ISSN 2712-8008
Том / Volume 21 №1 2021
Домашняя страница журнала: http://vestnik.pstu.ru/geo/
НЕДРОПОЛЬЗОВАНИЕ

УДК 666.321.019
Статья / Article
© ПНИПУ / PNRPU, 2020

Формирование структуры каолина, обработанного давлением

В.В. Середин[1], А.В. Андрианов[1], Ш.Х. Гайнанов[1], В.И. Галкин[2], С.С. Андрейко[2]

[1]Пермский государственный национальный исследовательский университет (Россия, 614068, г. Пермь, ул. Букирева, 15)
[2]Пермский национальный исследовательский политехнический университет (Россия, 614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29)

Formation of the Kaolin Structure Treated by Pressure

Valerii V. Seredin[1], Andrey V. Andrianov[1], Sharibzan Kh. Gaynanov[1], Vladislav I. Galkin[2], Sergey S. Andreyko[2]

[1]Perm State National Research University (15 Bukireva st., Perm, 614068, Russian Federation)
[2]Perm National Research Polytechnic University (29 Komsomolskiy av., Perm, 614990, Russian Federation)

Получена / Received: 23.07.2020. Принята / Accepted: 02.11.2020. Опубликована / Published: 11.01.2021

Ключевые слова:
глина, каолин, давление, структура, дефектность, химический состав, ионные связи, дефекты структурного пакета, минерал, коллоид, агрегат, техногенная обработка, активация глин.

Для формирования технологических свойств глин разработаны различные способы их активации, суть которых заключается в том, что при обработке глин изменяется их структура (дефектность), которая формирует энергетический потенциал глинистых частиц, а последний реализуется в виде «заданных» физико-химических свойств глин. В связи с этим изучено влияние стрессового давления на изменение дефектности структурных элементов каолина.
Экспериментальные исследования показали, что значение давления P = 150 МПа является граничным, при котором наблюдаются различные условия формирования дефектности структурных элементов каолина. Высокое давление оказывает разнонаправленное воздействие на формирование дефектности структурных элементов каолина: пакета, минерала, коллоида и агрегата.
В пакете минерала каолинита с увеличением давления дефектность возрастает. Дефекты формируются за счет выноса из октаэдрического и тетраэдрического листов ионов Al, Fe, Mg, Si. Наиболее чувствительными к давлению являются ионы Al. Вынос ионов влечет за собой деформации пакета и формирование «дырочных» энергетических центров. Давление до 0–150 МПа оказывает большее влияние на формирование дефектности (r_p = 0,86), чем в интервале 150–800 МПа (r_p = 0,82).
В минерале каолините при давлениях до 150 МПа наблюдается уменьшение дефектности за счет упорядочивания структуры под давлением (r_p = 0,67). При давлениях больше 150 МПа наблюдается увеличение дефектности минерала каолинита (r_p = –0,72) за счет разрушения водородных связей между пакетами, что влечет за собой скольжение и вращение структурных пакетов между собой.
В коллоиде (частице) при увеличении давления до 150 МПа дефектность структуры уменьшается за счет увеличения плотности коллоида (r_p = 0,67). В диапазоне давления 150–800 МПа выявить влияние давления на формирование дефектности достаточно сложно (r_p = 0,37).
В агрегате при увеличении давления до 150 МПа дефектность структуры возрастает за счет дробления частиц, скольжения и смещения частиц между собой (r_p = 0,95). В диапазоне давления 150–800 МПа выявить влияние давления на формирование дефектности достаточно сложно (r_p = 0,58), хотя тенденция с ростом давления возрастает, дефектность агрегата сохраняется.

Keywords:
clay, kaolin, pressure, structure, defectiveness, chemical composition, ionic bonds, structural package defects, mineral, colloid, aggregate, technogenic processing, clay activation.

To form the technological properties of clays, various methods of their activation have been developed, the essence of which is that when processing clays, their structure (defectiveness) changes, which forms the energy potential of clay particles, and the latter is realized in the form of "specified" physicochemical properties of clays. In this regard, the effect of stress pressure on the change in the defectiveness of structural elements of kaolin was studied.
Experimental studies showed that the pressure value P = 150 MPa was the boundary value at which different conditions for the formation of defectiveness of structural elements of kaolin were observed. High pressure has a multidirectional effect on the defectiveness formation of the kaolin structural elements: a package, a mineral, a colloid and an aggregate.
In a package of kaolinite mineral, the defectiveness increases with increasing pressure. Defects are formed due to the removal of Al, Fe, Mg, Si ions from the octahedral and tetrahedral sheets. Al ions are the most sensitive to pressure. The removal of ions entails deformation of the packet and the formation of "hole" energy centers. Pressure up to 0–150 MPa has a greater effect on the formation of defectiveness (calculated correlation coefficient r_c = 0.86) than in the range 150–800 MPa (r_c = 0.82).
In the kaolinite mineral at pressures up to 150 MPa, a decrease in defectiveness is observed due to the ordering of the structure under pressure (r_c = 0.67). At pressures above 150 MPa, an increase in the defectiveness of the kaolinite mineral (r_c = –0.72) is observed due to the destruction of hydrogen bonds between the packets, which entails the sliding and rotation of the structural packets among themselves.
In a colloid (particle), with an increase in pressure to 150 MPa, the structural defect decreases due to an increase in the colloid density (r_c = 0.67). In the pressure range of 150–800 MPa, it is rather difficult to reveal the effect of pressure on the formation of defectiveness (r_c = 0.37).
In the aggregate, with an increase in pressure to 150 MPa, the defectiveness of the structure increases due to crushing of particles, sliding and displacement of particles among themselves (r_c = 0.95). In the pressure range of 150–800 MPa, it is rather difficult to reveal the influence of pressure on the formation of defectiveness (r_c = 0.58), although the tendency increases with increasing pressure, the defectiveness of the aggregate remains.

Середин Валерий Викторович – профессор, заведующий кафедрой инженерной геологии и охраны недр, доктор геолого-минералогических наук (тел.: +007 912 988 83 09, e-mail: seredin@nedra.perm.ru). Контактное лицо для переписки.
Андрианов Андрей Владимирович – аспирант кафедры инженерной геологии и охраны недр (тел.: +007 342 211 51 55, e-mail: Andrianov@nedra.perm.ru).
Гайнанов Шарибзан Хатинович – доцент, кафедры инженерной геологии и охраны недр, кандидат геолого-минералогических наук (тел.: +007 342 211 51 55, e-mail: seredin@nedra.perm.ru).
Галкин Владислав Игнатьевич – профессор, заведующий кафедрой геологии нефти и газа, доктор геолого-минералогических наук (тел.: +007 902 472 95 81, e-mail: vgalkin@pstu.ru).
Андрейко Сергей Семенович – профессор, заведующий кафедрой разработки месторождений полезных ископаемых, доктор технических наук (тел.: +007 912 882 43 93, e-mail: rmpi@pstu.ru).

Valerii V. Seredin (Author ID in Scopus: 56974744000) – Professor, Doctor in Geology and Mineralogy, Head of the Department of Engineering Geology and Subsoil Protection (tel.: +007 912 988 83 09, e-mail: seredin@nedra.perm.ru). The contact person for correspondence.
Andrey V. Andrianov (Author ID in Scopus: 57143872200) – PhD Student at the Department of Engineering Geology and Subsoil Protection (tel.: +007 342 211 51 55, e-mail: Andrianov@nedra.perm.ru).
Sharibzan Kh. Gaynanov – PhD in Geology and Mineralogy, Associate Professor at the Department of Engineering Geology and Subsoil Protection (e-mail: seredin@nedra.perm.ru).
Vladislav I. Galkin (Author ID in Scopus: 55418067700) – Doctor in Geology and Mineralogy, Professor, Head of the Department of Oil and Gas Geology (tel.: +007 902 472 95 81, e-mail: vgalkin@pstu.ru).
Sergey S. Andreyko (Author ID in Scopus: 55922205900 (Andreyko), 6506180352 (Andreiko)) – Doctor of Engineering, Professor, Head of the Department of Development of Mineral Recourses Fields (tel.: +007 912 882 43 93, e-mail: rmpi@pstu.ru).

Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:
Формирование структуры каолина, обработанного давлением / В.В. Середин, А.В. Андрианов, Ш.Х. Гайнанов, В.И. Галкин, С.С. Андрейко // Недропользование. – 2021. – Т.21, №1. – С.9–16. DOI: 10.15593/2712-8008/2021.1.2

Please cite this article in English as:
Seredin V.V., Andrianov A.V., Gaynanov S.Kh., Galkin V.I., Andreyko S.S. Formation of the Kaolin Structure Treated by Pressure. *Perm Journal of Petroleum and Mining Engineering*, 2021, vol.21, no.1, pp.9-16. DOI: 10.15593/2712-8008/2021.1.2

Введение

Свойства глин во многом определяются их составом и структурой [1, 2]. Для формирования технологических свойств глин разработаны различные способы их активации, суть которых заключается в том, что при обработке глин изменяется их структура (дефектность), которая формирует энергетический потенциал глинистых частиц, а последний реализуется в виде заданных физико-химических свойств глин.

Так, по данным исследований [3–5] при нагревании глин до температур 400–600 °С за счет высвобождения высокоэнергетических центров на поверхности минерала увеличивается их сорбционная активность. При ультрафиолетовой активации глин [6] за счет ослабления связи 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 сорбционную активность глин [7, 8].

Изучению вопроса, касающегося изменения дефектности каолинита, обработанного давлением, посвящено ограниченное число работ. Наиболее детально этими вопросами занимались А.Г. Коссовская и др. в 1963 г. [9], Э.А. Гойло и др. в 1966 г. [10], K.J. Range et al. в 1969 г. [5], В.А. Франк-Каменецкий и др. в 1970 и 1983 гг. [11, 12], A. La Iglesia в 1993 г. [13], E. Galan et al. в 2006 г. [14]. Так, A. La Iglesia в 1993 г. [13] установил, что при обработке каолина давлением до 2000 МПа дефектность структуры существенно не изменяется, а при давлениях более 4000 МПа эти изменения проявляются. Электронная микроскопия каолина, сжатого до 100–2000 МПа, показала большое количество дефектов (трещины, изгибы, деформации и прокатки слоев, скольжение и вращение листов и т.д.). Fang et al. в 2017 г. [15] установили, что при давлении до 0,600 ГПа структура каолина нарушается и восстанавливается при давлениях 66,2 ГПа. Под давлением прочность связи Al–O слабее, чем у связи Si–O, а прочность связи гидроксильных групп в каолините уменьшается с увеличением давления. В работе Welch et al. [16] в 2012 г. показано, что обработке каолинита давлением до 9,5 ГПа происходит полиморфные изменения каолинита, которые диагностируются инфракрасной спектроскопией (ν = 3,595 см$^{-1}$).

Исследования E. Galan et al. в 2006 г. [14] показали, что при обработке каолина давлениями до 1320 МПа, в нем формируются структурные изменения-дефекты. При давлениях 400 МПа среднее значение слоев (кристаллитов) увеличилось с 25 до 36. Исследуя каолин при давлениях 1500–2300 МПа, Э.А. Гойло [10] установил, что стрессовое давление является основной причиной его дефектности. К подобным выводам пришли В.А. Франк-Каменецкий и др. в 1970 и 1983 гг. [11, 12], В.В. Болдырев в 2006 г. [17] и др. При воздействии на каолинит давлением он трансформируется, например в диккит, калиево-полевые шпаты и др. [18, 19]. Из приведенного видно, что вопросы влияния давления на изменение дефектности структурного пакета каолинита изучены недостаточно полно. Поэтому целью работы является изучение влияния стрессового давления на изменение дефектности структурных элементов каолина.

Методика

В методическом плане работа выполнялась следующим образом: первоначально образцы обогащенной глинистыми частицами каолиновой глины подвергались сжатию и сдвигу в диапазоне давлений от 0 до 800 МПа по методике, описанной в работе В.В. Середина и др. в 2017 г. [20]. Затем в одной группе образцов определялся химический состав рентгенофлуоресцентным анализом [21], а в другой изучалось изменение деформационных и валентных связей между ионами методом ИК-спектроскопии [22–24].

Инфракрасные спектры регистрировались на ИК фурье-спектрометре ФСМ 1201 ООО «Инфраспек» в интервале 400–4000 см$^{-1}$ с разрешением 2 см$^{-1}$ (FT-IR) с помощью программного обеспечения Fspec [22, 25].

Дифрактометрические исследования проводились по методике В.А. Франк-Каменецкого [12].

Объекты исследований

Объектом исследования явилась обогащенная глинистыми частицами каолиновая глина Челябинского месторождения. Гранулометрический и минеральный составы природной и обогащенной глин приведен в табл. 1.

Влияния давления на изменение структурного пакета минерала каолинита

Изменение структуры на уровне пакета каолинита, обработанного давлением, может осуществляться за счет выноса и смещения атомов Al, Fe, Mg, Si, слагающих окта- и тетраэдрические листы каолинита. Для оценки дефектности в структурном пакете исследовано изменение химического состава каолина, подверженного давлению. Дефектность, возникающая за счет смещения атомов, слагающих окта- 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. 2.

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.

На рис. 1 представлены результаты экспериментальных исследований обогащенной каолиновой глины, подверженной стрессовому давлению.

Из полученных данных видно, что с увеличением давления до 800 МПа содержание оксидов Al_2O_3 уменьшается соответственно от 25,47 до 23,49 %,

Таблица 1

Гранулометрический и минеральный составы каолина

Содержание фракций, %									
Глина	$\Phi_{<0,1}$*	$\Phi_{0,1–0,2}$	$\Phi_{0,2–0,5}$	$\Phi_{0,5–1}$	$\Phi_{1–2}$	$\Phi_{2–5}$	$\Phi_{5–50}$	$\Phi_{50–100}$	$\Phi_{>100}$
Природная	44,50						45,70	9,55	0,25
Обогащенная	0,70	1,22	5,54	14,8	30,10	41,22	6,42	0	0

Содержание минералов, %					
Глина	Кварц	Монтмориллонит	Каолинит	КПШ	Иллит
Природная	19,0	1,0	73,9	0	6,1
Обогащенная	7,6	15,6	76,7	0,1	0

Примечание: размер фракций указывается в микрометрах.

Таблица 2

Химический состав обогащенной каолиновой глины

Глина	Оксид, массовая доля, %										
	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	P_2O_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

Таблица 3

Коэффициенты корреляции

Показатель	Класс 1						Класс 2					
	Al_2O_3	SiO_2	MgO	$Fe_2O_{3\ общ.}$	Al_2O_3/ SiO_2	Мк	Al_2O_3	SiO_2	MgO	$Fe_2O_{3\ общ.}$	Al_2O_3/ SiO_2	Мк
P, МПа	–0,86	0,64	–0,50	–0,53	–0,83	0,67	–0,82	0,20	–0,80	0,52	–0,80	–0,75

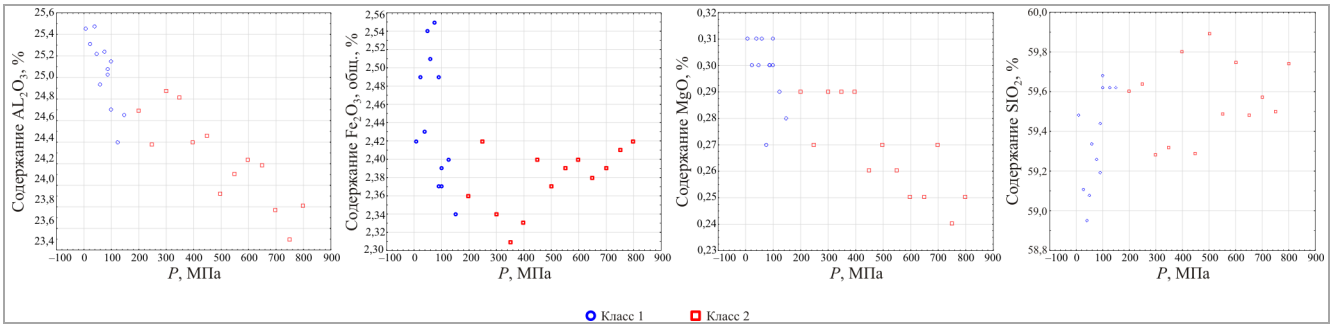

Рис. 1. Изменение химического состава обогащенной каолиновой глины, подверженной стрессовому давлению

а MgO – от 0,31 до 0,24 %. Содержание SiO_2 увеличивается с 58,95 до 59,89 %, а остальные оксиды (Fe_2O_3 и др.) изменяются разнонаправленно.

Уменьшение оксидов Al_2O_3 связано, вероятно, с удалением атомов Al из октаэдрической сетки каолинита во всем диапазоне прилагаемых давлений. Изменение содержания Fe_2O_3 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 увеличение содержания Fe, что связано, вероятно, с вхождением атомов железа в кристаллическую решетку минерала.

Рост оксидов кремния связан, вероятно, с увеличением содержания кварца [26], 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 предыдущих исследований [27]. Так как вакантные места, покинутые атомами Si, являются энергетически сильными, атомы Al занимают их, а свободные атомы Si, вступая в реакцию с атомами кислорода, образуют новые тетраэдры (кварц). При этом содержание кварца увеличивается на 1 %.

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», образованных путем выноса атомов из кристаллической решетки, реализуются в виде «дырочных» энергетических центров, во многом определяющих физико-химические свойства каолина [28, 29]. 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 $r_т$, полученного при $k = n^{-2}$ (степень свободы) и $\alpha = 0{,}05$ (уровень значимости). Результаты расчетов коэффициентов парной корреляции приведены в табл. 3.

Из данных табл. 3 видно, что в классе 1 (P = 0–150 МПа) давление существенно влияет на изменение Al_2O_3 ($r_p = -0{,}86 > r_т = 0{,}34$), MgO ($r_p = -0{,}50 > r_т = 0{,}34$), Fe_2O_3 ($r_p = -0{,}53 > r_т = 0{,}34$) и SiO_2 ($r_p = 0{,}64 > r_т = 0{,}34$), то есть на формирование дефектов в октаэдрической и тераэдрической сетках каолинита. В классе 2 (P = 150–800 МПа) наблюдается иная закономерность: стрессовое давление формирует дефекты в основном в октаэдрической сетке каолинита, что подтверждает статистическая связь между давлением и содержанием оксида алюминия ($r_p = -0{,}82 > r_т = 0{,}34$) и MgO ($r_p = -0{,}80 > r_т = 0{,}34$). Дефектность в тетраэдрической сетке выявить не удалось, о чем свидетельствуют незначимые статистические связи между P и SiO_2 ($r_p = 0{,}20 < r_т = 0{,}34$).

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 «прочности» связей вплоть до полного их разрушения между атомами (ионами) в структурном пакете. Поэтому ниже рассмотрим изменения «прочности» связей между атомами при помощи метода инфракрасной спектроскопии (ИК).

Влияние давления на изменение дефектности в пакете каолинита по данным ИК-спектроскопии. Оценка дефектности в структурном пакете каолинита выполнялась методом инфракрасной спектроскопии. На ИК-спектрограмме связь между атомами в структурном пакете выражается в виде рефлексов (пиков), которые можно характеризовать через следующие показатели: волновое число (ν) и площадь рефлекса (S).

С физической точки зрения площадь рефлекса S (интегральная интенсивность поглощения) трактуется нами как амплитуда колебания каждого атома в изучаемой группе, например Al–OH. При S, стремящейся к нулю, амплитуда колебаний атомов в исследуемой группе

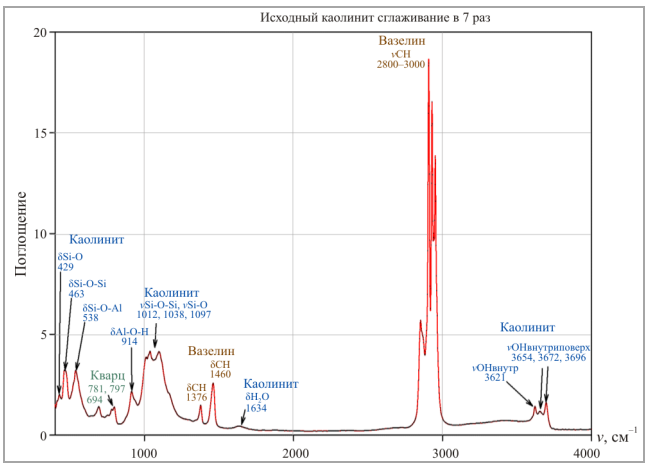

Рис. 2. Инфракрасный спектр исходного каолинита: ν = 400–1200 см$^{-1}$ и ν = 3600–3720 см$^{-1}$

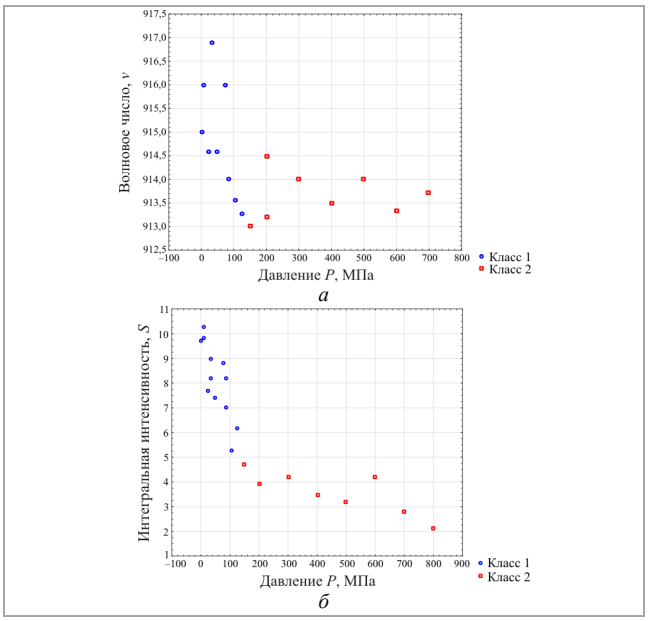

Рис. 3. Изменение «прочности» связей между δAl–OH–Al от давления (P) по критериям: *а* – волновое число (ν); *б* – интегральная интенсивность пропускания (S)

достигает таких пределов, когда связь между ними полностью разрушается. Поэтому показатель S можно использовать как критерий оценки «прочности» связей атомных (ионных) групп, слагающих пакет каолинита, что не противоречит данным предыдущих исследований [30, 31].

Волновое число характеризует резонансную частоту между атомами исследуемой группы, то есть является показателем интенсивности валентных или деформационных колебаний атомных групп. Изменение резонансной частоты свидетельствует о том, что валентные или деформационные колебания атомных групп изменяются, а значит и изменяется структура пакета каолинита. При этом уменьшение волнового числа трактуется нами как потеря связи между атомами. Поэтому показатель ν можно использовать как критерий изменения структуры пакета каолинита.

