, bentonite clay, pressure, chemical composition, ionic bonds, defects of the structural package, mineral, colloid, aggregate.

### REFERENCES

- Galán E., Aparicio P., La Iglesia Á., Gonzalez I. The effect of pressure on order/disorder in kaolinite under wet and dry conditions. *Clays and Clay Minerals*, 2006, vol. 54. pp. 230–239. DOI: 10.1346/CCMN.2006.0540208
- Welch M.D., Montgomery W., Balan E., Lerch P. Insights into the high-pressure behavior of kaolinite from infrared spectroscopy and quantum-mechanical calculations. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2012, vol. 39. pp. 143–151. DOI: 10.1007/s00269-011-0469-5
- Fang Z.J., Gou K.Y., Mo M., Zeng J.S., He H., Zhou X., Hui Li. First-principle study of electronic structure of montmorillonite at high pressure. *Modern Physics Letters*, 2020, vol. 34 (25). DOI: 10.1142/S0217984920502632
- Fang Z.J., Zhai X.S., Zhai X.S., Li Z.L., Pan R.J. Pressure dependence of the electronic structure in kaolinite: a first-principles study. *Modern Physics Letters B*, 2017, vol. 31 (12). DOI: 10.1142/S0217984917501949
- Kossovskaya A.G., Shutov V.D. Facies of regional epian and metagenesis. *International Geology Review*, 1963, vol. 7, pp. 1157–1167. DOI: 10.1080/00206816509474768
- 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, vol. 28, pp. 325–352. DOI: 10.1180/claymin.1993.028.3.01
- Skorik Yu.I. *Polucheniye i issledovaniye organicheskikh proizvodnykh kaolina i khrizotilasbesta*. Avtoreferat Dis. Kand. nauk [Preparation and study of organic derivatives of kaolin and chrysotilasbest. Cand. Diss. Abstract]. Leningrad, 1966. 16 p.
- Seredin V.V., Medvedeva N.A., Anyukhina A.V., Andrianov A.V. Patterns of change in the content of bound water in kaolin clay during its compression by high pressures. *Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Geologiya»*, 2018, vol. 17, no. 4, pp. 359–369. In Rus. DOI: 10.17072/psu.geol.17.4.359
- Zhang Y., Liu Q., Xiang J., Zhang Sh., Frost Ray L. Insight into morphology and structure of different particle sized kaolinites with same origin. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, vol. 426, pp. 99–106. DOI: 10.1016/j.jcis.2014.03.057
- Frost R.L., Horvath E., Mako E., Kristof J. Modification of low- and high-defect kaolinite surfaces: implications for kaolinite mineral processing. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, vol. 270, pp. 337–346. DOI: 10.1016/j.jcis.2003.10.034
- Seredin V.V., Fedorov M.V., Lunegov I.V., Medvedeva N.A. Patterns of changes in adhesion forces on the surface of particles of kaolinite clay subjected to compression. *Inzhenernaya geologiya*, 2018, vol. 13, no. 3. pp. 8–18. In Rus. DOI: 10.25296/1993-5056-2018-13-3-8-18
- Madejova J., Gates W.P., Petit S. Spectra of clay minerals. *Developments in Clay Science*, 2017, vol. 8, pp. 107–149. DOI: 10.1016/B978-0-08-100355-8.00005-9
- 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.
- Persson B.N.J., Tosatti E. The effect of surface roughness on the adhesion of elastic solids. *Journal of Chemical Physics*, 2001, vol. 115, pp. 5597–5610. DOI: 10.1063/1.1398300
- Seredin V.V., Fedorov M.V., Lunegov I.V., Medvedeva N.A. Change in the adhesion forces of montmorillonite and kaolinite clays treated with stress pressure. *Inzhenernaya geologiy*, 2019,



