

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРНЫХ СВЯЗЕЙ (ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА) ГЛИНИСТЫХ ЧАСТИЦ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

¹Середин В.В., ¹Красильников П.А., ¹Медведева Н.А., ¹Паршина Т.Ю., ¹Пешкова Т.А.

¹ФГБОУ ВПО «Пермский государственный национальный исследовательский университет», Пермь, Россия
(614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15), kafedra.ingeo@gmail.com

Известно, что прочность глинистых грунтов во многом определяется прочностью структурных связей. Однако вопросы влияния минерального состава глин на формирование структурных связей раскрыты недостаточно полно. Поэтому целью данной работы является установление закономерностей изменения электрокинетического потенциала поверхности частиц глины в зависимости от их минерального состава. Структурные (размер частиц) и электрокинетические характеристики (электрокинетический потенциал, или дзета-потенциал) глины в воде осуществляли с помощью анализатора частиц субмикронного размера и дзета-потенциала DelsaNano C (Bruker). Измерение размера частиц проводили в ячейке с кварцевой кюветой, а определение дзета-потенциала частиц – в проточной ячейке. В основе измерений размеров частиц и электрокинетических характеристик лежат методы фотонно-корреляционной спектроскопии. В результате было установлено, что частицы монтмориллонитовой глины более однородны и в 2 раза меньше по размеру, чем частицы каолинитовой глиной. Дзета-потенциал в каолинитовой глине в 2 раза выше, чем в монтмориллонитовой глине, но не превышает 30 мВ.

Ключевые слова: монтмориллонитовая глина, каолинитовая глина, дзета-потенциал, ДЭС, структурные связи, инженерная геология

LAWS CHANGES OF STRUCTURAL LINKS (ZETA POTENTIAL) OF PARTICLES CLAY IN AQUEOUS SOLUTION

¹Seredin V.V., ¹Krasilnikov P.A., ¹Medvedeva N.A., ¹Parshina T.Y., ¹Peshkova T.A.

¹Perm State National Research University, 614990, Perm, Bukireva str. 15; kafedra.ingeo@gmail.com

It is known that the strength of clayey soils is largely determined by the strength of the structural relationships. However, questions the impact of the mineral composition of clays on the formation of structural links is not adequately disclosed. Therefore, the aim of this work is to establish the patterns of change in electrokinetic potential of the surface of the clay particles, depending on their mineral composition. Structural (particle size) and the characteristics of electrokinetic (zeta potential or zeta potential) of clay in water was performed using a submicron particle analyzer size and zeta potential DelsaNano C (Bruker). Measurement of particle size was carried out in a cell with a quartz cuvette, and the definition of the zeta potential of the particles in the flow cell. The basis of the measurement of particle size and characteristics of the electrokinetic methods are photon correlation spectroscopy. As a result, it was found that montmorillonite clay particles are more uniform and twice smaller than the kaolinite clay. The zeta potential of the kaolinite in the clay is twice higher than in the montmorillonite clay, but does not exceed 30 mV.

Keywords: montmorillonite clay, kaolinite clay, zeta potential, DES, structural connections, engineering geology

Актуальность. Известно, что прочность глинистых грунтов во многом определяется прочностью структурных связей. Изучением структурных связей занимались такие видные ученые, как Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. [1], Кульчицкий Л.И., Усьяров О.Г.[2], Осипов В.И. [5], Соколов В.Н [9]. Однако вопросы влияния минерального состава глин на формирование структурных связей раскрыты недостаточно полно. Поэтому **целью данной работы** является установление закономерностей изменения электрокинетического потенциала поверхности частиц глины в зависимости от их минерального состава.

Объект исследований: глинистые суспензии различного состава. Глины монтмориллонитовые и каолинитовые (дисперсная фаза). В качестве поровой жидкости использовали дистиллированную воду (дисперсионная среда).

Подготовка образцов. Для измерений были приготовлены водные растворы глины с влажностью 92% и 60%, что соответствует 8% и 40% твердой компоненты. Для этого навеску глины вносили в цилиндр с водой, тщательно перемешивали и оставляли для установления равновесия системы, после чего отбирали пробу. Всего было подготовлено 20 проб.

Методика. Структурные (размер частиц) и электрокинетические характеристики (электрокинетический потенциал, или дзета-потенциал) глины в воде измеряли с помощью анализатора частиц субмикронного размера и дзета-потенциала DelsaNanoC (Bruker). Измерение размера частиц проводили в ячейке с кварцевой кюветой, а определение дзета-потенциала частиц – в проточной ячейке. В основе измерений размеров частиц и электрокинетических характеристик лежат методы фотонно-корреляционной спектроскопии (PCS), основанные на принципе динамического рассеяния света и электрофоретического светорассеяния [10].

