

Микроструктурные преобразования набухающих глинистых минералов

М.Г. Храмченков^{1,2*}, Ф.А. Трофимова³, Р.М. Усманов², Р.Э. Долгополов²

¹Казанское отделение МСЦ РАН, Казань, Россия

²Казанский федеральный университет, Казань, Россия

³АО «ЦНИИГеолнеруд», Казань, Россия

Рассмотрена оригинальная модель микроструктурных преобразований при набухании глин, дано термодинамическое и физико-механическое описание особенностей свойств глин в ходе процесса набухания в парах и водных растворах. В основе предлагаемой для объяснения этих свойств модели лежит представление о взаимном перемещении глинистых частиц в агрегатах глинистой породы при набухании с образованием новых пор между глинистыми частицами, образующими кристаллиты и агрегаты. В основу модели положен механизм утилизации избыточной поверхностной энергии глинистых частиц при гидратации с учетом влияния некоторых параметров среды, например, концентрации раствора, через изменение взаимной ориентации глинистых частиц, главным образом, за счет поворотов или сдвигов друг относительно друга, с образованием доступной для дальнейшего смачивания свободной поверхности. В термодинамическом описании такой процесс будет проявляться в изменении энергии поверхностного взаимодействия на смоченных участках частиц при движении во время взаимных сдвигов и поворотов. При этом также изменяется один из важнейших параметров глинистой породы – микропористость. В работе это явление было экспериментально исследовано с использованием методов статической влагоемкости и мессбауэровской (ЯГР) спектроскопии. Предложенная модель позволяет объяснить особенности процесса гидратации глины и сопоставить наблюдаемые экспериментальные данные с теоретическим описанием процесса набухания глины.

Ключевые слова: глинистые минералы, монтмориллонит, набухание, микропористость, функция набухания

Для цитирования: Храмченков М.Г., Трофимова Ф.А., Усманов Р.М., Долгополов Р.Э. (2023). Микроструктурные преобразования набухающих глинистых минералов. *Георесурсы*, 25(1), с. 108–118. <https://doi.org/10.18599/grs.2023.1.11>

1. Введение

Глины давно являются объектом интенсивного изучения для различных разделов геологии, наук и производств, связанных с добычей углеводородов, и различных отраслей технологий в силу тех функций, которые глины выполняют, и прежде всего наличия у глин ряда специфических свойств, таких как низкая проницаемость, способность к набуханию, пластичность во влажном состоянии и ряд других (Храмченков, 2003). Так, слабопроницаемые глинистые горные породы обычно играют роль водопоров (флюидоупоров для неорганических жидкостей) для водоносных или нефтяных пластов (Carlson, 2003), выступают как естественный буфер при поверхностном загрязнении подземных вод (Мироненко, Румынин, 1998), являются сырьем для строительной и других отраслей промышленности (керамика, строительные изделия, буровые растворы).

Под термином «глины» чаще всего понимают тонкозернистые осадочные горные породы, обычно пылеватые в сухом состоянии и приобретающие пластичность при увлажнении (Осипов, Соколов, 2013). Своими специфическими свойствами глины обязаны присутствию в их

составе глинистых минералов. Чаще всего глинистые минералы являются продуктом химического выветривания силикатов, главным образом полевых шпатов. Они также могут образовываться в местах гидротермальной активности (Grim, 1953). Химическое выветривание происходит в основном при углекислотном гидролизе с участием слабо-концентрированных природных растворов углекислоты, мобилизованной дождевой водой из атмосферного воздуха, а также выделяемой корнями растений, почвами или почвенной биотой (Foley, 1999). Угольная кислота разрывает связи между алюминием и кислородом кристаллической решетки полевых шпатов, высвобождая ионы других металлов и гель ортокремневой кислоты (кремнезем). Конкретный вид образовавшихся глинистых минералов зависит от условий образования, главным образом от состава исходной горной породы и климата. Кислотное выветривание богатой полевым шпатом породы, такой как гранит, в теплом влажном климате приводит к образованию каолинита. Выветривание той же породы в щелочных условиях приводит к образованию иллита. Выветривание магматических пород в щелочных условиях приводит к образованию смектита, последующее интенсивное выветривание новообразованных глинистых минералов приводит к образованию других глинистых минералов (например, так образуется гиббсит). В зависимости от формирования выделяют два типа глинистых отложений – первичные и вторичные. Первичные глины образуются в виде остаточных отложений в почве

* Ответственный автор: Максим Георгиевич Храмченков
e-mail: mkhramch@gmail.com

© 2023 Коллектив авторов

Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

и остаются на месте образования. Вторичные глины – это глины, которые были перенесены из места своего первоначального образования в результате водной эрозии и затем сформировали новые осадочные отложения. Вторичные глинистые отложения обычно локализованы в бассейнах осадконакопления, таких как озера и моря (Япаскурт, 2016).

Нас далее будут интересовать минералы группы смектитов, обладающие, как правило, в силу ряда причин способностью изменять свои механические свойства и размеры кристаллической решетки при увлажнении (набухать в парах и водных растворах). Другими словами, далее нас будут интересовать набухающие глинистые минералы (Снежкин, Лапицкий, 2021), и, главным образом, монтмориллонит.

2. Кристаллохимия монтмориллонита

Монтмориллонит – водный алюмомагнетический силикат натрия, калия, кальция и магния. Минеральный вид монтмориллонит входит, как уже отмечалось, в группу смектитов – минералов, обладающих внутрикристаллическим набуханием (Эйриш и др., 1980). Диагностируются эти минералы по изменению параметров кристаллической решетки, устанавливаемому методом рентгеновского анализа при увлажнении препаратов глиномасс (Norrish, Raussel-Colom, 1957). Монтмориллонит – высокодисперсный минерал, первичные частицы которого – силикатные слои – имеют коллоидные размеры (10^{-15} – 10^{-16} см³), причем их толщина около 1 нм. Общая базальная поверхность таких частиц составляет 750 м² на 1 г глины. Весьма существенно, что в предельном случае, в условиях полной диспергации глины при набухании в водных растворах вся эта поверхность оказывается активной.

Первичный структурный элемент монтмориллонита – силикатный слой – построен сочленением трех сеток: внутренней алюмо-кислородно-гидроксильной октаэдрической и двух наружных кремний-кислородных тетраэдрических (рис. 1). Здесь необходимо сказать, что далее мы будем придерживаться именно такой терминологии. Термин «пакет» мы будем использовать для фрагмента (элементарной ячейки) такой структуры (своеобразной вертикальной «вырезки»), как это принято в минералогии (Япаскурт, 2016). Кристаллохимические особенности монтмориллонита отражены в обобщенной формуле элементарной ячейки кристаллической решетки минерала:

$$\left\{ \left[Mg_x, Fe_y^{2+}, Fe_z^{3+}, Al_{4-x-y-z} \right]^{VI} \left[O_{20\pm m} (OH)_{4\pm m} \right] \left[Si_{8-n} Al_n \right]^{IV} \right\}^{\infty} \cdot (Me^+, Me^{2+})_{x+y+(-m)+n} \cdot 13H_2O$$

где $x + y + (-m) + n = 0,7 \div 1,0$ – указывает на величину избыточного минус-заряда в силикатном слое, (Me^+, Me^{2+}) – внеслоевые обменные катионы, $13H_2O$ – молекулярно связанная вода в форме монослоя на базальных поверхностях всех силикатных слоев.

Основные особенности кристаллической решетки минерала заключаются в следующем. За счет изоморфизма и широкой вариации состава и соотношения ионов в октаэдрах и в тетраэдрах возникает избыточный минус-заряд решетки, который компенсируется внеслоевыми (обменными) катионами щелочных и щелочноземельных металлов и молекулами воды. Количество внеслоевых

(обменных) катионов – величина обменной емкости (ОЕ) глины – составляет у большинства монтмориллонитов 100 ± 10 мг-экв. на 100 г воздушно-сухой глины.

Кристаллизация силикатных слоев, формирование кристаллитов и микроагрегатов минерала идут в контакте с парами воды и водными растворами (Эйриш и др., 1980). При этом различают три типа (три формы) связи молекул воды с активными центрами монтмориллонита (Овчаренко, 1961).

Первый тип – донорно-акцепторная связь между одним протоном молекулы воды и кислородом октаэдрической сетки, несущим избыточный отрицательный заряд. Это наиболее прочная связь, служащая мостиком между силикатным слоем и молекулами воды гидратных слоев на базальных поверхностях частиц монтмориллонита.

Второй тип – координационные связи между молекулами воды и внеслоевыми катионами, ведущие к экранированию и ослаблению связей катионов с поверхностью силикатного слоя.

Третий тип – межмолекулярные водородные связи – обеспечивают формирование единой сетки молекул воды в плоскости базальных поверхностей и между слоями по кристаллической оси С, приводящими в итоге к формированию агрегатной структуры монтмориллонита.

Установлено, что при относительном давлении паров воздуха около 92 % завершается формирование мономолекулярных сеток (слоев) воды на базальных поверхностях всех силикатных слоев (Эйриш, 1964). Количество воды при этой влажности воздуха для мономинеральной фракции монтмориллонита независимо от природы внеслоевых катионов составляет около 32 % в расчете на сухую глину (или около 13 молекул воды в

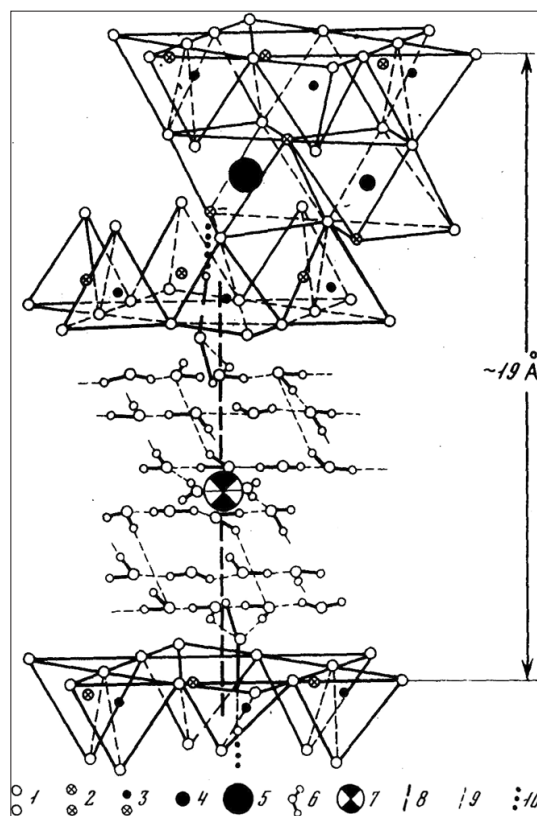


Рис. 1. Частицы монтмориллонита (элементарные силикатные слои) с пленкой межслоевой воды между ними

расчете на формальную единицу площади поверхности элементарной ячейки монтмориллонита). По механизму разворота тетраэдров выявлено, что кристаллическая структура силикатных слоев переходит в напряженное состояние с уменьшением влажности воздуха. Это позволяет объяснить нелинейное увеличение объема глины при поглощении воды. Доставка воды на базальные поверхности силикатных слоев обеспечивается эстафетным механизмом (Эйриш, 1964).

Конкретная природа и механизмы возникновения минус-зарядов, состав обменных катионов являются критериями выделения четырех кристаллохимических разновидностей (Eirish, Tret'yakova, 1970), которые во многом определяют реальное строение глинистых частиц и свойства их увлажненных субстанций (глиномасс).

1-я кристаллохимическая разновидность. Заряд возникает преимущественно за счет изоморфных замещений Al^{3+} на Mg^{2+} в октаэдрических позициях. В обменном комплексе преобладают щелочноземельные катионы. Характерно упорядоченное и равномерное распределение ионов Mg^{2+} и, соответственно, ионов кислорода, несущих избыточный отрицательный заряд в пределах силикатного слоя. Микрочастицы представлены в основном многослойными кристаллитами, включающими в большинстве случаев 4–10 силикатных слоев, связанных между собой гидратированными двухвалентными катионами. В контакте с водными растворами процесс набухания ограничен наружными базальными поверхностями кристаллитов.

2-я кристаллохимическая разновидность. Отрицательный заряд образуется по двум механизмам: за счет изоморфных замещений Al^{3+} на Mg^{2+} и Fe^{2+} (заряд $x + y$) и при частичной депротонизации ОН-групп ($-m$). Депротонизация идет параллельно с окислением ионов и обеспечивает неизменность валентного заряда в кристаллической решетке. Распределение минус-заряда в силикатных слоях неупорядоченное. В обменном комплексе таких глин преобладают одновалентные щелочные катионы. Микрочастицы представлены единичными гидратированными силикатными слоями или сдвоенными кристаллитами. Для таких глин характерно интенсивное набухание, максимальное проявление реологических свойств (вязкость, пластичность) и, следовательно, связующая способность.

3-я кристаллохимическая разновидность. Отрицательный заряд возникает по двум механизмам: за счет изоморфных замещений Al^{3+} на Mg^{2+} и Fe^{2+} в октаэдрах и Si^{4+} на Al^{3+} в тетраэдрах. Общий заряд равен $(x + y + n)$. Распределение минус-заряда в силикатных слоях неупорядоченное. В составе катионов обменного комплекса присутствуют в разных соотношениях ионы Na^+ , K^+ , и Ca^{2+} , но в тонкой фракции преобладают одновалентные катионы. Кристаллиты включают два-три силикатных слоя. Эти монтмориллониты приближаются по своим свойствам к монтмориллонитам второй кристаллохимической разновидности.

4-я кристаллохимическая разновидность. Реальный отрицательный заряд зависит от действия трех механизмов: за счет изоморфных замещений Al^{3+} на Mg^{2+} и Fe^{2+} в октаэдрах и Si^{4+} на Al^{3+} в тетраэдрах снижается за счет дополнительной протонизации и появлению избыточных ОН-групп ($+m$). Суммарный заряд равен

$(x + y + n - m)$. Распределение минус-зарядов неупорядоченное. Бентониты в тонкой фракции (менее 1 мкм) преимущественно щелочные, а во фракции 0,5–1,0 мкм – щелочноземельные. Микрочастицы представлены кристаллитами из двух-трех силикатных слоев.

Процесс набухания развивается, как правило, на базальных поверхностях кристаллитов, на которых в контакте с водными растворами формируется многослойная водная оболочка, а между внутренними силикатными слоями при этом сохраняется только область так называемого внутрикристаллического набухания (Эйриш, 1964) с межплоскостным расстоянием 1,9 нм, т.е. толщиной гидратного прослоя около 1 нм (три диаметра молекул воды). При этом межслойные катионы вступают в реакции ионного обмена. При этом обмен двухвалентных катионов исходной глины на многовалентные катионы иной природы осуществляется относительно легко и в соответствии с величиной ОЕ, даже при титровании водных суспензий (Эйриш, 1960). Выявляются лишь специфические особенности монтмориллонитовой глины как коллоидного электролита. Реакции обмена катионов одинаковой валентности не сопровождаются изменением строения многослойных кристаллитов. Свойства глины резко изменяются при введении солей с одновалентными катионами. При титровании реакция обмена почти не идет, поскольку она должна сопровождаться разрушением исходной многослойной структуры кристаллитов. Лишь на фоне значительной концентрации с одновалентными катионами или кислоты идут реакции обмена, сопровождающиеся постепенным изменением структуры исходных кристаллитов (Эйриш М.В., 1960). При этом выявляется механизм стадийного преобразования кристаллитов в форме веерных структур, обуславливающую повышенную микропористость глинистых частиц (Храмченков и др., 1996). Своеобразен процесс обмена исходных неорганических катионов на крупные органические катионы, например красителей и люминофоров, с молекулярным весом 200–300 и более (Эйриш, 1976). Реакция обмена катионов идет только на поверхности наружных силикатных слоев кристаллитов, т.е. на тех базальных поверхностях, где сформировались многослойные водные оболочки. При этом замещаются не только неорганические катионы, но и вытесняются молекулы воды гидратно-ионной оболочки. Образуется единый поверхностный ассоциат катионов органического красителя. Исходная глиномасса преобразуется в органомонтмориллонитовый комплекс (ОМК), обладающий гидрофобными свойствами (Эйриш, 1976, Эйриш и др., 1975). ОМК с крупными катионами красителей образуется в виде объемистых рыхлых коагулятов, которые благодаря высокой дисперсности исходных микрочастиц (однослойных кристаллитов) флотируются воздухом и всплывают. С учетом свойств и механизма образования ОМК разработаны методики диагностики монтмориллонитовых глин (Эйриш и др., 1975), так называемый адсорбционно-люминесцентный анализ (АЛА). Они позволяют определить величину ОЕ глины и оценить содержание монтмориллонитового компонента.

Методом мессбауэровской (ЯГР) спектроскопии выявлены (Храмченков и др., 1996) подвижность микрочастиц в форме колебательных движений и их относительная доля в зависимости от степени увлажнения,

замораживания, давления прессования. Мессбауэровский эффект безотдачного поглощения гамма-квантов ядрами железа-57 проявляется только в твердых телах, в системах взаимосвязанных частиц с критической массой $3 \cdot 10^{-17}$ г. Масса единичного силикатного слоя составляет $3 \cdot 10^{-18}$ г. Следовательно, при наличии в глине микрочастиц с массой больше и меньше критической вклад в величину мессбауэровского эффекта дают только крупные частицы. При увеличении влажности воздуха начинается уменьшение интенсивности гамма-сигнала, причем после механического прессования глинопорошка при давлении прессования 280 кг/см^2 значение интенсивности сигнала восстанавливалось и сохранялось даже при более высоких влажностях воздуха и глины, чем в порошках той же влажности, но без прессовки. Насыщение глинопорошков этиленгликолем дает только максимальный мессбауэровский эффект. Механизм, объясняющий специфику проявления мессбауэровского эффекта в глинопорошках монтмориллонита различной влажности, на наш взгляд, заключается во влиянии тепловых флуктуаций зарядовой плотности порового раствора ультрамикропор, образовавшегося за счет отдиссоциации части внеслоевых катионов при гидратации глины в парах воды, на колебания ядер железа-57 в составе микрочастиц глины, несущих избыточный отрицательный заряд и формирующих более крупные частицы с различной степенью несовершенства.

3. Микроструктура и набухание глин

Частицы (первичные силикатные слои, кристаллиты, агрегаты) набухающих глинистых минералов, как было сказано в разделе 2, представляют собой тонкие листовые образования (Mitchell, 1976). Обратимся к работам по микроструктуре глин. Этой теме посвящено множество работ, из которых остановимся на отечественной монографии (Осипов и др., 1989). Авторы на основании многочисленных исследований выделяют следующие типы структур: ячеистая; скелетная, или зернистая; матричная; турбулентная; ламинарная; доменная; псевдоглобулярная; губчатая.

Все эти структуры, за исключением разве что псевдоглобулярной, соответствуют тем экспериментальным данным и теоретическим построениям, о которых пойдет речь в разделах 4.1 и 4.2. Но наиболее показательно проявление данных эффектов будет на структуре, которую авторы (Осипов и др., 1989) называют стопчатой, или полностью ориентированной (по П. Смарту). Пример такой структуры приведен на рис. 2. К недостаткам классификации, данной авторами (Осипов и др., 1989) можно отнести то, что из текста работы не всегда ясно, чему соответствуют изображающие глинистые частицы «берг-штрихи» – отдельным силикатным слоям, кристаллитам или их агрегатам. Тем не менее, приведенную классификацию можно отнести к лучшей в отечественной литературе.

Обратимся теперь к моделям набухания глин на основании вышеперечисленных структурных типов. Грубо их можно разбить на три типа. Первый тип модели набухания, описанный в (Осипов, Бабак, 1987), (Осипов и др., 1989) и ряде других работ этих же авторов, можно назвать «шарнир» (также подходят синонимы «клещи», «ножницы», «пассатижи»). В ней подсчитывается баланс сил в случае прочного контакта силикатных слоев типа

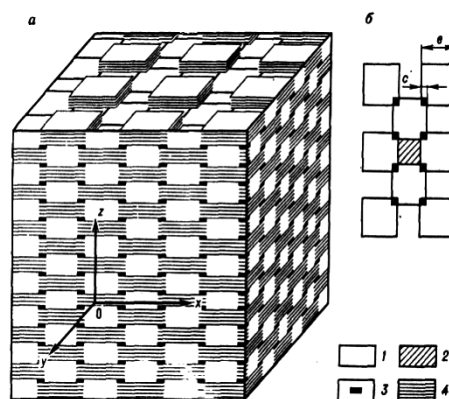


Рис. 2. Агрегатная структура глинистой породы. 1 – меж-агрегатные (транспортные) поры, 2 – нетранспортные поры, 3 – внутриагрегатные поры, 4 – агрегаты (Kulchitsky, Usyarov, 1981)

«базис-скол». Недостатками модели видится процесс раздвижения двух частиц, первично образующих хотя бы двухслойный кристаллит в случае двухвалентных внеслоевых катионов обменного комплекса. В каком положении они будут при этом локализованы? Другим недостатком этой модели является ее недостаточная связь с реологией глин. Показательной здесь является работа (Осипов, Бабак, 1987). Сначала в ней последовательно рассматривается модель «шарнир», а после без всякой связи читателю сообщается, что реология глин хорошо описывается реологической моделью Кельвина-Фойгта. Далее чисто феноменологически вводятся реологические постоянные модели Кельвина-Фойгта, которые никак не связаны с предыдущим изложением. Если говорить о реологии глин, то более подходящим подходом является (Khranchenkov, Usmanov, 2017). В нем последовательно строится теоретическое описание процесса деформирования глин, проводятся экспериментальные исследования построенной модели, демонстрируется хорошее согласие теории и эксперимента и показывается, что модель Кельвина-Фойгта действительно пригодна для описания реологии глин, но с определенными оговорками, а именно – зависимостью эффективной вязкости в модели Кельвина-Фойгта от электропроводности межслоевого раствора.

Другой тип модели набухания глин относится к набуханию структуры, изображенной на рис. 2, а также к ламинарной и доменной структурам в соответствии с (Осипов и др., 1989). Эту модель можно назвать «гармошка», поскольку изменение объема глины идет за счет изменения расстояния между кристаллитами или отдельными силикатными слоями в ламинарной структуре. Свой вклад в развитие этой модели сделал один из авторов настоящей статьи (Храмченков, 2000). В этой работе на основании уравнений доннановского равновесия (Кройт, 1933) и условия электронейтральности системы «поверхность силикатных слоев – межслоевой раствор» подсчитывается адсорбционная составляющая расклинивающего давления, после чего рассчитывается межслоевое расстояние в растворе различной концентрации. Автору удалось добиться очень хорошего согласия с известными экспериментами К. Норриша (Norris, 1954) по набуханию монтмориллонита.

Третий тип моделей набухания глин систематически изложен в монографии (Злочевская, Королев, 1987). Его можно назвать термодинамическим. В этой модели рассматривается осмотическое набухание раствора межслоевых катионов между макроанионами-частицами глины. Деталью структуры фактически пренебрегается. Удивительно, что столь простая модель дает в ряде случаев очень хорошее совпадение с результатами экспериментов. Примером могут служить работы (Храмченков и др., 2014, 2015), в которых построена модель скорости набухания глинистых грунтов. Для экспериментальной проверки модели использовались данные работы (Сорочан, 1989). Было достигнуто очень хорошее совпадение расчетных и натурных данных. Другим примером служит работа (Khranchenkov et al., 2019), в которой на основании термодинамической модели набухания глины моделировалась фильтрация в набухающем грунте, а потом проводился эксперимент в фильтрационном лотке оригинальной конструкции. Было получено почти идеальное (с поправкой на ошибку измерений скорости движения фронта набухания) совпадение расчетных и экспериментальных данных.

4. Методы исследования

4.1. Экспериментальные исследования

Вообще говоря, повороты и сдвиги в структуре глинистых частиц не являются чем-то необычным. Подобные преобразования в структуре смешанослойных фаз рассматриваются в цикле работ (Кринари, Храмченков, 2005, 2008, 2011; Кринари и др., 2013, 2014; Krinari, Khranchenkov, 2018). Ниже приводятся результаты экспериментов (Храмченков и др., 1996), в которых исследовались некоторые свойства монтмориллонитовых глин с целью моделирования фильтрационных свойств набухающих глин в зависимости от концентрации фильтрующегося раствора. В этих экспериментах также выявились преобразования микроструктуры монтмориллонита. Образцом служила полиминеральная глина, содержащая 32 % МК (смесь монтмориллонита (ММ) и смешанослойного монтмориллонит-гидрослюдистого (ГМ) образования с преобладанием ММ). Анализ, выполненный на порошке исходной воздушно-сухой глины методом статической влагоемкости при некоторых влажностях воздуха, показал, что в парах воды гидратация кристаллитов МК идет преимущественно на базальных поверхностях в форме внутрикристаллического набухания (табл. 1, коэффициент $K = 1,49$, $K = w(0,92\%) / w(0,43\%)$, w – влажность воздуха). После обработки этой глины раствором хлорида натрия, а затем промывки водой глина набухла в специальной ячейке с жесткими стенками, т. е. в условиях ограниченного объема. После заполнения

Влажность	43%	92%	93%
Образец 1	5,21	19,90	36,44
Образец 2	6,05	18,30	26,85
Образец 3	6,32	18,37	36,40
Исходный	6,47	9,69	13,16

Табл. 1. Результаты измерения содержания воды (в граммах на 100 г сухого образца) в образцах глины для различных значений влажности (Миндюшское месторождение, Республика Татарстан, Россия)

всего объема ячейки глину извлекали, сушили на воздухе, растирали до порошка, навески помещали в эксикаторы, где поддерживалось заданное давление паров воды. После достижения равновесия оказалось, что гидратация глинопорошка этого образца в сравнении с исходной глиной при одинаковых давлениях паров воды возросла в 2,8–2,9 раза. При этом основная масса воды была поглощена в микрокапиллярах (коэффициент $K = 3,82$), и лишь одна треть воды была адсорбирована с образованием гидратного прослоя на базальных поверхностях кристаллитов. Таким образом, солевая обработка раствором хлорида натрия с последующей отмывкой свободных солей привела к резкому изменению структуры глинистых частиц. Эта структура оказалась фиксированной в подсохшей глине даже после ее растирания до порошка, т. е. в зернах размером менее 0,1 мм.

Второй эксперимент был проведен в ячейке со «свободным» объемом в условиях приложения к глине постоянного давления, причем изменения общего объема выявлено не было. Образование структур типа «раскрытого веера» имело место в меньшей степени, поскольку при этом в порошках заметно снизилось капиллярное поглощение воды (коэффициент $K = 3,02$). Очевидно, что в первом опыте осмотическая межкристаллитная вода «захватила» всю свободную поверхность макропор, а во втором опыте этому несколько препятствовало внешнее давление.

Третий эксперимент также проводился в кювете с изменяющимся объемом, но последовательность промывки изменилась – первоначально в глину вводили воду, а затем раствор хлорида натрия, как и в первом опыте. Изменение общего объема выявлено не было. В этом случае в подсушенном глинопорошке микропористость, как и ожидалось, проявилась в еще меньшей степени. Капиллярно-поглощенная вода составила около 70 % от воды, поглощенной в виде гидратных слоев. Физический механизм доставки воды в микропоры тот же, что и при набухании в парах – эстафетный (Эйриш, 1964).

Был проведен также специальный эксперимент (Храмченков и др., 1996) с применением метода мессбауэровской (ЯГР) спектроскопии (рис. 3), который также

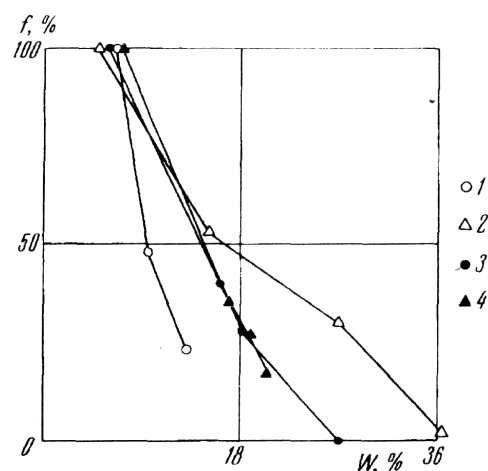


Рис. 3. Затухание относительной интенсивности мессбауэровского сигнала в образцах глины при различной влажности. 1 – исходный образец, 2 – первый образец, 3 – второй образец, 4 – третий образец

выявил структурно-фазовые различия в описаниях трех образцов и в сравнении с исходной глиной. В образце исходной глины в процессе ее гидратации в парах воды быстро уменьшалась доля частиц, находящихся в форме конденсационной (твердофазной) структуры. Уже при содержании в глине 13 % воды доля частиц в твердофазной структуре снизилась до 23 % (доля коагуляционной возросла соответственно до 77 %). В образце первого эксперимента 23 % твердофазных частиц зафиксировано при влажности глинопорошка 29 %, а при влажности 36 % твердофазные частицы практически отсутствуют, глина полностью перешла в фазу коагуляционной структуры, чему, очевидно, способствовали микропористость и капиллярная конденсация воды. В образце второго эксперимента наблюдались промежуточные соотношения между исходной глиной и образцом первого эксперимента, но ближе к последнему. Полное преобразование структуры в коагуляционную завершилось при влажности глины 27 %. В глине третьего эксперимента даже после добавления воды сохранилась небольшая доля (7 %) твердофазных частиц. Таким образом, воздействие солевых растворов на глины вызывает весьма существенные и многообразные изменения на всех структурных уровнях глинистых частиц и в породе в целом. Механизм такого эффекта был изложен в (Храмченков и др., 1996) и заключается в следующем: при гидратации базальных поверхностей силикатных слоев монтмориллонита катионы-компенсаторы отделяются от базальной поверхности и в совокупности формируют положительный электрический заряд ионно-гидратного слоя. Поскольку катионы-компенсаторы при формировании ионно-гидратного слоя получают возможность участвовать в тепловых флуктуациях, то можно сказать, что и центр электрического заряда ионно-гидратного слоя испытывает тепловые флуктуации, вынуждая сами глинистые микрочастицы, представляющие собой макроанионы, «откликаться» на тепловые флуктуации заряда ионно-гидратного слоя. В этих наведенных флуктуациях глинистых частиц участвуют и ионы железа в структуре глинистых частиц, обеспечивая тем самым снижение гамма-резонансного отклика по мере гидратации базальных поверхностей частиц глины. Возникает вопрос – какой процесс обеспечивает увеличение доли твердофазной структуры в образцах обработанной соевым раствором глины. С учетом данных табл. 1, ответ очевиден – имеет место раздвижение силикатных слоев в кристаллитах по «веерному» механизму с формированием микропор и ослаблением влияния катионов-компенсаторов, попавших в поровый раствор в этих микропорах, на колебания ионов железа в самом слое.

Кроме того, был проведен пересчет количества влаги, поглощенной глиной в ходе экспериментов с учетом ионного обмена катионов кальция на натрий. Было показано, что появление дополнительной влаги может быть объяснено только наличием капиллярной конденсации во вновь образованных микропорах. Также следует отметить, что вывод о появлении микропор вследствие веерного механизма расширения глинистых частиц при ионном обмене не является, на первый взгляд, бесспорным. Обращает на себя внимание тот факт, что при ионном обмене кальция на натрий число ионов, способных гидратироваться в водном паре, удваивается. В то же время энергия гидратации

кальция в 3,5 раза выше, чем у иона натрия, то же самое относится и к размерам устойчивых аквакомплексов кальция и натрия (Wells, 2012), так что однозначные выводы, которые можно сделать только из изменения в количестве воды, связанной ионами натрия и эквивалентной (по заряду) сумме ионов кальция, сделать трудно. Следует подчеркнуть, что существуют разные представления о пространственном распределении глинистых частиц при образовании глинистых пород (Осипов и др., 1989). Используя представление о взаимодействии глинистых частиц по принципу «базис–скол», можно получить структуры, которые при набухании ведут себя как вышеупомянутый «шарнир»: изменение объема породы при набухании обусловлено изменением межчастичного угла в узле «базис–скол» (Tuller, Or, 2003, Dormieux et al., 2003). Возможен и другой способ упаковки глинистых частиц при образовании глинистых пород – по принципу «базис – базис» (модель «гармошка»), когда частицы располагаются и образуют агрегатную структуру, аналогичную показанной на рис. 2. Отметим, что при таких структурах набухать как в первом, так и во втором случае должно происходить изменение объема, а после окончания набухания структура должна возвращаться в исходное состояние. Для проверки этого или получения экспериментальных данных, подтверждающих или опровергающих этот факт, нами был проведен дополнительный опыт по набуханию монтмориллонитовых глин. Были взяты два образца одной и той же глины. Первый образец находился при фиксированной влажности, второй подвергался набуханию за счет изменения (роста) влажности в эксикаторе. Затем второй образец доводили до того же значения влажности, что и первый. В конце эксперимента сравнивали удельные поверхности двух изначально одинаковых образцов. Для этого использовали метод адсорбционно-люминесцентного анализа (Эйриш и др., 1975), позволяющий фиксировать долю поверхности частиц, доступную для набухания в монтмориллоните. В ходе проведенных экспериментов было показано, что свободная удельная поверхность глинистых частиц монтмориллонитовой глины в двух образцах после эксперимента различна (табл. 2). При этом изменения общего объема также не зафиксировано. Это может означать только одно – при набухании глины частицы глины раздвигаются по механизму веера или колоды карт с образованием новых микропор, как и в первом эксперименте. Таким образом, при набухании глинистых пород происходит перераспределение порового пространства за счет образования новых пор, возникающих при раздвижении глинистых частиц, образующих глинистые микроагрегаты и агрегаты. На рис. 2, это будет выглядеть как разрушение первоначального порядка в

Месторождение	Состояние	ОЕ	ЧГ
Огланлы	начальное	67	291
Огланлы	финальное	62	242
Саригюх	начальное	77	462
Саригюх	финальное	72	410
Березовское	начальное	47	43
Березовское	финальное	52	78

Табл. 2. Изменение обменной емкости и глинистых чисел образцов глины до (исходного) и после (конечного) их увлажнения

расположении частиц, сопровождающееся переходом каждой аккуратной пачки частиц за счет вращения каждой частицы в свою сторону и заполнения транспортных пор новыми микропорами.

Однако эксперимент показал и более интересные эффекты, сопровождающие набухание. Образцы двух месторождений (Огланлинское месторождение (Туркменистан) и Саригюхское месторождение (Армения)), с высоким содержанием монтмориллонитовой составляющей. Эксперименты показали, что их свободная поверхность после эксперимента уменьшилась. Это можно объяснить тем, что процесс поворота частиц за счет преимущественно монтмориллонитового состава глинистого компонента максимально углубился, с разрушением исходных кристаллитов, и образованием новых микропор на тех участках, которые до набухания были внешними поверхностями кристаллитов и были способны адсорбировать крупные органические катионы, которые и использовались для определения обменной емкости глин (табл. 2). Об этом свидетельствует изменение таких параметров, как обменная емкость (ОЕ) и число глинистости (ЧГ). Рассмотрим некоторые термодинамические и реологические особенности описания такого процесса.

4.2. Физико-химическая механика микроструктурных преобразований набухающих глин

Построим в соответствии с вышесказанным теорию, описывающую наблюдаемый нами процесс. Будем строить эту теорию в рамках классической термодинамики многофазных многокомпонентных систем, т.е. в рамках приближения осмотического равновесия. Далее мы обобщим полученные соотношения на общий случай физико-химической механики гетерогенных систем. Достоверность теории мы будем проверять ее соответствием прежде всего с известными данными по внутрикристаллическому набуханию монтмориллонита (Norris, 1954), и данными по зависимости заряда слоя Штерна от концентрации порового раствора (Adamson, 1976). Особо хочется подчеркнуть, что строим не модель набухания, а модель микроструктурных преобразований при набухании монтмориллонита. На основании уравнений баланса воды и компонентов раствора (катионов и анионов растворенного вещества), а также первого уравнения Липпмана, (Adamson, 1976)

$$d\gamma/d\varphi = q, \quad (1)$$

можно получить необходимое соотношение для межслоевых расстояний между глинистыми частицами в зависимости от концентрации раствора и основных физико-химических параметров глины (Khranchenkov, 2008). Условием равенства равновесия служит нуль изменения свободной энергии Гиббса всей системы при постоянных давлении и температуре (Khranchenkov, 2008).

$$\sum_{i=0,1,2} (\mu_i \delta n_i + \bar{\mu}_i \delta \bar{n}_i) + \gamma \delta A + \mu_i^s \delta n_i^s = 0, \quad (2)$$

где μ_i – химический потенциал соответствующего компонента, индекс «0» – соответствует воде, индекс «1» – соответствует катионам порового раствора, index «2» – соответствует анионам порового раствора, index «s» означает компонент, который адсорбируется на базальных поверхностях глинистых частиц, n_i – число молей i – го

компонента в системе, символ δ означает вариацию соответствующей величины, γ поверхностное натяжение глинистых микроагрегатов ($\gamma = \gamma_{ml} - \gamma_{sl}$) (Адам, 1947), где γ_{ml} – удельная поверхностная энергия (поверхностное натяжение) на границе поверхности глинистой частицы и полислоистой пленки воды, γ_{sl} – удельная поверхностная энергия (поверхностное натяжение) на границе поверхности глинистой частицы и монослойной пленки воды), φ – электрический потенциал, q – поверхностный заряд глинистых частиц, выраженный в концентрационных единицах (единица заряда соответствует одной частице), A – площадь поверхности глинистых частиц. Следствием (2) является равенство химических потенциалов соответствующих компонентов

$$\bar{\mu}_1 = \mu_1, \quad \bar{\mu}_2 = \mu_2, \quad (3)$$

где для химических потенциалов катионов и анионов имеем

$$\begin{aligned} \bar{\mu}_1 &= \mu_1^0 + RT \ln \bar{C}_1 + e z_1 \varphi, \quad \bar{\mu}_2 = \mu_2^0 + RT \ln \bar{C}_2 + e z_2 \varphi, \\ \mu_1 &= \mu_1^0 + RT \ln C_1 + e z_1 \varphi, \quad \mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln C_2 + e z_2 \varphi. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь μ_i^0 означает стандартный химический потенциал катионов и анионов, z_1 и z_2 валентности (заряды) катионов и анионов соответственно, e – заряд электрона, чертой помечены соответствующие величины осмотической ячейки (микроагрегата) глины, R – универсальная газовая постоянная. Мы предполагаем, что в межагрегатных порах $\varphi = 0$, а во внутриагрегатных порах $\varphi \neq 0$, поскольку он создается обменными катионами глинистых частиц. Также предположим для простоты $z_1 = 1$, $z_2 = -1$ (соответствует бинарному 1-1 электролиту). Складывая уравнения (4), получим в соответствии со стандартной процедурой так называемое уравнение доннановского равновесия (Кройт, 1933):

$$\bar{C}_1 \bar{C}_2 = C_1 C_2 = C_0^2. \quad (5)$$

Здесь C_i – концентрация соответствующего компонента, C_0 – концентрация межагрегатного раствора. Из условия общей электрической нейтральности в системе «базальная поверхность – поровый раствор» имеем

$$\bar{C}_1 - \bar{C}_2 = 2q/H. \quad (6)$$

Тогда из (5) и (6) получаем

$$\begin{aligned} \bar{C}_1 &= (q/H) + \sqrt{(q^2/H^2) + C_0^2}, \\ \bar{C}_2 &= -(q/H) + \sqrt{(q^2/H^2) + C_0^2}. \end{aligned} \quad (7)$$

Здесь H – средняя толщина гидратированного про- слоя (расстояние между двумя смежными силикатными слоями). Из (2), (3) и (4) получаем соотношение

$$2\gamma/H = RT(\bar{C}_1 + \bar{C}_2 - 2C_0). \quad (8)$$

Здесь γ – поверхностное натяжение глинистых микроагрегатов, или удельная поверхностная энергия, выделяющаяся при окончательном смачивании поверхности ($\gamma = \gamma_{ml} - \gamma_{sl}$, где γ_{ml} – удельная поверхностная энергия (поверхностное натяжение) на границе поверхности глинистой частицы и полислоистой пленки воды, а γ_{sl} – удельная поверхностная энергия (поверхностное натяжение, выделяющаяся при формировании одного слоя (монослоя) молекул воды на базальной поверхности). Учитывая (7), получим (Khranchenkov, 2008)

$$2\gamma/H = 2RT(\sqrt{q^2/H^2 + C_0^2} - C_0). \quad (9)$$

Физическая природа процесса становится ясна: формирующиеся микропоры создают дополнительное давление всасывания (член $2/H$), в равновесии балансирующее осмотическое давление (член $2RT(\sqrt{q^2/H^2 + C_0^2} - C_0)$). Уравнение (9) может быть разрешено относительно H (Khrumchenkov, 2008):

$$H = A/C_0, A = [q^2 - \gamma^2/(R^2T^2)]/[2\gamma/(RT)]. \quad (10)$$

Здесь возможны две ситуации. Когда концентрация межагрегатного раствора мала, то, как известно из коллоидной химии (Adamson, 1976), заряд слоя Штерна становится пропорциональным квадратному корню из концентрации раствора, и мы получаем из (1) и (10)

$$q \approx \sqrt{C_0} \Rightarrow H \approx 1/\sqrt{C_0}. \quad (11)$$

Когда концентрация межагрегатного раствора велика, заряд слоя Штерна становится пропорциональным первой степени концентрации раствора, и мы получаем из (1) и (10)

$$q \approx C_0 \Rightarrow H \approx \text{const}. \quad (13)$$

Такое поведение соответствует хорошо известным данным по внутрикристаллическому набуханию монтмориллонита, (Norrish, 1954).

Если микроагрегаты глины находятся под действием механической нагрузки σ , уравнение (9) может быть легко обобщено на этот случай:

$$(\sigma - p) + 2\gamma/H = 2RT(\sqrt{q^2/H^2 + C_0^2} - C_0). \quad (14)$$

Здесь p – давление в растворе. Учитывая определение эффективных напряжений σ^f (Nikolaevskiy NV., 1996.), перепишем (14) в виде

$$\sigma^f/(1-m) + 2\gamma/H = 2RT(\sqrt{q^2/H^2 + C_0^2} - C_0). \quad (15)$$

Уравнение (15) можно переписать в более привычном виде. Вводя вместо осмотического давления $2RT(\sqrt{q^2/H^2 + C_0^2} - C_0)$ его обобщение – расклинивающее давление $\Pi(H)$, а вместо члена $2/H$ его аналог – капиллярное давление p_c , запишем

$$\sigma^f/(1-m) + p_c = \Pi(H). \quad (16)$$

Заметим, что в таком виде уравнение (16) использовалось авторами (Galiullina et al., 2021) и дало хорошее совпадение с результатами соответствующих экспериментов. Величину $\sigma^f/(1-m)$ назовем функцией набухания. Найдем экстремум функции набухания. Для этого продифференцируем левую и правую часть (15) по q и приравняем производную от функции набухания нулю. Тогда имеем

$$q/H = RTq/(H^2\sqrt{q^2/H^2 + C_0^2}). \quad (17)$$

Видно, что по характеру изменения знака этой функции в точке экстремума давление набухания отвечает минимуму. Тогда получаем окончательно для заряда в этой точке

$$q = \varphi C_0 H / \left(RT\sqrt{1 - \varphi^2/(RT)^2} \right). \quad (18)$$

Интересно, что если мы примем для зависимости межслоевого расстояния от концентрации раствора в макропорах C_0 для малых значений концентраций зависимость Норриша (Norrish, 1954) $H \approx 1/\sqrt{C_0}$ (пропорциональность межслоевого расстояния обратному квадратному корню из концентрации), то получим для заряда слоя Штерна соотношение $q \approx \sqrt{C_0}$, что полностью соответствует

выводам по поведению заряда слоя Штерна коллоидных частиц в растворах электролитов (Adamson, 1976). Для случая $H \approx \text{const}$ имеем $q \approx C_0$, что также соответствует (Adamson, 1976).

5. Результаты исследования

5.1. Экспериментальные исследования набухания монтмориллонита

Благодаря проведенным экспериментам по набуханию монтмориллонита, удалось однозначно установить, что процесс набухания сопровождается раздвижением элементарных силикатных слоев, формирующих микроагрегатную (кристаллитную) структуру монтмориллонита друг относительно друга. Это приводит к формированию дополнительных микропор, в которых происходит конденсация дополнительной влаги, наблюдаемая экспериментально. Физически такая реакция монтмориллонитовой глины на рост влагосодержания понятна – образование дополнительных микропор приводит к возникновению дополнительного давления всасывания, противодействующего давлению набухания, что в итоге приводит к минимизации давления набухания в монтмориллоните. На первый взгляд, парадоксальным на этом фоне выглядят данные об уменьшении обменной емкости бентонитов при ее идентификации с помощью органических красителей (метод АЛА). Но такое уменьшение служит лишь дополнительным подтверждением установленного нами механизма раздвижения силикатных слоев, поскольку крупные органические катионы в составе органического красителя адсорбируются лишь на внешних поверхностях кристаллитов монтмориллонита (т.е. на поверхности частиц, слагающих макропоры). Раздвижение силикатных слоев ведет к уменьшению доли таких макропор и замене их на микропоры, что и приводит к видимому уменьшению ОЕ. В глине с преобладанием смешанослойной фазы такого интенсивного образования микропор нет, что и видно по более монотонному росту ОЕ для раздвигающихся частиц монтмориллонита в составе смешанослойной фазы.

5.2. Термодинамика микроструктурных преобразований при набухании монтмориллонита

Согласно данным, полученным в ходе экспериментальных исследований, была разработана термодинамическая модель процесса набухания с учетом эффекта раздвижения силикатных слоев монтмориллонитовой глины. При этом было показано, что последовательное построение термодинамической модели не только учитывает физический эффект раздвижения силикатных слоев и формирования микропор, проявляющихся в возникновении дополнительного капиллярного давления, но и позволяет объяснить классические результаты работы (Norrish, 1954) по зависимости межслоевого расстояния от концентрации раствора.

Выводы

В настоящей работе представлено экспериментальное и теоретическое исследование процесса набухания монтмориллонитовых глин в контакте с парами воды и водными растворами (в дополнение к результатам, полученным ранее (Храмченков и др., 1996)). Получены следующие результаты:

1) установлен факт раздвижения силикатных слоев монтмориллонита при его набухании, формирующих микроагрегатную структуру глины, с образованием при этом дополнительных микропор;

2) этот эффект наблюдается всегда, таким образом он не зависит от кристаллохимических типов монтмориллонита;

3) разработана термодинамическая модель процесса микроструктурных преобразований монтмориллонита, объясняющая особенности физико-химической механики монтмориллонита, на основании представлений о раздвижении силикатных слоев за счет возникновения дополнительного капиллярного давления в формирующихся в микропорах.

Финансирование

Работа была выполнена при поддержке НИИСИ РАН, проект 0580-2021-0016. а также за счет средств субсидии, выделенной Казанскому университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 075-00216-20-05 от 04.06.2020 (часть II, раздел I)).

Литература

- Адам Н.К. (1947). Физика и химия поверхностей. Москва–Ленинград: ОГИЗ Госиздат технико-теоретической литературы, 283 с.
- Злочевская Р.И., Королев В.А. (1988). Электроповерхностные явления в глинистых породах. Москва: Изд-во МГУ, 177 с.
- Кринари Г.А., Храмченков М.Г. (2005). Низкотемпературная илтизация смектита как биокосный процесс. *Доклады РАН*, 403(5), с. 664–669.
- Кринари Г.А., Храмченков М.Г. (2008). Трехмерная структура вторичных слюд осадочных пород: особенности и механизм формирования. *Доклады РАН*, 423(4), с. 524–529. <https://doi.org/10.1134/S1028334X08090249>
- Кринари Г.А., Храмченков М.Г. (2011). Обратная трансформация вторичных слюд осадочных пород: механизмы и приложения. *Доклады РАН*, 436(5), с. 674–679. <https://doi.org/10.1134/S1028334X11020164>
- Кринари Г.А., Храмченков М.Г., Рахматулина Ю.Ш. (2013). Механизмы обратной трансформации вторичных слюд по изменениям структуры иллит-смектит. *Доклады РАН*, 452(4), с. 431–437. <https://doi.org/10.1134/S1028334X13100036>
- Кринари Г.А., Храмченков М.Г., Рахматулина Ю.Ш. (2014). Изменения структур смешанослойных фаз иллит-смектит в процессах обводнения терригенных коллекторов нефти. *Геология и геофизика*, 55(7), с. 1153–1167. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2014.06.010>
- Кройт Г.Р. (1933). Коллоиды. Ленинград: Госхимтехиздат.
- Кульчицкий Л.И., Усъяров О.Г. (1981). Физико-химические основы формирования свойств глинистых пород. М: Недра, 178 с.
- Мироненко В.А., Румынин В.Г. (1998). Проблемы гидрогеоэкологии. М: Изд-во Моск. Гос. Горного ун-та, 611 с.
- Овчаренко Ф.Д. (1961). Гидрофильность глин и глинистых минералов. Киев: Изд-во АН УССР, 292 с.
- Осипов В.И., Бабак В.Г. (1987). Природа и механизм набухания глин. *Инженерная геология*, 5, с. 18–28.
- Осипов В.И., Соколов В.Н. (2013). Глины и их свойства. Москва, ГЕОС, 576 с.
- Осипов В.И., Соколов В.Н., Румянцева Н.А. (1989). Микроструктура глинистых пород. Москва: Недра, 211 с.
- Снежкин Б.А., Лапицкий С.А. (2021). Оценка свойств набухающих глинистых грунтов. Москва: Директ-Медиа, 416 с.
- Сорочан Е.А. (1989). Строительство сооружений на набухающих грунтах. Москва: Стройиздат, 157 с.
- Храмченков М.Г. (2003). Элементы физико-химической механики природных пористых сред. Казань: Изд-во Казанского математического общества, 178 с.
- Храмченков М.Г., Эйриш М.В., Корнильцев Ю.А. (1995). Изучение структурных изменений и термодинамическая модель фильтрационных свойств глинистых пород. *Геоэкология*, 5, с. 65–73.
- Храмченков М.Г. (2000). Математическое моделирование фильтрационных и емкостных свойств глинистых пород. *Геоэкология*, 4, с. 401–405.
- Храмченков М.Г., Храмченков Э.М., Петруха В.В. (2014). Оценка скорости набухания глинистых пород. *Нефтяное хозяйство*, 10, с. 54–56.
- Храмченков М.Г., Храмченков Э.М., Петруха В.В. (2015). Особенности набухания глинистых пород в растворах электролитов. *Нефтяное хозяйство*, 9, с. 62–63.
- Эйриш М.В. (1964). О природе сорбционного состояния катионов и воды в монтмориллоните. *Коллоидный журнал*, 26(5), с. 633–639.
- Эйриш М.В. (1960). Две фракции сорбированных катионов в бентонитовых глинах. *Изв. ВУЗ СССР. Химия и хим. технология*, 3(6), с. 1022–1023.
- Эйриш М.В. (1976). Изучение кристаллической структуры органо-монтмориллонитовых комплексов с применением методов электронной микроскопии и микродифракции. *Литоология и полезные ископаемые*, 4, с. 144–153.
- Эйриш М.В., Бацко Р.С., Двореченская А.А., Иванова А.А., Пшеничная Н.Ф., Солдатова Н.С. (1975). Адсорбционный люминисцентный анализ глинистых минералов с применением органических красителей. *Изв. АН КазССР, сер. Геологическая*, 4, с. 82–88.
- Эйриш М.В., Эйриш З.Н., Беззубов В.М., Евдокимова Н.В., Пермяков Е.Н. (1980). Кристаллохимические и структурные особенности монтмориллонита и их влияние на свойства бентонитовых глин. Бентониты (отдельные оттиски). М: Наука, с. 117–125.
- Япаскурт О.В. (2016). Литоология. М: Инфра, 259 с.
- Adamson A.W. (1976). *Physical chemistry of surfaces*. New York: Wiley, 698 pp.
- Carlson M.R. (2003). *Practical Reservoir Simulation*. PennWell, 516 p.
- Dormieux L., Lemarchand, E. and Coussy O. (2003). Macroscopic and Micromechanical Approaches to the Modelling of the Osmotic Swelling in Clays. *Transport in Porous Media*, 50, pp. 75–91. <https://doi.org/10.1023/A:1020679928927>
- Eirish M.V., and Tret'yakova L.I. (1970). The role of sorptive layers in the formation and change of the crystal structure of montmorillonite. *Clay Minerals*, 8, pp. 255–266. <https://doi.org/10.1180/claymin.1970.008.3.03>
- Foley N.K. (1999). Environmental Characteristics of Clays and Clay Mineral Deposits. <https://doi.org/10.3133/70220359>
- Galiullina N.E., Khranchekov M.G., Usmanov R.M. (2021). Mathematical Modeling of Unsaturated Filtration in Swelling Soils Using the Capillary-Rise Problem as an Example. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 94(6), pp. 1519–1525. <https://doi.org/10.1007/s10891-021-02432-4>
- Grin R.E. (1953). *Clay mineralogy*. New York: McGraw-Hill, 384 pp. <https://doi.org/10.1097/00010694-195310000-00009>
- Khranchekov M.G. (2008). Fan-shaped model of clays swelling process. *Thermo-Hydromechanical and Chemical Coupling in Geomaterials and Applications*. France, Lille, Polytech-Lille, pp. 297–304. <https://doi.org/10.1002/9781118623565.ch29>
- Khranchekov M.G., Usmanov R.M. (2017). Modeling of rheological and electro-chemical properties of hydrated clays. *Epitoanyag – Journal of Silicate Based and Composite Materials*, 69(3), pp. 110–113. <https://doi.org/10.14382/epitoanyag-jsbcm.2017.19>
- Khranchekov M.G., Khranchekov E.M., Usmanov M.R. (2019). Non-linear equations of mechanics of swelling and metamorphic processes. *Lobachevskii Journal of Mathematics*, 40(12), pp. 2077–2083. <https://doi.org/10.1134/S1995080219120072>
- Krinari G.A., Khranchekov M.G. (2018). Interstratified illite-smectite phases: formation mechanisms and practical applications. *Russian Geol. and Geoph.*, 59(9), pp. 1120–1128. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2018.08.006>
- Mitchell J.K. (1976). *Fundamentals of Soil Behavior*. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Nikolaevskiy N.V. (1996). *Geomechanics and fluid dynamics*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
- Norrish K., Raussel-Colom I.A. (1957). Low-angle X-ray diffraction studies of the swelling of montmorillonite and vermiculite. *An. Tenth Nat. Conf. on Clays and Clay Minerals*, pp. 123–149. <https://doi.org/10.1346/CCMin.1961.0100112>
- Norrish K. (1954). Swelling of montmorillonite. *Disc. Faraday Soc.*, 18, pp. 120–134. <https://doi.org/10.1039/d49541800120>
- Tuller M., Or, D. (2003). Hydraulic functions for swelling soils: pore scale consideration. *Journal of Hydrology*, 272, pp. 50–71. [https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(02\)00254-8](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(02)00254-8)
- Wells A.F. (2012). *Structural inorganic chemistry*. Oxford University Press, 1416 p.

Сведения об авторах

Максим Георгиевич Храмченков – доктор физ.-мат. наук, профессор, заведующий кафедрой Института геологии и нефтегазовых технологий, Казанский федеральный университет

Россия, 420008, Казань, ул. Кремлевская, д. 18

Фарида Ассадulloвна Трофимова – кандидат гел.-мин. наук, заведующий лабораторией физико-химических испытаний, АО «ЦНИИгеолнеруд»

Россия, 420097, Казань, ул. Зинина, д. 4

Рустем Маратович Усманов – ассистент Института геологии и нефтегазовых технологий, Казанский федеральный университет

Россия, 420008, Казань, ул. Кремлевская, д. 18

Роман Эдуардович Долгополов – аспирант Института геологии и нефтегазовых технологий, Казанский федеральный университет

Россия, 420008, Казань, ул. Кремлевская, д. 18

Статья поступила в редакцию 20.09.2022;

Принята к публикации 19.03.2023; Опубликована 30.03.2023

IN ENGLISH

ORIGINAL ARTICLE

Microstructural transformations of swelling clay minerals

M.G. Khramchenkov^{1,2*}, F.A. Trofimova³, R.M. Usmanov², R.E. Dolgoplov²

¹Kazan Branch of Joint Supercomputer Center of the Russian Academy of Science, Kazan, Russian Federation

²Kazan Federal University, Kazan, Russian Federation

³CNIIGeolnerud JSC, Kazan, Russian Federation

*Corresponding author: Maksim G. Khramchenkov, e-mail: mkhramch@gmail.com

Abstract. An original model of microstructural transformations during clay swelling is considered, a thermodynamic and physical-mechanical description of the properties of clays during the process of swelling in vapors and aqueous solutions is given. The model proposed to explain these properties is based on the concept of mutual displacement of clay particles in clay rock aggregates during swelling with the formation of new pores between clay particles forming crystallites and aggregates. The model is based on the mechanism of utilization of the excess surface energy of clay particles during hydration, taking into account the influence of certain environmental parameters, for example, the concentration of the solution, through a change in the mutual orientation of clay particles, mainly due to rotations or shifts relative to each other, with the formation of an area available for further wetting free surface. In the thermodynamic description, such a process will manifest itself in a change in the surface interaction energy on the wetted areas of the particles when moving during mutual shifts and rotations. At the same time, one of the most important parameters of clay rock, microporosity, also changes. In this work, this phenomenon was experimentally studied using the methods of static moisture capacity and Mössbauer (NGR) spectroscopy. The proposed model makes it possible to explain the features of the clay hydration process and to compare the observed experimental data with the theoretical description of the clay swelling process.

Keywords: clay minerals, montmorillonite, swelling, microporosity, swelling function

Acknowledgements

The work was partially funded by the Joint Supercomputer Center of the Russian Academy of Sciences, Branch of Federal State Institution Scientific Research Institute for System Analysis of the Russian Academy of Sciences. Also, this work was supported by the subsidy allocated to Kazan Federal University for the state assignment in the sphere of scientific

activities (project no. 0671-2020-0048 of State Assignment no. 075-00216-20-05 of 04.06.2020 (Part II, Section I)).

Recommended citation: Khramchenkov M.G., Trofimova F.A., Usmanov R.M., Dolgoplov R.E. (2023). Microstructural transformations of swelling clay minerals. *Georesursy = Georesources*, 25(1), pp. 108–118. <https://doi.org/10.18599/grs.2023.1.11>

References

- Adam N.K. (1947). Physics and chemistry of surfaces. Moscow–Leningrad: OGIZ Gosizdat tekhniko-teoreticheskoy literatury, 283 p. (In Russ.)
- Adamson A.W. (1976). Physical chemistry of surfaces. New York: Wiley, 698 pp.
- Carlson M.R. (2003). Practical Reservoir Simulation. PennWell, 516 p.
- Dormieux L., Lemarchand, E. and Coussy O. (2003). Macroscopic and Micromechanical Approaches to the Modelling of the Osmotic Swelling in Clays. *Transport in Porous Media*, 50, pp. 75–91. <https://doi.org/10.1023/A:1020679928927>
- Eirish M.V. (1964). On the nature of the sorption state of cations and water in montmorillonite. *Kolloidnyy zhurnal*, 26(5), pp. 633–639. (In Russ.)
- Eirish M.V. (1960). Two fractions of sorbed cations in bentonite clays. *Izv. VUZ SSSR. Khimiya i khim. tekhnologiya*, 3(6), pp. 1022–1023. (In Russ.)
- Eirish M.V. (1976). Study of the crystal structure of organo-montmorillonite complexes using electron microscopy and microdiffraction methods. *Litologiya i poleznye iskopaemye*, 4, pp. 144–153. (In Russ.)
- Eirish M.V., Batsko R.S., Dvorchenskaya A.A., Ivanova A.A., Pshenichnaya N.F., Soldatova N.S. (1975). Luminescent adsorption analysis of clay minerals using organic dyes. *Izv. AN KazSSR, ser. Geologicheskaya*, 4, p. 82–88. (In Russ.)
- Eirish M.V., Eirish Z.N., Bezzubov V.M., Evdokimova N.V., Permyakov E.N. (1980). Crystal-chemical and structural features of montmorillonite and their influence on the properties of bentonite clays. Bentonites (separate impressions). Moscow: Nauka, pp. 117–125. (In Russ.)
- Eirish M.V., and Tret'yakova L.I. (1970). The role of sorptive layers in the formation and change of the crystal structure of montmorillonite. *Clay Minerals*, 8, pp. 255–266. <https://doi.org/10.1180/claymin.1970.008.3.03>
- Foley N.K. (1999). Environmental Characteristics of Clays and Clay Mineral Deposits. <https://doi.org/10.3133/70220359>
- Galiullina N.E., Khramchenkov M.G., Usmanov R.M. (2021). Mathematical Modeling of Unsaturated Filtration in Swelling Soils Using the Capillary-Rise Problem as an Example. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 94(6), pp. 1519–1525. <https://doi.org/10.1007/s10891-021-02432-4>

- Grim R.E. (1953). Clay mineralogy. New York: McGraw-Hill, 384 pp. <https://doi.org/10.1097/00010694-195310000-00009>
- Khranchenkov M.G. (2003). Elements of physical and chemical mechanics of natural porous media. Kazan: Izd-vo Kazanskogo matematicheskogo obshchestva, 178 p. (In Russ.)
- Khranchenkov M.G., Eirish M.V., Korniltsev Yu.A. (1995). Study of structural changes and thermodynamic model of filtration properties of clayey rocks. *Geokologiya*, 5, pp. 65–73. (In Russ.)
- Khranchenkov M.G. (2000). Mathematical modeling of filtration and reservoir properties of clayey rocks. *Geokologiya*, 4, pp. 401–405. (In Russ.)
- Khranchenkov M.G., Khranchenkov E.M., Petruha V.V. (2014). Estimation of the rate of swelling of clay rocks. *Neftyanoe khozyaystvo = Oil industry*, 10, pp. 54–56. (In Russ.)
- Khranchenkov M.G., Khranchenkov E.M., Petruha V.V. (2015). Peculiarities of swelling of clay rocks in electrolyte solutions. *Neftyanoe khozyaystvo = Oil industry*, 9, pp. 62–63. (In Russ.)
- Khranchenkov M.G. (2008). Fan-shaped model of clays swelling process. *Thermo-Hydromechanical and Chemical Coupling in Geomaterials and Applications*. France, Lille, Polytech-Lille, pp. 297–304. <https://doi.org/10.1002/9781118623565.ch29>
- Khranchenkov M.G., Usmanov R.M. (2017). Modeling of rheological and electro-chemical properties of hydrated clays. *Epitoanyag – Journal of Silicate Based and Composite Materials*, 69(3), pp. 110–113. <https://doi.org/10.14382/epitoanyag-jsbcm.2017.19>
- Khranchenkov M.G., Khranchenkov E.M., Usmanov M.R. (2019). Non-linear equations of mechanics of swelling and metamorphic processes. *Lobachevskii Journal of Mathematics*, 40(12), pp. 2077–2083. <https://doi.org/10.1134/S1995080219120072>
- Krinari G.A., Khranchenkov M.G. (2018). Interstratified illite-smectite phases: formation mechanisms and practical applications. *Russian Geol. and Geoph.*, 59(9), pp. 1120–1128. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2018.08.006>
- Krinari G.A., Khranchenkov M.G. (2005). Low-temperature illitization of smectite as a bioinert process. *Doklady RAS*, 403(5), pp. 664–669. (In Russ.)
- Krinari G.A., Khranchenkov M.G. (2008). Three-dimensional structure of secondary micas of sedimentary rocks: features and mechanism of formation. *Doklady RAS*, 423(4), pp. 524–529. <https://doi.org/10.1134/S1028334X08090249>
- Krinari G.A., Khranchenkov M.G. (2011). Reverse transformation of secondary micas of sedimentary rocks: mechanisms and applications. *Doklady RAS*, 436(5), pp. 674–679. <https://doi.org/10.1134/S1028334X11020164>
- Krinari G.A., Khranchenkov M.G., Rakhmatulina Yu.Sh. (2013). Mechanisms of reverse transformation of secondary micas by changes in the structure of illite-smectite. *Doklady RAS*, 452(4), pp. 431–437. <https://doi.org/10.1134/S1028334X13100036>
- Krinari G.A., Khranchenkov M.G., Rakhmatulina Yu.Sh. (2014). Changes in the structures of mixed-layer phases of illite-smectite in the processes of flooding of terrigenous oil reservoirs. *Russian Geology and Geophysics*, 55(7), pp. 1153–1167. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2014.06.010>
- Kroyt G.R. (1933). Colloids. Leningrad: Goshimtekhnizdat. (In Russ.)
- Kulchitsky L.I., Usyarov O.G. (1981). Physical and chemical bases of formation of properties of clay rocks. Moscow: Nedra, 178 p. (In Russ.)
- Mironenko V.A., Rumynin V.G. (1998). Problems of hydrogeocology. Moscow: Izd-vo Mosk. Gos. Gornogo un-ta, 611 p. (In Russ.)
- Mitchell J.K. (1976). Fundamentals of Soil Behavior. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Nikolaevskiy N.V. (1996). Geomechanics and fluid dynamics. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
- Norrish K., Raussel-Colom I.A. (1957). Low-angle X-ray diffraction studies of the swelling of montmorillonite and vermiculite. *An. Tenth Nat. Conf. on Clays and Clay Minerals*, pp. 123–149. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1961.0100112>
- Norrish K. (1954). Swelling of montmorillonite. *Disc. Faraday Soc.*, 18, pp. 120–134. <https://doi.org/10.1039/df9541800120>
- Ovcharenko F.D. (1961). Hydrophilicity of clays and clay minerals. Kiev: Izd-vo AN USSR, 292 p. (In Russ.)
- Osipov V.I., Babak V.G. (1987). Nature and mechanism of clay swelling. *Inzhenernaya geologiya*, 5, p. 18–28. (In Russ.)
- Osipov V.I., Sokolov V.N. (2013). Clays and their properties. Moscow, GEOS, 576 p. (In Russ.)
- Osipov V.I., Sokolov V.N., Rumyantseva N.A. (1989). Microstructure of clay rocks. Moscow: Nedra, 211 p. (In Russ.)
- Snezhkin B.A., Lapitsky S.A. (2021). Evaluation of the properties of swelling clay soils. Moscow: Direct-Media, 416 p. (In Russ.)
- Sorochan E.A. (1989). Construction of structures on swelling soils. Moscow: Stroyizdat, 157 p. (In Russ.)
- Tuller M., Or, D. (2003). Hydraulic functions for swelling soils: pore scale consideration. *Journal of Hydrology*, 272, pp. 50–71. [https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(02\)00254-8](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(02)00254-8)
- Wells A.F. (2012). Structural inorganic chemistry. Oxford University Press, 1416 p.
- Yapaskurt O.V. (2016). Lithology. Moscow: Infra, 259 p. (In Russ.)
- Zlochevskaya R.I., Korolev V.A. (1988). Electro-surface phenomena in clayey rocks. Moscow: Izd-vo MSU, 177 p. (In Russ.)

About the Authors

Maksim G. Khranchenkov – Dr. Sci. (Physics and Mathematics), Professor, Head of Department
Institute of Geology and Oil and Gas Technologies, Kazan
Federal University
18, Kremlevskaya str., Kazan, 420008, Russian Federation

Farida A. Trofimova – Cand. Sci. (Geology and Mineralogy),
Head of the Laboratory of Physical and Chemical Tests
CNIIGeolnerud JSC
4, Zinina str., Kazan, 420097, Russian Federation

Rustem M. Usmanov – Research Assistant, Institute of
Geology and Oil and Gas Technologies
Kazan Federal University
18, Kremlevskaya str., Kazan, 420008, Russian Federation

Roman E. Dolgoplov – Postgraduate Student, Institute
of Geology and Oil and Gas Technologies
Kazan Federal University
18, Kremlevskaya str., Kazan, 420008, Russian Federation

Manuscript received 20 September 2022;

Accepted 19 March 2023;

Published 30 March 2023