- vol. 14, no. 2. pp. 44–59. In Rus. DOI: 10.25296/1993-5056-2019-14-2-44-59
16. Alvanyan K.A. *Zakonomernosti izmeneniya fiziko-khimicheskikh svoystv bentonitovoy gliny, obrabotannoy vysokim davleniem*. Avtoreferat Dis. Kand. nauk [Patterns of changes in the physico-chemical properties of bentonite clay treated with high pressure. Cand. Diss. Abstract]. Perm, 2021. 25 p.
  17. Alvanyan K.A., Rastegaev A.V., Khludeneva T.Yu. Changes in the composition of clays subject to technogenic impact. *Vestnik Permskogo nacionalnogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Geologiya. Neftegazovoe i gornoe delo*, 2019, vol. 19, pp. 117–127. In Rus. DOI: 10.15593/2224-9923/2019.2.2
  18. Alvanyan K.A., Andrianov A.V., Selezneva Yu.N. Patterns of changes in the granulometric composition of bentonite clay of the Zyryanskoye deposit activated by pressure. *Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Geologiya»*, 2020, vol. 19, pp. 380–387. In Rus. DOI: 10.17072/psu.geol.19.4.380.
  19. Alvanyan K.A., Medvedeva N.A., Dracheva N.A., Poturaev P.S., Metlyakov A.D. Influence of external factors on the aggregative stability of clay suspensions. *Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya»*, 2019, vol. 9, pp. 14–27. In Rus. DOI: 10.17072/2223-1838-2019-1-14-27
  20. Nikitina N.V. *Fiziko-khimicheskie svoystva sorbentov na osnove prirodnogo bentonita, modifitsirovannogo poligidroksokationami metallov*. Avtoreferat Dis. Kand. nauk [Physical and chemical properties of sorbents based on natural bentonite modified with metal polyhydroxocations. Cand. Diss. Abstract]. Saratov, 2018. 153 p.
  21. Khludeneva T.Yu. *Zakonomernosti izmeneniya sostava, struktury i svoystv kaolinovoy i montmorillonitovoy glin pri vysokikh davleniyakh*. Avtoreferat Dis. Kand. nauk [Patterns of changes in the composition, structure and properties of kaolin and montmorillonite clays at high pressures. Cand. Diss. Abstract]. Perm, 2019. 25 p.
  22. Goilo E.A., Kotov N.V., Frank-Kamenetskii V.A. Eksperimentalnoe issledovanie vliyaniya davleniya 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 issledovaniya osadochnykh porod* [Physical methods for studying sedimentary rocks]. Moscow, Nauka Publ., 1966. pp. 123–129.
  23. Medvedeva N.A., Siteva O.S., Seredin V.V. Sorption capacity of clays subjected to compression. *Vestnik Permskogo natsionalnogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Geologiya. Neftegazovoe i gornoe delo*, 2018, vol. 18, no. 2, pp. 118–128. In Rus. DOI: 10.15593/2224-9923/2018.4.2
  24. Seredin V.V., Parshina T.Yu., 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
  25. Kumar N., Zhao C., Klaassen A., Van den Ende D., Mugele F., Siretanu I. Characterization of the surface charge distribution on kaolinite particles using high resolution atomic force microscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, vol. 175, pp. 100–112. DOI: 10.1016/j.gca.2015.12.003
  26. Guo Y., Bill Y. Characterizing the surface charge of clay minerals with Atomic Force Microscope (AFM). *AIMS Materials Science*, 2017, vol. 4, pp. 582–593. DOI: 10.3934/matricsci.2017.3.582
  27. Golak A., Wormeester H., Zandvliet H.J.W., Poelsema B. Surface adhesion and its dependence on surface roughness and humidity measured with a flat tip. *Applied Surface Science*, 2012, vol. 258, pp. 6938–6942. DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.03.138

Received: 28 February 2022.

Reviewed: 9 November 2022.

#### Information about the authors

**Valery V. Seredin**, Dr. Sc., professor, head of the Department of Engineering Geology, Perm State National Research University.

**Marina R. Yadzinskaya**, Cand. Sc., associate professor, Perm State National Research University.

**Oleg A. Makovetskiy**, Dr. Sc., professor, Perm State National Research University.