Наряду с измерением структурных и электрокинетических характеристик исследуемых глинистых систем осуществляли мониторинг размеров частиц во времени, критерием которого служило время аккумуляции (accumulation times). Это время накопления данных, выражается в условных единицах. По умолчанию (настройки прибора) используется величина 70, т.е. когда величина светорассеяния составляет порядка 10000 импульсов в секунду, что соответствует примерно 20 мин. За это время осуществляли измерение размера и электрокинетического потенциала частиц в пробе.

Определение полидисперсности (П) осуществлялось на основании распределения интенсивности в зависимости от размеров частиц согласно [3]. Кроме того, изучался минеральный состав глин по методике [7].

Результаты исследований и их обсуждение. Результаты определения минерального состава глин приведены в таблице 1. Из таблицы 1 видно, что в монтмориллонитовых глинах содержание минерала монтмориллонит составляет 41%, в каолинитовых глинах — каолинит 74%.

Таблица 1

Минеральный состав глин

Минерал	Монтмориллонитовая, содержание, %	Каолинитовая, содержание, %
Кварц	20,1	19,0
Монтмориллонит	41,4	
Хлорит-монтмориллонитовое	13,3	

смешаннослойное образование		
Плагиоклазы	11,8	
КПШ	5,0	
Кальцит	8,4	
Каолинит		73,9
Иллит (гидрослюда)		7,1
Сумма	100	100

На рисунке 1 приведены данные мониторинга размеров частиц монтмориллонитовой (а) и каолиновой глины (б) в воде, позволяющие оценить размерный диапазон частиц дисперсной фазы.

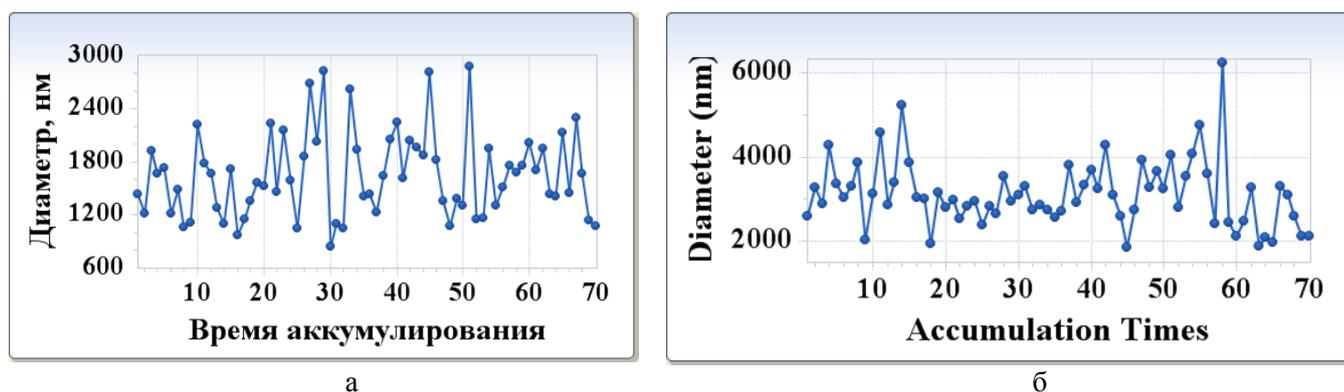


Рис. 1. Результаты определения размеров частиц монтмориллонитовой (а) и каолиновой глины (б) в воде во времени (при аккумуляции)

Так, из рисунка 1 видно, что размер частиц монтмориллонитовой глины в исследуемом растворе изменяется с 0,8 до 2,8 мкм, а в каолиновой глине – в пределах 0,5–6,0 мкм. Для установления среднего диаметра частиц глин проведена первичная обработка данной информации, которая представлена в виде дифференциальной зависимости интенсивности рассеивания излучения от размера частиц монтмориллонитовой (а) и каолиновой глины (б) в воде (рис. 2). При этом высота каждого пика представляет собой процент (% количество) от общей интенсивности рассеяния и пропорциональна интенсивности рассеяния, вызванного частицами определенного размера.