Другим показателем изменения структуры пакета каолинита могут служить полосы валентных колебаний гидроксильных групп (OH) октаэдрического листа. Бездефектный (упорядоченный) каолинит имеет четыре четкие полосы поглощения OH при волновых числах 3695; 3670; 3650 и 3620 см$^{-1}$. При увеличении дефектности каолинита, полосы 3670 и 3650 см$^{-1}$ сливаются в один нечеткий пик [22, 32].

Критерий $K_3 = I_{3695}/I_{3620}$, то есть отношение интенсивностей полос поглощения внутриповерхностных гидроксильных групп $\nu OH_{в.п.}$ (I_{3695}) к внутренним гидроксильным группам $\nu OH_{вн.}$ (I_{3620}), а также $K_4 = I_{3695}/I_{915}$ – отношение внутриповерхностных гидроксильных групп $\nu OH_{в.п.}$ (I_{3695}) к δAl-OH-Al (I_{915}) – можно использовать для оценки дефектности структуры каолинита [33]. Эти критерии интерпретируются следующим образом: чем ниже их значения, тем более дефектен структурный пакет каолинита.

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. Результаты экспериментальных исследований «прочности» связей δAl–OH–Al при волновом числе 914 см$^{-1}$ в каолините, подверженном стрессовому давлению, в режиме пропускания приведены на рис. 3.

Из рис. 3 видно, что с увеличением давления до 150 МПа площадь рефлекса (S) и волновое число (ν) 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 ниже 150 МПа оказывает более существенное влияние, чем выше 150 МПа (табл. 4).

Таким образом, при давлении < 150 МПа по показателям S и ν фиксируем снижение прочности связей между Al и OH вплоть до их разрушения, что дает объяснение механизму формирования процесса выноса ионов Al из октаэдрического листа каолинита, что не противоречит данным исследований [34].

Оценка дефектности структуры пакета каолинита по валентным колебаниям гидроксильных групп. Результаты экспериментальных исследований показали, что исходный образец каолинита имеет три четких пика колебаний OH-групп: 3696; 3654; 3620 см$^{-1}$ и один слабо выраженный пик – 3672 см$^{-1}$ (рис. 4).

При обработке каолинита стрессовым давлением от 10 до 400 МПа слабовыраженный пик 3672 см$^{-1}$ переходит в плечо. При давлениях от 450 до 700 МПа происходит слияние плеча 3672 см$^{-1}$ и пика 3654 см$^{-1}$, что характерно для дефектной структуры каолинита. При более высоких давлениях (до 800 Мпа) выделяются только два пика – около 3696 и 3621 см$^{-1}$. Это свидетельствует о влиянии давления на повышение дефектности структурного пакета каолинита. Полученные результаты не противоречат данным [31, 35].

Оценка дефектности каолинита по интенсивности полос поглощения гидроксильных групп. На рис. 5 приведены результаты исследований изменения интенсивностей полос поглощения гидроксильных групп K_3 = I3695/3620 и K_4 = I3695/915 под воздействием давления. Можно проследить, что при увеличении давления наблюдается тенденция уменьшения K_3 = I3695/3620 от 1,3 до 0,88, а K_4 = I3695/915 от 0,8 до 0,6. Наиболее значимо эти изменения происходят в интервале давлений от 0 до 150 МПа (класс 1), чем от 150 до 800 МПа (класс 2), что согласуется с данными в работе В.В. Середина и др. [36].

Выявленная зависимость уменьшения $I_{3695}/_{3620}$ и $I_{3695}/_{915}$ при увеличении давления свидетельствует о том, что при воздействии на каолинит давлением нарушаются связи между ионами Al и OH: эти ионы выносятся из октаэдрического листа, тем самым повышая дефектность пакета каолинита, что не противоречит данным Fang et al. [15].

Для количественной оценки влияния давления на $K_{3\,(3695/3620)}$ и $K_{4\,(3695/915)}$ проведен корреляционный анализ (табл. 5).

Можно проследить, исходя из полученных данных, что между давлением и $K_{3\,(3695/3620)}$, $K_{4\,(3695/915)}$ наблюдаются статистические связи. Это свидетельствует о том, что

Таблица 4

Влияние давления на формирование дефектности структурных элементов каолина

Структурный элемент	Показатель дефектности	Дефектность структурного элемента	
		P = 0–150 МПа	P = 150–800 МПа
Пакет	Содержание ионов Al, %	Возрастает	Возрастает
Минерал	Область когерентного рассеивания, Мк, Å	Уменьшается	Возрастает
Коллоид	Дзета-потенциал, мВ	Уменьшается	Не определено
Агрегат	Сила адгезии, $F_п$	Возрастает	Возрастает

Таблица 5

Корреляционная матрица

Показатель	Класс 1		Класс 2	
	$K_{3\ (3695/3620)}$	$K_{4\ (3695/915)}$	$K_{3\ (3695/3620)}$	$K_{4\ (3695/915)}$
P, МПа	–0,84	–0,87	0,27	–0,56

давление оказывает существенное влияние на формирование дефектов на уровне структурных пакетов каолинита.

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. Влияние давления на изменение структуры минерала каолинит.

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

Оценка дефектности минерала по данным δH–O–H. Известно, что пакеты каолинита связаны между собой водородной связью, то есть ионы поверхностных гидроксильных групп 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 приведены на рис. 7.

Из данных рис. 7 видно, что при давлении до 150 МПа наблюдается увеличение интегральной интенсивности пропускания S, а при увеличении давления до 800 МПа, наоборот, S снижается. Подобная закономерность свидетельствует о том, 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 выносится около 2 % ионов Al за счет разрушения связи между Al и OH. Гидроксильные группы, диссоциируя, 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. Полученные данные не противоречат исследованиям [37].

Оценка дефектности минерала по данным дифрактометрических исследований. Анализ дифрактограмм (рис. 8) показал, что наиболее чувствительными показателями, характеризующими изменения структуры минералов при давлении, являются: полуширина рефлекса (h_1), интегральная интенсивность – площадь пика (s_1), межплоскостное расстояние (d_1) и угол 2θ (a_1) дифракционного максимума отражения [38].

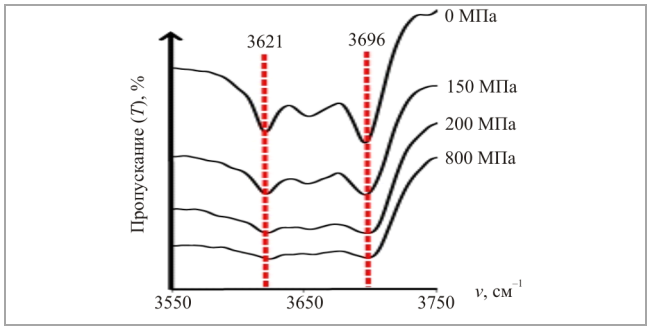

Рис. 4. Инфракрасный спектр образцов каолинита, подверженных сжатию, в диапазоне волновых чисел 3550–3750 см$^{-1}$

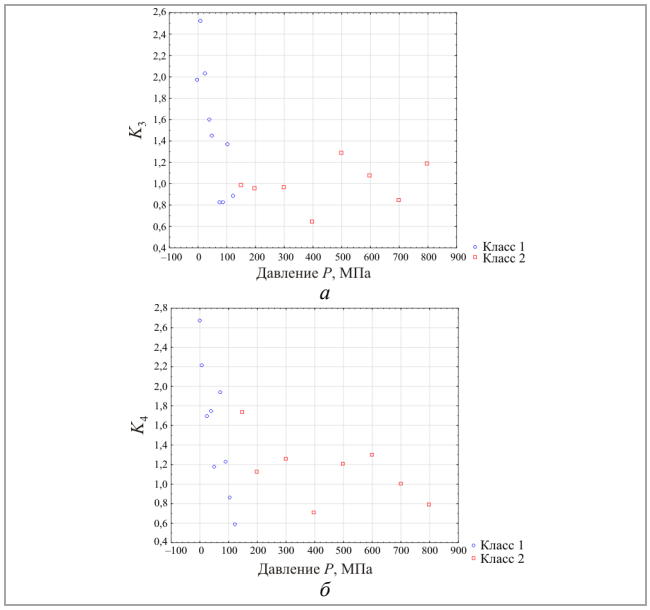

Рис. 6. Изменение интенсивности полос поглощения: *а* – $K_{3\ (3695/3620)}$; *б* – $K_{4\ (3695/914)}$ от давления (P)

Для повышения надежности и достоверности оценки дефектности структуры минерала каолинита использован комплексный показатель «Размер области когерентного рассеяния» (ОКР). Областью когерентного рассеяния называется кристалл с бездефектной структурой. Этот показатель коррелирует с энергетической активностью частиц. Малые значения ОКР свидетельствуют, что микроблоки имеют небольшие размеры и характеризуется высокими значениями емкости катионного обмена [38], то есть энергетический потенциал частицы высок. Кроме того, в работе В.Г. Шлыкова [39] отмечено, что при малой величине ОКР между микроблоками, как правило,

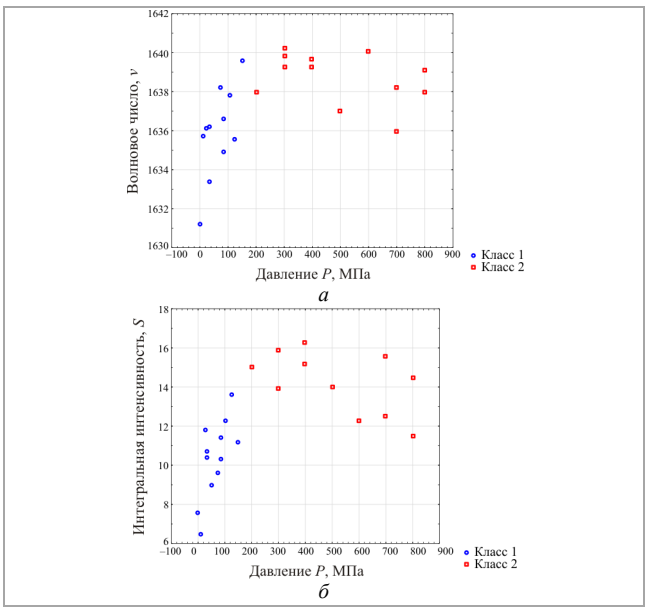

Рис. 7. Изменение «прочности» связей между ионами δH–O–H от давления (*P*) по критериям: *а* – волновое число (ν); *б* – интегральная интенсивность пропускания (*S*)

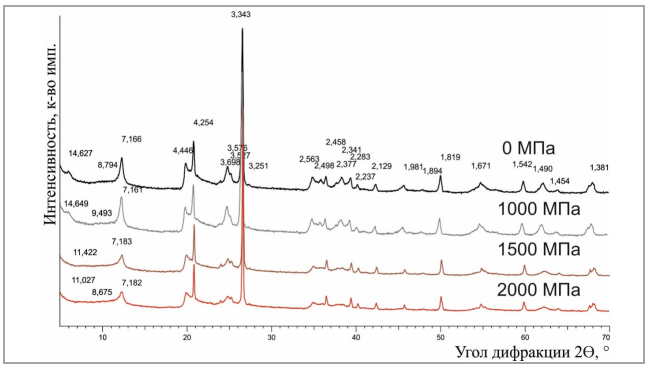

Рис. 8. Дифрактограммы проб каолиновой глины: исходной и после воздействия давлением

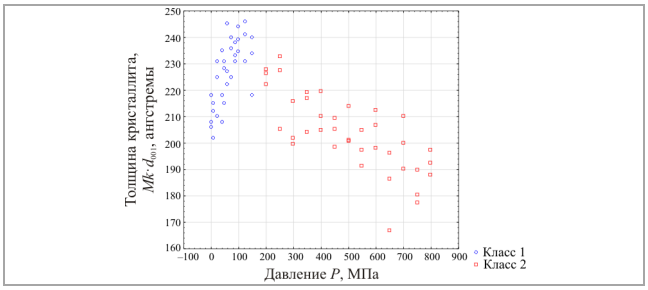

Рис. 9. Влияние давления на изменение толщины (*Мк*) кристаллита

находятся молекулы воды, которые облегчают произвольное смещение пакетов относительно друг друга, что приводит к возрастанию энергетической активности на поверхности частиц. Так, при ОКР, выраженной через показатель *Мк* > 40 (количество пакетов в бездефектных кристаллитах), емкость катионного обмена (ЕКО) составляет 2–5 мг-экв/100 г, при *Мк* = 40–25 емкость увеличивается до ЕКО = = 6–12 мг-экв/100 г, а при *Мк* < 25 емкость принимает наибольшие значения – ЕКО > 12 мг-экв/100 г [38].

Поэтому в качестве комплексного показателя можно использовать критерий *Мк* (область когерентного рассеивания), связывающий полуширину рефлекса, угол дифракционного максимума отражения и длину волны рентгеновского излучения. *Мк* рассчитывается с помощью формулы Шеррера по ширине первого базального рефлекса [12]:

$$Мк = \lambda/\cos\Theta \cdot h_1,$$

где λ = 1,54060 Å – длина волны рентгеновского излучения; Θ – угол дифракции; h_1 – полуширина базального рефлекса.

На рис. 9 приведено поле корреляции между показателями *Мк* и *P* в каолиновой глине: в каолиновой глине с увеличением давления до 125–150 МПа наблюдается возрастание толщины кристаллита (*Мк*); при дальнейшем увеличении давления до 800 МПа фиксируется уменьшение *Мк*.

То есть с возрастанием 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 %.

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 > 150 МПа наблюдается увеличение дефектности кристаллита за счет смещения пакетов между собой (см. табл. 4).

Влияния давления на изменение структуры каолина на уровне коллоида (частицы)

Известно, что глинистые частицы (коллоиды) формируют на своей поверхности ДЭС (двойной электрический слой), который во многом определяется энергетическим потенциалом поверхности частицы. Одним из показателей энергетического потенциала является дзета-потенциал [40], который образуется на границе скольжения между адсорбционным и диффузионным слоями. Дзета-потенциал определяется зарядом (дефектностью) частицы, поэтому его можно использовать как показатель дефектности частицы.

На рис. 10 приведены результаты экспериментальных исследований влияния давления на дзета-потенциал частиц каолина: при увеличении давления до 150 МПа дефектность структуры уменьшается за счет увеличения плотности коллоида (r_p = 0,67). В диапазоне давления 150–800 МПа выявить влияние давления (r_p = 0,37) на формирование дефектности достаточно сложно (см. табл. 4).

Влияния давления на изменение структуры каолина на уровне агрегата

Изменение структуры агрегата связано с процессами дробления крупных структурных элементов и процессами сжатия и уплотнения частиц каолина под действием внешнего давления. Эти изменения проявляются в виде изменения морфологии поверхности агрегата, которую можно выразить через показатель шероховатости поверхности агрегата. Шероховатость поверхности агрегата реализуется через поверхностную энергию, поэтому в качестве критерия оценки дефектности структуры агрегата используем энергетический показатель: сила адгезии поверхности агрегата ($F_п$). Измерения сил адгезии проведены на АСМ (атомно-силовой микроскоп) NT-MDT NTEGRA Prima (Россия). Обработку и количественный анализ АСМ-изображений осуществляли с помощью программы Nova 1.1.1 Revision 14785 NT-MDT Tech.

Результаты экспериментальных исследований изменения сил адгезионного взаимодействия ($F_п$) между кантилевером и поверхностью агрегата, подверженного сжатию, приведены на рис. 11.

Из данных рис. 11 видно, что во всем исследованном диапазоне давлений сила адгезии возрастает. При этом в диапазоне 0–150 МПа влияние давления на силу адгезии выше, чем в интервале давлений 150–800 МПа.

Результаты корреляционного анализа показывают, что расчетные значения коэффициентов корреляции (r_p) больше

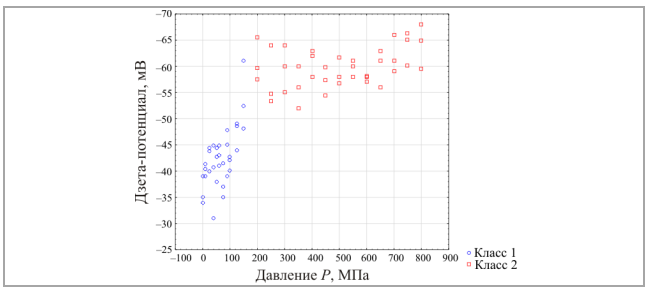

Рис. 10. Влияние давления на изменение дзета-потенциала (ζ) коллоида

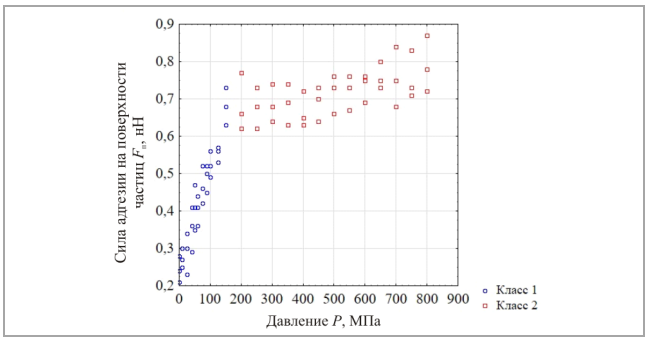

Рис. 11. Изменение сил адгезии ($F_п$) на поверхности агрегата каолина от давления (P)

критического значения коэффициента корреляции ($r_т$ = 0,27), рассчитанного при n = 54, α = 0,05. Поэтому можно утверждать, что давление оказывает влияние на формирование сил адгезии на поверхности агрегата. При этом в классе 1 наблюдается более тесная статистическая связь между давлением и силой адгезионного взаимодействия, чем в классе 2. Об этом свидетельствуют более высокие значения коэффициентов корреляции: так, для агрегата в классе 1 между P и $F_п$ расчетный коэффициент корреляции составляет 0,95, а в классе 2 – r_p = 0,58.

Выявленные изменения сил адгезии от давления связаны со структурными изменениями (дефектностью) агрегата, что не противоречит данным E. Galan [41].

Таким образом, техногенная обработка глин оказывает разнонаправленное воздействие на формирование их состава, структуры и свойств [42–46].

Заключение

1. Высокое давление оказывает разнонаправленное воздействие на формирование дефектности структурных элементов каолина: пакета, минерала, коллоида и агрегата.

2. В пакете минерала каолинита с увеличением давления дефектность возрастает. Дефекты формируются за счет выноса из октаэдрического и тетраэдрического листов ионов Al, Fe, Mg, Si. Наиболее чувствительными к давлению являются ионы Al. Вынос ионов влечет за собой деформации пакета и формирование «дырочных» энергетических центров. Давление до 0–150 МПа оказывает большее влияние на формирование дефектности (r_p = 0,86), чем давление в пределах 150–800 МПа (r_p = 0,82).

3. В минерале каолините при давлениях до 150 МПа наблюдается уменьшение дефектности за счет упорядочивания структуры (r_p = 0,67). При давлениях больше 150 МПа наблюдается увеличение дефектности минерала каолинита (r_p = –0,72) за счет разрушения водородных связей между пакетами, что влечет за собой скольжение и вращение структурных пакетов между собой.

4. В коллоиде (частице) при увеличении давления до 150 МПа дефектность структуры уменьшается за счет увеличения плотности коллоида (r_p = 0,67). В диапазоне 150–800 МПа выявить влияние давления на формирование дефектности достаточно сложно (r_p = 0,37).

5. В агрегате при увеличении давления до 150 МПа дефектность структуры возрастает за счет дробления частиц, скольжения и смещения частиц между собой (r_p = 0,95). В диапазоне 150–800 МПа выявить влияние давления на формирование дефектности достаточно сложно (r_p = 0,58), хотя с увеличением давления тенденция возрастания дефектности сохраняется.

Список литературы

1. Осипов В.И., Соколов В.Н., Румянцева Н.А. Микроструктура глинистых пород. – М.: Недра, 1989. – 211 с.
2. Осипов В.И., Соколов В.Н. Глины и их свойства. – М.: Геос, 2013. – 576 с.
3. 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.
4. Пушкарева Г.И. Влияние температурной обработки брусита на его сорбционные свойства // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2000. – № 6. – С. 90–93.
5. Range K.J., Range A., Weiss A. Fire-clay type kaolinite or fire-clay mineral. Experimental classification of kaolinite-halloysite minerals // Proc. Int. Clay Conf. – Tokyo, 1969. – P. 3–13.
6. Сорбционные свойства УФ-активированных глин Ангольских месторождений / Ж.А. Сапронова, В.С. Лесовик, М.Ж. Гомес, К.И. Шайхиева // Вестник КазНИТУ. – 2015. – Т. 18, № 1. – С. 91–93.
7. Физико-химическая механика дисперсных минералов / С.П. Ничипоренко, Н.Н. Круглицкий, А.А. Панасевич, В.В. Хилько. – Киев: Наукова думка, 1974. – 243 с.
8. The effect of micronization on kaolinites and their sorption behavior / G. Suraj, C.S.P. Iyer, S. Rugmini, M. Lalithambika // Applied Clay Science. – 1997. – Vol. 12, № 1–2. – P. 111–130. DOI: 10.1016/S0169-1317(96)00044-0
9. Коссовская А.Г., Шутов В.Д., Дриц В.А. Глинистые минералы – индикаторы глубинного изменения терригенных пород // Геохимия, минералогия и петрография осадочных образований / под ред. акад. Д.И. Щербакова. – М.: Изд-во АН СССР, 1963. – С. 120–131.
10. 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.
11. 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.
12. Франк-Каменецкий В.А. Рентгенография основных типов породообразующих минералов (слоистые и каркасные силикаты). – Л.: Недра, 1983. – 359 с.
13. La Iglesia A. Pressure induced disorder in kaolinite // Clay Minerals. – 1993. – Vol. 28, № 2. – P. 311–319. DOI: 10.1180/claymin.1993.028.2.11
14. The effect of pressure on order/disorder in kaolinite under wet and dry conditions / E. Galan, P. Aparicio, A. Gonzalez, A. La Iglesia // Clays and Clay Minerals. – 2006. – Vol. 54, №. 2. – P. 230–239. DOI: 10.1346/CCMN.2006.0540208
15. Pressure dependence of the electronic structure in kaolinite: a first-principles study / Fang [et al.] // Modern Physics Letters B. – 2017. – Vol. 31, № 12. – P. 1–10. DOI: 10.1142/S0217984917501949
16. Insights into the high-pressure behavior of kaolinite from infrared spectroscopy and quantum-mechanical calculations / Welch [et al.] // Physics and Chemistry of Minerals. – 2012. – Vol. 39 (2). – P. 143–151. DOI: 10.1007/s00269-011-0469-5
17. Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ // Успехи химии. – 2006. – Т. 75, № 3. – С. 203–216. DOI: 10.1070/RC2006v075n03ABEH001205
18. 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. – Vol. 28, № 3. – P. 325–352. DOI: 10.1180/claymin.1993.028.3.01
19. Kossovskaya A.G., Shutov V.D. Facies of regional epi- and metagenesis // International Geology Review. – 1965. – Vol. 7, № 7. – P. 1157–1167. DOI: 10.1080/00206816509474768
20. 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.
21. Пущаровский Д.Ю. Рентгенография минералов. – М.: Геоинформмарк, 2000. – 288 с.
22. Тарасевич Б.Н. Основы ИК спектроскопии с преобразованием Фурье. Подготовка проб в ИК-спектроскопии: учеб. пособие. – М.: МГУ, 2012. – 22 с.
23. Коровкин М.В. Инфракрасная спектроскопия карбонатных минералов: учеб. пособие. – Томск: Изд-во Томского политехн. ун-та, 2012. – 80 с.
24. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия: пер. с англ. – М.: Мир, 1982. – 328 с.
25. Кубекова Ш.Н., Танау А. Использование метода ИК-спектроскопии для определения молекулярного состава неорганических веществ: метод. указания к лабораторным занятиям. – Алматы: КазНТУ имени К.И. Сатпаева, 2014. – 17 с.
26. Changes of energy potential on clay particle surfaces at high pressures / V.V. Seredin, T.Yu. 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
27. Котельников Д.Д., Конюхов А.И. Глинистые минералы осадочных пород. – М.: Недра, 1986. – 247 с.
28. 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. Геология. – 2018. – Т. 17, № 4. – С. 359–369. DOI: 10.17072/psu.geol.17.4.359
29. 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
30. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры минералов. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1976. – 190 с.
31. Влияние давления на структуру каолинита в огнеупорных глинах Нижне-Увельского месторождения по данным ИК-спектроскопии / О.С. Ситева, Н.А. Медведева, В.В. Середин, Д.В. Иванов, К.А. Алванян // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2020. – Т. 331, № 6. – С. 208–217. DOI: 10.18799/24131830/2020/6/2690

32. Уоррел У. Глины и керамическое сырье: пер. с англ. – М.: Мир, 1978. – 241 с.
33. Лазарев А.Н., Миргородский А.П., Игнатьев И.С. Колебательные спектры сложных окислов: силикаты и их аналоги / АН СССР. Ин-т химии силикатов им. И. В. Гребенщикова. – Л.: Наука, Ленингр. отд-ние, 1975. – 296 с.
34. Infrared and Raman Spectroscopies of Clay Minerals / W.P. Gates, J.T. Kloprogge, J. Madejova, F. Bergaya, W.P. Gates, S. Petit. – 2017. – Vol. 8.
35. Некоторые особенности проявления несовершенства каолинитов на их инфракрасных спектрах поглощения / М.А. Пластинина [и др.] // Минералогический сборник. – 1979. – № 33, вып. 1. – С. 27–32.
36. Changes in physical 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. – Vol. 4, № 3. – P. 22.
37. 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
38. Шлыков В.Г. Рентгеноструктурный анализ минерального состава дисперсного грунта. – М.: Геос, 2006. – 176 с.
39. Шлыков В.Г. Использование структурных характеристик глинистых минералов для оценки физико-химических свойств дисперсных грунтов // Геоэкология. – 2000. – № 1. – С. 43–52.
40. Середин В.В., Красильников П.А., Медведева Н.А. Изменение электрокинетического потенциала глинистых коллоидов в водной и углеводородной средах // Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геокриология. – 2017. – № 1. – С. 66–74.
41. Изучение свойств глинистых пород при разработке соляных месторождений // В.В. Середин, Н.А. Медведева, Ю.О. Мальгина, Т.А. Пешкова // Современные технологии в строительстве. Теория и практика. – 2016. – Т. 2. – С. 451–454.
42. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. – Киев: Наукова думка, 1975. – 351 с.
43. Characterization and differentiation of kaolinites from selected Czech deposits using infrared spectroscopy and differential thermal analysis / L. Vaculíkova, E. Plevová, S. Vallová, I. Koutník // Acta Geodynamica et Geomaterialia. – 2011. – Vol. 8, № 1. – P. 59–67.
44. Laita E., Bauluz B. Mineral and textural transformations in aluminium-rich clays during ceramic firing // Applied Clay Science. – 2018. – Vol. 152. – P. 284–294. DOI: 10.1016/j.clay.2017.11.025
45. Effect of thermochemical activation of clay raw materials on phase formation, microstructure and properties of aluminosilicate proppants / T.V. Vakalova, A.A. Reshetova, I.B. Revva, P.G. Rusinov, D.I. Balamygin // Applied Clay Science. – 2019. – Vol. 183. – P. 105335. DOI: 10.1016/j.clay.2019.105335
46. Sruthi P.L., Reddy P.H. Swelling and mineralogical characteristics of alkali-transformed kaolinitic clays // Applied clay science. – 2019. – Vol. 183. – P. 105353. DOI: 10.1016/j.clay.2019.105353

Refernces

1. Osipov V.I., Sokolov V.N., Rumiantseva N.A. Mikrostruktura glinistykh porod [Clay microstructure]. Moscow: Nedra, 1989, 211 p.
2. Osipov V.I., Sokolov V.N. Gliny i ikh svoistva [Clays and their properties]. Moscow: Geos, 2013, 576 p.
3. Kara-Sal B.K., Sapelkina T.V. Povyshenie adsorbtsionnykh svoistv glinistykh porod Tuvy v zavisimosti ot metodov aktivatsii [Increasing the adsorption properties of Tuva clay rocks depending on activation methods]. *Aktual'nye problemy sovremennoi nauki*, 2012, no. 5, p. 158-162.
4. Pushkareva G.I. Vliianie temperaturnoi obrabotki brusita na ego sorbtsionnye svoistva [Influence of temperature treatment of brucite on its sorption properties]. *Fiziko-tekhnicheskie problemy razrabotki poleznykh iskopaemykh*, 2000, no. 6, pp. 90-93.
5. Range K.J., Range A., Weiss A. Fire-clay type kaolinite or fire-clay mineral. Experimental classification of kaolinite-halloysite minerals. *Proc. Int. Clay Conf.* Tokyo, 1969, pp. 3-13.
6. Sapronova Zh.A., Lesovik V.S., Gomes M.Zh., Shaikhieva K.I. Sorbtsi-onnye svoistva UF-aktivirovannykh glin Angol'skikh mestorozhdenii [Sorption properties of UV-activated clays of Angola deposits]. *Vestnik Kazakhskogo natsional"nogo tekhnicheskogo universiteta*, 2015, vol. 18, no. 1, pp. 91-93.
7. 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, 243 p.
8. 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, no. 1-2, pp. 111-130. DOI: 10.1016/S0169-1317(96)00044-0
9. Kossovskaia A.G., Shutov V.D., Drits V.A. Glinistye mineraly – in-dikatory glubinnogo izmeneniia terrigennykh porod [Clay minerals – indicators of deep changes in terrigenous rocks]. *Geokhimiia, mineralogiia i petrografiia osadochnykh obrazovanii*. Ed. akademik D.I. Shcherbakov. Moscow: Izdatel'stvo Akademii nauk SSSR, 1963, pp. 120-131.
10. 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.
11. Frank-Kamenetskii V.A., Kotov N.V., Goilo E.A. Izmenenie struktury glinistykh mineralov v razlichnykh temodinamicheskikh usloviiakh [Changes in the structure of clay minerals under different temodynamic conditions]. *Rentgenografiia mineral'nogo syr'ia*. Moscow: Nedra, 1970, no. 7, pp. 166-174.
12. Frank-Kamenetskii V.A. Rentgenografiia osnovnykh tipov porodoobrazuiushchikh mineralov (sloistye i karkasnye silikaty) [Radiography of the main types of rock-forming minerals (layered and frame silicates)]. Leningrad: Nedra, 1983, 359 p.
13. La Iglesia A. Pressure induced disorder in kaolinite. *Clay Minerals*, 1993, vol. 28, no. 2, pp. 311-319. DOI: 10.1180/claymin.1993.028.2.11
14. Galan E., Aparicio P., Gonzalez Â., La Iglesia A. 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
15. Fang et al. Pressure dependence of the electronic structure in kaolinite: a first-principles study. *Modern Physics Letters B*, 2017, vol. 31, no. 12, pp. 1-10. DOI: 10.1142/S0217984917501949
16. Welch et al. Insights into the high-pressure behavior of kaolinite from infrared spectroscopy and quantum-mechanical calculations. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2012, vol. 39(2), pp. 143-151. DOI: 10.1007/s00269-011-0469-5
17. 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
18. 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, no. 3, pp. 325-352. DOI: 10.1180/claymin.1993.028.3.01
19. Kossovskaya A.G., Shutov V.D. Facies of regional epi- and metagenesis // *International Geology Review*, 1965, vol. 7, no. 7, pp. 1157-1167. DOI: 10.1080/00206816509474768
20. 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 geologiia*, 2017, no. 3, pp. 18-27.
21. Pushcharovskii D.Iu. Rentgenografiia mineralov [Radiography of minerals]. Moscow: Geoinformmark, 2000, 288 p.
22. Tarasevich B.N. Osnovy IK spektroskopii s preobrazovaniem Fur'e. Podgotovka prob v IK-spektroskopii [Fundamentals of Fourier Transform IR Spectroscopy. Sample preparation in IR spectroscopy]. Moscow: Moskovskii gosudarstvennyi universitet imeni M.V. Lomonosova, 2012, 22 p.
23. Korovkin M.V. Infrakrasnaia spektroskopiia karbonatnykh mineralov [Infrared spectroscopy of carbonate minerals]. Tomsk: Tomskii politekhnicheskii universitet, 2012, 80 p.
24. Smit A. Prikladnaia IK-spektroskopiia [Applied IR Spectroscopy]. Moscow: Mir, 1982, 328 p.
25. Kubekova Sh.N., Tanau A. Ispol'zovanie metoda IK-spektroskopii dlia opredeleniia molekuliarnogo sostava neorganicheskikh veshchestv: metod. ukazaniia k laboratornym zaniatiiam [Using the method of IR spectroscopy to determine the molecular composition of inorganic substances: method. instructions for laboratory exercises]. Almaty: Kazakhskii natsional'nyi issledovatel'skii tekhnicheskii universitet imeni K.I. Satpaeva, 2014, 17 p.
26. 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
27. Kotel'nikov D.D., Koniukhov A.I. Glinistye mineraly osadochnykh porod [Clay minerals of sedimentary rocks]. Moscow: Nedra, 1986, 247 p.
28. Seredin V.V., Medvedeva N.A., Aniukhina A.V., Andrianov A.V. Za-konomernosti izmeneniia soderzhaniia sviazannoi 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. Geologiia*, 2018, vol. 17, no. 4, pp. 359-369. DOI: 10.17072/psu.geol.17.4.359
29. Medvedeva N.A., Siteva O.S., Seredin V.V. Sorbtsionnaia sposobnost' glin, podverzhennykh szhatiiu [Sorption ability of clays exposed to compression]. *Vestnik Permskogo natsional'nogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Geologiia. Neftegazovoe i gornoe delo*, 2018, vol. 18, no. 2, pp. 118-128. DOI: 10.15593/2224-9923/2018.4.2
30. Pliusnina I.I. Infrakrasnye spektry mineralov [Infrared spectra of minerals]. Moscow: Moskovskii gosudarstvennyi universitet imeni M.V. Lomonosova, 1976, 190 p.
31. Siteva O.S., Medvedeva N.A., Seredin V.V., Ivanov D.V., Alvanian K.A. Vliianie davleniia na strukturu kaolinita v ogneupornykh glinakh Nizhne-Uvel'skogo mestorozhdeniia po dannym IK-spektroskopii [Influence of pressure on the structure of kaolinite in fire-clays of the Nizhne-Uvelskogo deposit by IR spectroscopy]. *Izvestiia Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Inzhiniring georesursov*, 2020, vol. 331, no. 6, pp. 208-217. DOI: 10.18799/24131830/2020/6/2690
32. Uorrel U. Gliny i keramicheskoe syr'e [Clays and ceramic raw materials]. Moscow: Mir, 1978, 241 p.
33. Lazarev A.N., Mirgorodskii A.P., Ignat'ev I.S. Kolebatel'nye spektry slozhnykh okislov: silikaty i ikh analogi [Vibrational spectra of complex oxides: silicates and their analogues]. Leningrad: Nauka, Leningradskoe otdelenie, 1975, 296 p.
34. 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.
35. Plastinina M.A. et al. Nekotorye osobennosti proiavleniia nesovershenstva kaolinitov na ikh infrakrasnykh spektrakh pogloshcheniia [Some features of the manifestation of imperfection of kaolinite in their infrared absorption spectra]. *Mineralogicheskii sbornik*, 1979, no. 33, iss. 1, pp. 27-32.
36. Seredin V.V., Rastegayev A.V., Panova E.G., Medvedeva N.A. Changes in physical properties of clay under compression. *International Journal of Engineering and Applied Sciences*, 2017, vol. 4, no. 3, 22 p.
37. Zhu Xiaoyan, Zhu Zhichao, Lei Xinrong, Yan Chunjie 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
38. Shlykov V.G. Rentgenostrukturnyi analiz mineral'nogo sostava dispersnogo grunta [X-ray diffraction analysis of the mineral composition of dispersed soil]. Moscow: Geos, 2006, 176 p.
39. Shlykov V.G. Ispol'zovanie strukturnykh kharakteristik glinistykh mineralov dlia otsenki fiziko-khimicheskikh svoistv dispersnykh gruntov [Using the structural characteristics of clay minerals to assess the physicochemical properties of dispersed soils]. *Geoekologiia*, 2000, no. 1, pp. 43-52.
40. Seredin V.V., Krasil'nikov P.A., Medvedeva N.A. Izmenenie elektrokineticheskogo potentsiala glinistykh kolloidov v vodnoi i uglevodorodnoi sredakh [Variation of electrokinetic potential of clayey colloids in aquatic and hydrocarbon media]. *Geoekologiia. Inzhenernaia geologiia, gidrogeologiia, geokriologiia*, 2017, no. 1, pp. 66-74.
41. Seredin V.V., Medvedeva N.A., Mal'gina Iu.O., Peshkova T.A. Izuchenie svoistv glinistykh porod pri razrabotke solianykh mestorozhdenii [Study of the properties of clay rocks in the development of salt deposits]. *Sovremennye tekhnologii v stroitel'stve. Teoriia i praktika*, 2016, vol. 2, pp. 451-454.
42. Tarasevich Iu.I., Ovcharenko F.D. Adsorbtsiia na glinistykh mineralakh [Adsorption on clay minerals]. Kiev: Naukova dumka, 1975, 351 p.
43. Vaculíkova 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, pp. 59-67.
44. Laita E., Bauluz B. Mineral and textural transformations in aluminium-rich clays during ceramic firing. *Applied Clay Science*, 2018, vol. 152, p. 284-294. DOI: 10.1016/j.clay.2017.11.025
45. Vakalova T.V., Reshetova A.A., Revva I.B., Rusinov P.G., Balamygin D.I. Effect of thermochemical activation of clay raw materials on phase formation, microstructure and properties of aluminosilicate proppants. *Applied Clay Science*, 2019, vol. 183, 105335 p. DOI: 10.1016/j.clay.2019.105335
46. Sruthi P.L., Reddy P.H. Swelling and mineralogical characteristics of alkali-transformed kaolinitic clays. *Applied clay science*, 2019, vol. 183, 105353 p. DOI: 10.1016/j.clay.2019.105353