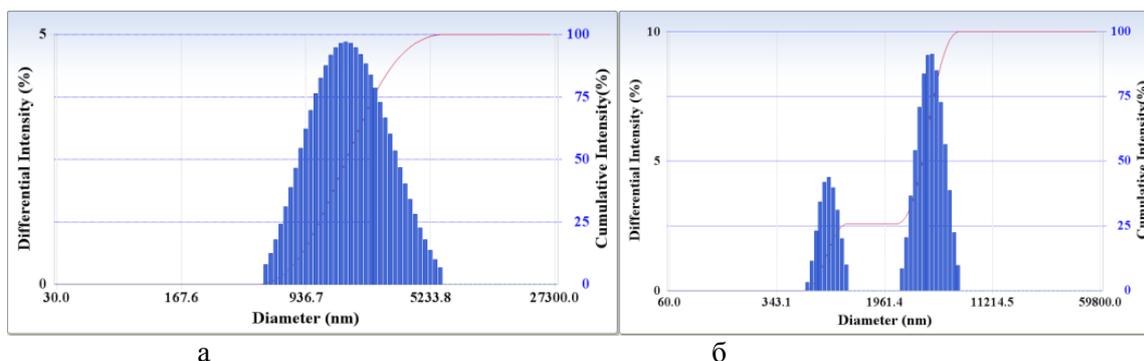


Рис. 2. Зависимость интенсивности рассеивания излучения от размера частиц монтмориллонитовой (а) и каолиновой глины (б) в воде

Из рисунка 2 видно, что система «монтмориллонитовая глина – вода» представлена частицами средним диаметром $R_m=1,62$ мкм и среднеквадратичным отклонением $S_m=0,37$ мкм. В системе «каолининовая глина – вода» наблюдается две группы разных по размеру частиц. Первая группа сложена частицами размером $R_{k1}=4,22$ мкм и $S_{k1}=1,09$ мкм, вторая группа представлена частицами меньшего размера $R_{k2}=0,79$ мкм и $S_{k2}=0,11$ мкм.

Таким образом, с позиций размера частиц пробы, представленные монтмориллонитовыми глинами, более однородны и в 2 раза меньше, чем пробы, представленные каолининовой глиной. Данный вывод подтверждается также значением параметра степени полидисперсности (Π), который для монтмориллонитовой глины $\Pi=0,25$, а для каолининовой глины полидисперсность увеличивается до $\Pi=1,35$.

Электрокинетический потенциал (дзета-потенциал, ζ -потенциал). Для определения энергии на поверхности частиц глины в воде был измерен электрокинетический потенциал (дзета-потенциал), значения которого представлены в таблице 2.

Из таблицы 2 видно, что дзета-потенциал имеет отрицательный заряд. Это говорит о том, что молекулы воды (противоионы) не полностью компенсируют отрицательный заряд глинистой частицы при формировании адсорбционного слоя коллоида. Следует отметить, что измеренные значения ζ -потенциала характеризуют энергетическое состояние на поверхности адсорбционного (неподвижного) слоя коллоида. Поэтому, чем большее значение принимает дзета-потенциал, тем большую мощность диффузионного (подвижного) слоя формирует коллоид.

Таблица 2

Электрокинетические и энергетические параметры

Наименование грунта	Массовая концентрация, %	Средний размер частиц, мкм	Энергия молекулярного взаимодействия, - $Um \cdot 10^{16}$, Дж/м ²	ζ - потенциал, мВ
Монтмориллонитовая глина	8	1,62	1,15	-16,8±1,3
	40	1,62	>0,58	-3,5±0,6
Каолининовая глина	8	0,79	17,78	-30,0±1,8
		4,22	0,63	
	40	0,79	>8,89	-5,6±0,4
		4,22	>3,12	

Сопоставление ζ -потенциалов монтмориллонитовой и каолининовой глин показало, что численные значения дзета-потенциала в каолининовой глине в 2 раза выше, чем в монтмориллонитовой. При этом с повышением влажности смеси дзета-потенциал увеличивается.

Энергия молекулярного взаимодействия. В таблице 2 приведены данные молекулярного взаимодействия глинистых частиц, рассчитанные согласно [7]. Из таблицы 1 видно, что в исследуемых смесях наблюдается молекулярное притяжение коллоидов как монтмориллонитовой, так и каолинитовой глин, о чем свидетельствуют отрицательные значения U_m . Результаты исследований не противоречат данным [1, 5, 9]. Силы взаимного притяжения (U_m) между частицами могут преобладать над электростатическими силами отталкивания в случае, когда ζ -потенциал системы будет меньше 30 мВ (табл. 1). Отсюда видно, что электрокинетический потенциал (ζ -потенциал) играет существенную роль в формировании прочности структурных связей в смеси: чем меньше ζ -потенциал, тем выше силы взаимного притяжения (U_m) между частицами, а, значит, и прочность структурных связей смеси (рис. 3).

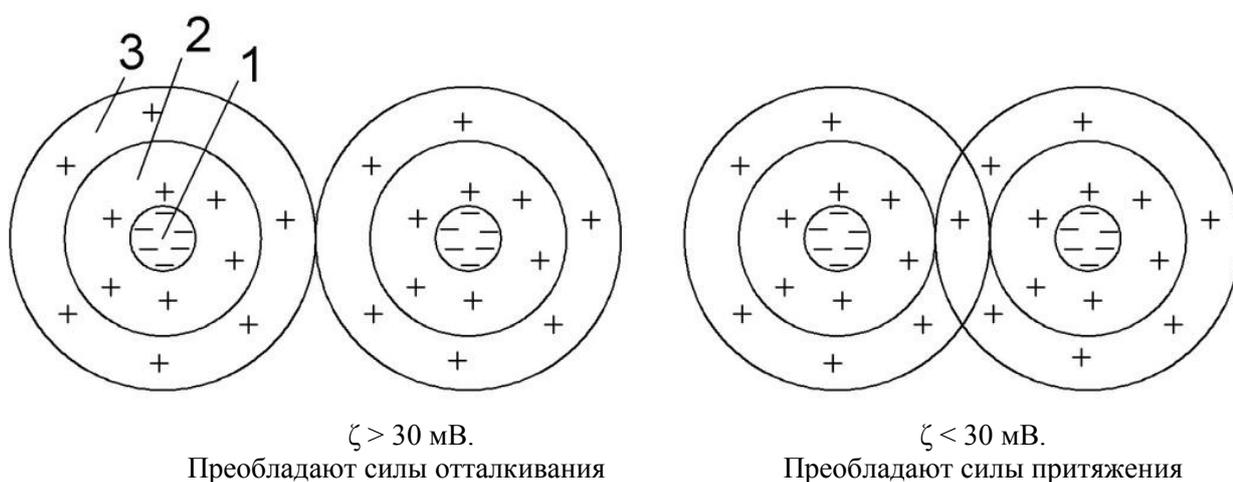


Рис. 3. Схема взаимодействия коллоидов: 1 – минеральная частица глин; 2 – адсорбционный слой; 3 – диффузионный слой

Заключение

1. Экспериментально установлено, что частицы монтмориллонитовой глиной более однородны и в 2 раза меньше по размеру, чем частицы каолинитовой глины.
2. Дзета-потенциал в каолинитовой глине в 2 раза выше, чем в монтмориллонитовой глине, но не превышает 30 мВ.
3. В исследуемых системах преобладающими являются силы молекулярного притяжения. Это характерно как для монтмориллонитовой, так и для каолинитовой глин, о чем свидетельствуют значения $\zeta < 30 \text{ мВ}$.
4. Прочность структурных связей в монтмориллонитовой глине выше, чем в каолинитовой глине. Об этом свидетельствуют меньшие значения дзета-потенциала и энергии молекулярного притяжения.

Список литературы

1. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М: Наука, 1985. – 398 с.
2. Кульчицкий Л.И., Усъяров О.Г. Физико-химические основы формирования свойств глинистых пород. – М.: Недра, 1981. – 178 с.
3. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Под ред. Ю.Г. Фролова и А.С. Гродского. – М.: Химия, 1986. – 216 с.
4. Нерпин С.В., Чудновский А.Ф. Физика почв. – М.: Наука, 1967. – 584 с.
5. Осипов В.И., Соколов В.Н., Румянцева Н.А. Микроструктура глинистых пород. – М.: Недра, 1989. – 211 с.
6. Осипов В.И. Природа структурных связей в глинистых породах // Вопросы инженерной геологии и грунтоведения. – М., 1978. – Вып. 4. – С. 22–36.
7. Рентгенографический количественный фазовый анализ (РКФА) глинистых минералов (каолинита, гидрослюд, монтмориллонита): методические рекомендации № 139 / НСОММИ ВИМС, 1999.
8. 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.
9. Соколов В.Н. Исследование формирования структурных связей в глинах при их дегидратации: Автореф. дис. – М.: МГУ, 1973. – 21 с.
10. Pike E.R. Light Scattering and Photon Correlation Spectroscopy / E.R. Pike, J.B. Abbiss, Kluwer Academic Publishers, 1997.

Рецензенты:

Ибламинов Р.Г., д.г.-м.-н., зав. кафедрой минералогии и петрографии Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь;

Осовецкий Б.М., д.г.-м.-н., профессор кафедры минералогии и петрографии Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь.