КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ, 2025, том 87, № 2, с. 128–141

УДК 544.77.022

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЯХ Na^+-СМЕКТИТОВ

© 2025 г. Б. В. Покидько [1], *, О. А. Дулина [2]

[1] Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук, Старомонетный пер., 35, Москва, 119017 Россия

[2] МИРЭА – Российский технологический университет, кафедра наноразмерных систем и поверхностных явлений, просп. Вернадского, 78, Москва, 119484 Россия

**e-mail: pokidko2000@mail.ru*

Поступила в редакцию 24.12.2024 г.
После доработки 13.01.2025 г.
Принята к публикации 13.01.2025 г.

В работе представлены результаты экспериментального исследования коллоидной структуры и реологии разбавленных водных дисперсий и гелей Na^+-монтмориллонита, полученные методами капиллярной и ротационной вискозиметрии. С ростом концентрации индифферентного электролита водные дисперсии глинистых частиц претерпевают значительные структурные изменения, что существенным образом отражается на характере течения таких систем. При этом в узком диапазоне концентраций электролита (~3 мМ), существенно более низких по сравнению с известными из литературы значениями порогов коагуляции, фиксируется критическая концентрация, инвариантная по отношению к концентрации дисперсий в диапазоне 0.25–3.0 масс. %. Наличие существенных изменений реологического поведения в данной области концентраций электролита может отражать как процессы формирования/разрушения агрегатов, так и происходящее в системе изменение механизма агрегации/структурообразования. Экспериментальные данные по реологии дисперсий были сопоставлены с теоретическими расчетами и результатами дисперсионного анализа (метод ДСР) водных дисперсий, что позволяет расширить представления о процессе структурообразования в глинистых дисперсиях.

Ключевые слова: смектиты, структурообразование, реология, монтмориллонит, дисперсии, агрегация, ДЭС, золи, гели

DOI: 10.31857/S0023291225020054, **EDN:** TPBVDJ

ВВЕДЕНИЕ

Смектиты (монтмориллонит, бейделлит) представляют собой уникальные объекты коллоидной химии. Первичные частицы обладают пластинчатым строением и несут перманентный отрицательный заряд, возникающий благодаря изоморфным замещениям в кристаллической решетке, который компенсирован противоионами – гидратированными обменными катионами, расположенными в пространстве между силикатными слоями. Вследствие склонности к агрегации первичные частицы формируют сложные иерархические структурные единицы, которые образуют в водной среде структуры, обладающие широким спектром реологических свойств (от ньютоновских жидкостей до вязкоупругих твердообразных систем (гелей) со сложным механическим поведением). Способность к формированию структур определяется строением (распределения заряда) кристаллической решетки смектитов, природой обменных катионов, концентрацией частиц и электролита. Обобщенные представления о коллоидно-химических и реологических свойствах глинистых частиц были представлены в работе Van Olphen [1], а также в последующих работах, включая [2–4].

В работах, относящихся к классическим в данной области, было экспериментально и теоретически доказано, что способностью к диспергированию в водной среде смектиты обладают лишь в тех случаях, когда обменные катионы являются однозарядными и обладают высокой энергией гидратации (катионы Li^+, Na^+, H_3O^+) [5]. В результате взаимодействия с водой (гидратация обменных катионов, эксфолиация пластинок) водная среда наполняется первичными частицами и агрегатами, которые в зависимости от строения и внешних условий формируют структуры различных типов (рис. 1).

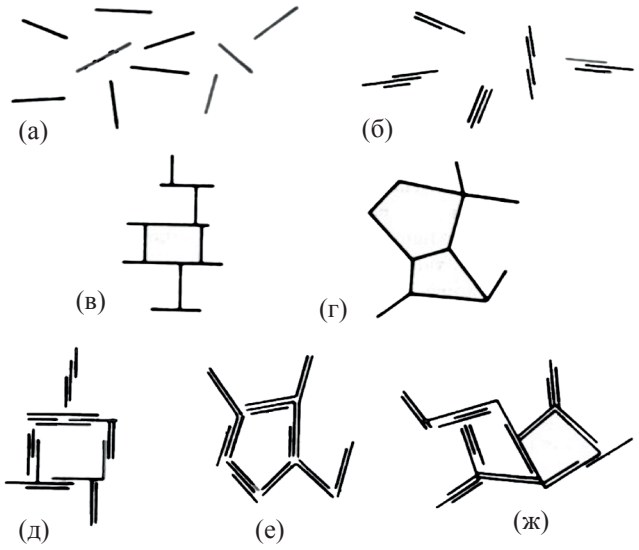


Рис. 1. Идеализированные типы структур в водных дисперсиях монтмориллонита (по [1], см. пояснение в тексте).

В соответствии с классическими представлениями для дисперсий Na^+-монтмориллонита при низких концентрациях электролита первичные частицы, представляющие собой единичные кристаллиты, находятся в свободнодисперсном состоянии и претерпевают взаимное отталкивание (рис. 1а). В случае «реальных» разбавленных золей Ca^{2+}/Na^+-ММТ с низким содержанием электролита (рис. 1б) в свободнодисперсном состоянии находятся т.н. тактоиды – агрегаты, состоящие из нескольких первичных частиц, агрегированных по типу «face-to-face» или базальная грань-базальная грань (FF). С ростом концентрации электролита, а также при низких значениях pH в дисперсиях Na^+-монтмориллонита происходит агрегация либо по механизму «face-to-edge» или базальная грань – боковая грань (FE) – (рис. 1в), либо по механизму «edge-to-edge» (EE) – (рис. 1г). Аналогичным образом происходит агрегация в дисперсиях, состоящих из тактоидов (рис. 1д, е), для которых также допускается возможность формирования структуры смешанного типа (рис. 1ж). Наконец, при значительном увеличении концентрации электролита становится возможной агрегация по механизму FF с образованием крупных агрегатов (состоящих из многих тактоидов).

Многочисленные экспериментальные исследования глинистых дисперсий показывают, что при концентрациях частиц, достаточных для формирования гелей (концентрации выше порога перколяции ($C_{пер}$) – как правило, выше 1 об. % (2.7 масс. %) для Na^+-монтмориллонита – наблюдается экстремальная зависимость эффективной и пластической вязкости и других структурно-механических характеристик дисперсий/гелей от концентрации электролита. Точкой золь-гель перехода может считаться точка кроссовера (в которой значения модулей $G`$ и $G``$ становятся равными [6]), а также появление остаточной деформации на соответствующих зависимостях при тестировании методом creep-recovery [7]. Общая картина состояния дисперсий описывается обычно характерными фазовыми диаграммами или, точнее, диаграммами состояния. Три подобных экспериментальных диаграммы представлены на рис. 2.

Во всех случаях исследователи сходятся на том, что в суспензиях с концентрацией частиц вблизи $C_{пер}$ при увеличении концентрации электролита меняется тип структурообразования. Дисперсии $Na^+(Li^+)$-смектитов переходят из области гелей, в которых частицы отталкиваются друг от друга (репульсионные гели, repulsion gels), в область свободнодисперсных систем (золей) и затем в область обычных гелей (attractive gels), в которых структуры сформированы за счет взаимного притяжения частиц или агрегатов. Подобные трансформации типичны для коллоидных систем (дисперсий) в целом, однако в случае глинистых частиц, обладающих различными типами поверхностей, эти переходы не исчерпывают описание структурообразования глинистых частиц.

Доказательства в пользу существования репульсионных гелей были продемонстрированы в ряде работ, включая [3, 4, 6, 8]. Переход в твердообразное гелевое состояние в области низких концентраций электролита связывается с увеличением размеров ДЭС и перекрыванием гидратных оболочек частиц в дисперсиях (с концентрацией частиц выше порога перколяции) [9]. В противоположность этому не существует единого представления и четких доказательств в пользу того или иного механизма агрегации и структурообразования в случае гелей, образованных в результате взаимного притяжения частиц в области с большей концентрацией электролита. Расчеты показывают, что значения энергии отталкивания базальных граней (контакт FF) много выше, чем энергия отталкивания, возникающая при контакте базальной и боковой грани (FE). Таким образом, коагуляция по механизму FF не может рассматриваться в качестве реалистичной модели при рассмотрении процесса структурообразования в области концентраций электролита по крайней мере ниже 100 мМ [7]. Большинство исследований подтверждают, что агрегация частиц происходит с участием боковых поверхностей, и способность частиц к агрегации существенно зависит от pH среды. Поскольку на боковой поверхности смектитов расположены гидроксильные групп, связанные со структурными атомами Si, Al, Fe и Mg, и при снижении pH происходит их протонирование, что способствует агрегации частиц. При снижении pH коагуляция и переход в связно-дисперсное состояние (attractive gels, рис. 2) наблюдаются при меньших концентрациях электролита [10], что связывается с протонированием боковых поверхностей

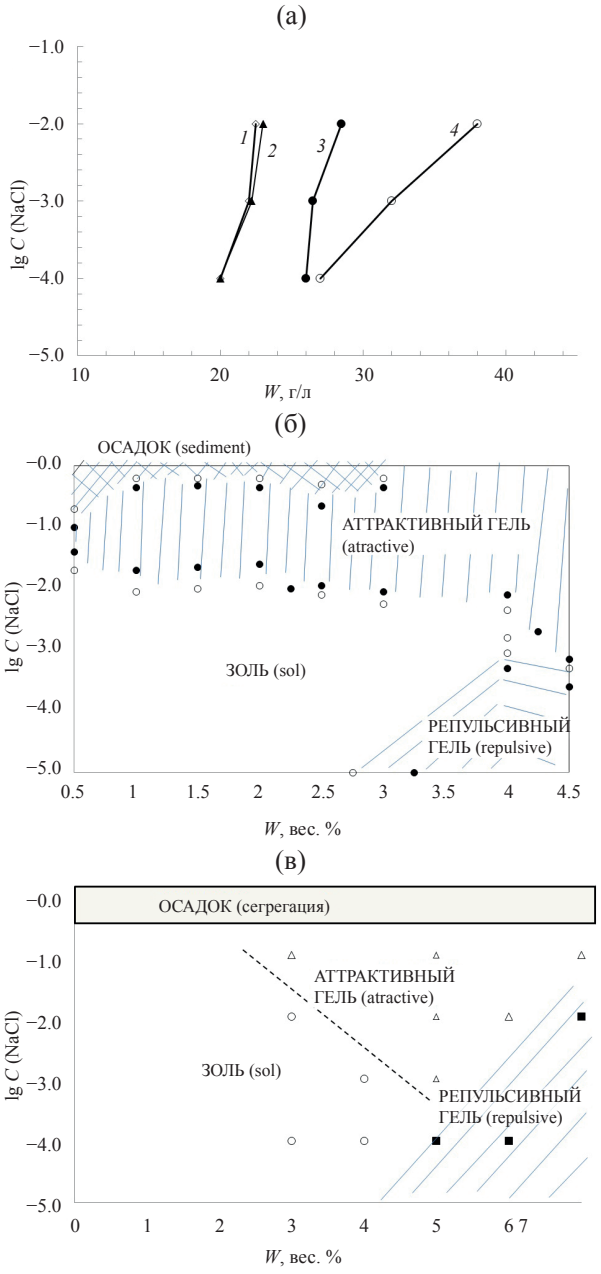


Рис. 2. Фазовые диаграммы водных дисперсий Na^+-ММТ. а – Na^+-ММТ, выделенный из бентонита Swy-2 (Source Clay Minerals Repository), кривые *1*–*4* –значения золь-гель переходов, полученные с использованием концентрационных зависимостей вязкости, осмотического давления и двойного лучепреломления ([6]), б – Na^+-ММТ, выделенный из бентонита Wyoming M40A (Sud Chemie AG), черные и белые кружки – точки, соответствующие результатам реологических измерений, ограничивающие различные области состояния дисперсий [7], в – Na^+-ММТ, выделенный из бентонита Volclay (Sud Chemie AG) (pH = 9.7), кружки и треугольники – точки, соответствующие результатам реологических измерений, ограничивающие различные области состояния дисперсий [8].

и появлением на них положительного заряда. Однако значительные экспериментальные данные указывают на то, что значения изоэлектрической точки поверхности частиц смектита не превышает величины pH = 5.5, преимущественно находясь в области pH 4–5.3 [11]. Это ставит под сомнение предположения относительно существования положительного заряда на боковых поверхностях. Кроме того, важные результаты, признанные большинством исследователей, были получены в работе [12]. Расчетным путем, используя точное решение уравнения Пуассона-Больцмана, было продемонстрировано, что в широком диапазоне значений pH, включая область слабокислых дисперсий, при концентрациях электролита (0.01–0.1 М) знак и величина потенциала ДЭС на всех расстояниях от поверхности полностью определяется высоким отрицательным потенциалом базальной грани [13]. Указанные выводы косвенно подтверждаются продемонстрированной в работе [14] весьма слабой зависимостью величины электрокинетического потенциала от pH. Авторы провели измерения в дисперсиях Na^+-монтмориллонита с концентрацией частиц 0.1–0.5 масс. % при концентрации фонового электролита – NaCl – 0.1 мМ. Было определено, что при изменении pH дисперсий в диапазоне от 5.6 до 7.8 ζ-потенциал сохраняет постоянные значения –60.0 ± 2.0. Используя четыре (!) независимых прецизионные методики авторы показали, что значения электрокинетического потенциала практически совпадают с потенциалом слоя Штерна, а частицы монтмориллонита ведут себя как частицы с постоянным потенциалом, причем значения потенциалов таковы, что обеспечивают преобладание сил притяжения над силами отталкивания между частицами смектитов в широком диапазоне концентраций электролита вплоть до концентраций свыше 50 мМ.

На настоящий момент единственной альтернативной гипотезой о причинах снижения пороговых концентраций электролита и механизме структурообразования в слабокислой области является предположение о возможном растворении структурных катионов (Mg^{2+}, Fe^{3+}), расположенных в октаэдрической сетке кристаллической решетке смектитов и обладающих существенно более высокой коагуляционной способностью по сравнению с катионами Na^+ [15]. Тем не менее данная гипотеза не получила развития (в т.ч. в связи со сложностью экспериментального подтверждения). При этом выводы о преимущественном образовании структур типа EF, а также об изменении типа структур с EF на FF при увеличении pH [16], нельзя считать окончательными.

В настоящий момент в имеющихся литературных источниках отсутствуют объяснения факта существования агрегатов при концентрациях электролита ниже экспериментально найденных значений порогов коагуляции и точек перехода золь – гель [8, 13]. При этом в экспериментах наблюдается значительный (в два порядка) разброс пороговых значений

концентраций электролита, определяемых с использованием различных методов, включая методы визуального и оптического наблюдения за расслоением дисперсий, методы ДСР, лазерной дифракции (SLS) и реологические методы. Наблюдаемые значения порогов быстрой коагуляции варьируются от 2 до 750 мМ, причем для Na^+-смектитов отсутствует какая-либо корреляция с зарядом частиц, удельной поверхностью и распределением заряда в структуре смектита [17].

Таким образом, анализ имеющихся литературных данных показывает, что процесс формирования репульсионных гелей, получивший убедительное экспериментальное подтверждение, происходит благодаря расширению толщины ДЭС и перекрытию ДЭС контактирующих частиц. При этом однако не получает объяснения факт обнаружения агрегатов в дисперсиях даже в условиях низкого содержания частиц и электролита в широком диапазоне значений pH. Аналогичным образом в области преобладания сил притяжения над силами отталкивания, т.е. при увеличении концентрации электролита в дисперсиях смектитов, где при агрегации частиц продемонстрирована роль pH-зависимых боковых граней и контактов типа FE и/или EE, опубликованные в литературе значения порогов коагуляции значительно разнятся, и низкие значения порогов коагуляции вступают в противоречие с результатами расчетов с использованием теории ДЛФО.

В рамках настоящей работы представлены результаты детального комплексного исследования процессов структурообразования в водных дисперсиях смектитов в области перехода гель (преобладание сил отталкивания) – золь – гель (преобладание сил притяжения). Происходящие в системе при различных концентрациях частиц и электролита изменения были исследованы методами капиллярной и ротационной вискозиметрии, а также методом ДСР. Полученные данные могут иметь как теоретический интерес, так и практическую значимость, поскольку частично расширяют представления о механизмах структурообразования и возможности управления реологическими свойствами дисперсий, содержащих глинистые частицы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований процессов структурообразования водных дисперсий ММТ использовалась монокатионная Na^+-форма тонкодисперсных фракций бентонита Таганского месторождения (14 горизонт, западный участок, ООО «Бентонит»), характеризующаяся высоким содержанием смектитов. Методом рентгенофазового анализа (XRD) и ИК-спектроскопии было диагностировано присутствие в бентоните минимального количества (порядка 1%) карбонатной фазы и полное отсутствие органических примесей. При подготовке тонкодисперсных фракций в одном случае (образец Na^+-фр-1) стадия удаления карбонатов отдельно не проводилась, во втором случае (образец Na^+-фр-2) удаление карбонатов проводилось путем 3-кратной обработки бентонита ацетатным буфером (0.2 М CH_3COOH/CH_3COONa, pH = 5, соотношение тв/р-р 1 : 20) с последующей промывкой водой [18]. Принятая процедура удаления из тонкой фракции оксидов железа не проводилась в связи с высокой вероятностью частичного восстановления структурного Fe(III) в составе смектита. Процесс очистки и перевода в Na^+-форму [19] заключался в 4-кратной обработке бентонита 1 М раствором NaCl при массовом соотношении глина/раствор 3/80, промывке Na^+-бентонита дистиллированной водой, пептизации и фракционировании частиц на центрифуге (5000 g, 20 мин). После удаления грубой фракции тонкодисперсная фракция осаждалась на центрифуге путем добавления порции 1 М NaCl и повторного центрифугирования (60 мин, 5000 g). Гель тонкодисперсной фракции после отделения на центрифуге подвергался диализной очистке от электролита. Очистка проводилась путем многократной обработки геля дистиллированной водой в течение 2 недель до достижения значений электропроводности дистиллированной воды. В полученных указанным способом образцах очищенных гелей (исходные дисперсии) определялись массовое содержание частиц (по потере массы при 110°C), значение pH (иономер Экотест 120 (Эконикс-Эксперт), точность измерения ± 0.01 ед. pH), а также содержание свободного электролита (NaCl), которое оценивалось кондуктометрическим методом с использование кондуктометра Эксперт 002 (Эконикс-Эксперт, точность определения ±0.01 мг/л) после разбавления дисперсий, используя градуировочную зависимость удельной электропроводности (Ω (мкСм)) от концентрации NaCl. Дополнительно проводилось потенциометрическое определение $[Na^+]$ с использованием ион-селективного электрода (иономер Экотест 120 (Эконикс-Эксперт)), Na^+-селективного электрода (Элис 112Na, ОАО Измерительная техника), которое показало совпадающие результаты с кондуктометрическим методом.

Для характеристики полученных фракций проводилось определение емкости катионного обмена (КОЕ) с применением метода Cu-trien [20] с использованием фотометрического метода (фотометр Эксперт 003 (ООО Эконикс-Эксперт), длина волны 615 нм). Для определения точного состава обменного комплекса смектита применялась адаптированная лабораторная методика на основе [21], заключающаяся в вытеснении обменных катионов Ca^{2+}, Mg^{2+} избытком 1 М NaCl и их определении путем трилонометрического титрования. Обменные катионы Na^+ определялись потенциометрически после их вытеснения избытком 1 М $CaCl_2$ [22]. Элементный анализ выделенной тонкой фракции проводился методом рентгеновской флюоресценции с помощью

спектрометра Axios max (PANalytical, Нидерланды). Для оценки фазового состава природного бентонита и фракций проводился рентгенофазовый анализ с использованием дифрактометра AXRD Benchtop Powder Diffraction System (Proto manufacturing, Canada). Съемка неориентированных порошковых препаратов велась в режиме $I = 20$ мА, $U = 30$ кВ, излучение Co$K\alpha$ ($\lambda = 1.788965$ А), конфигурация щелей – 0.1 мм – 1 мм – 0.5 мм, шаг $\Delta 2\theta = 0.05$, 10 сек в точке. Диапазон сканирования 2θ – 2–55°. Качественный фазовый состав образцов устанавливался с использованием программного обеспечения Jade 6 (Material Data Inc.) с поиском по подключенной базе данных рентгеновских спектров PDF-2 (2003 г). Количественный расчет фаз производился с использованием программы Profex 5.1.0 с применением для расчета метода моделирования рентгенограмм (метод Ритфельда).

Расчет структурной формулы минерала (смектита) проводился по комплексной методике с привлечением результатов XRD, XRF и полученной информации о составе обменных катионов [23]. Расчет формул производился методом с фиксированным кислородом, в соответствии с известным алгоритмом, приведенным наиболее подробным образом в [24].

Для определения размеров частиц в водных дисперсиях использовался метод динамического светорассеяния и анализатор частиц ZetaSizer Nano ZS компании Malvern. Образцы для анализа готовились путем разбавления исходных концентрированных дисперсий и добавления точных микрообъемов 0.1 н NaCl. Конечная концентрация дисперсий составляла 0.05–0.1%, концентрация электролита варьировалась от 0.1 до 10 мМ. Измерения проводились после достижения равновесия через неделю после механического перемешивания дисперсий, каждый образец снимался с не менее чем 5 повторами с использованием стандартных настроек прибора (температура 25°C, 632 нм лазер, угол рассеяния – 173°, режим – multimodal high resolution, для частиц использовались значения показателя преломления (RI) – 1.56 и адсорбции (material absorbtion) – 0.01 [25]).

Для реологических исследований из исходных дисперсий готовились дисперсии с различным содержанием твердой фазы от 0.25–3.0 масс. % и электролита (NaCl) от 0.25 до 10 мМ. Каждая из дисперсий гомогенизировалась в течение не менее 3 сут путем периодического механического перемешивания и выдерживалась не менее 3 недель до проведения испытаний. Установление равновесия подтверждалось постоянством значений эффективной вязкости.

Измерения относительной (кинематической) вязкости проводились с использованием капиллярных вискозиметров Оствальда, с диаметрами рабочего капилляра (3.35; 1.31; 0.92; 0.51 мм). В каждом случае подбирался оптимальный для измерений диаметр капилляра (в зависимости от вязкости дисперсий). Все измерения проводились при температуре 20 ± 1°C. Для каждого из вискозиметров предварительно определялось время истечения растворителя с погрешностью ±0.5%. Относительная вязкость дисперсий рассчитывалась по обычному уравнению (1).

$$\eta_{отн} = \frac{\eta}{\eta_{H_2O}} = \frac{\rho \cdot t}{\rho_{H_2O} \cdot t_{H_2O}} \approx \frac{t}{t_{H_2O}}. \qquad (1)$$

Исследования методом ротационной вискозиметрии проводились с применением «реометра» Brookfield R/S plus, работающего в измерительной системе Серле, снабженного цилиндрической измерительной ячейкой CC25. После загрузки в ячейку и термостатирования (21 ± 1°C) на первом этапе измерений проводилось его тестирование в режиме контроля напряжения (CS), для чего производилось пошаговое увеличение напряжения сдвига от минимального (1.14 Па) до максимального, значения которого соответствовали предельному значению скорости сдвига – 1290 $с^{-1}$. При этом длительность измерения в каждой точке составляла 2–15 мин (в зависимости от задаваемого напряжения и скорости сдвига). Следует отметить, что прибор в данной конфигурации начинает фиксировать течение системы при скоростях сдвига не ниже 0.01 $с^{-1}$.

В режиме контроля скорости сдвига (CR) проводилось пошаговое снижение скорости сдвига после полного разрушения структуры. Длительность измерения составляла 2–15 мин в точке. Пластическая вязкость определялась по прямолинейному участку нисходящей ветви кривой течения, получаемой в режиме CR.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика исходных дисперсий и частиц Na^+-смектита

В табл. 1 представлены основные характеристики исходных дисперсий и приведены значения КОЕ и результаты оценки состава обменного комплекса природного бентонита и выделенных фракций.

В табл. 2 приведен фазовый состав природного бентонита и частиц, выделенных из тонкодисперсных фракций.

Как видно из представленных данных, в результате очистки бентонита удаляется основная часть примесных минералов, включая карбонаты, даже в том случае, когда стадия удаления карбонатов не была использована при подготовке образца. Тем не менее в том случае, когда процедура очистки от карбонатов не применяется, состав обменных катионов конечной фракции включает в себя более существенный по количеству остаток двухзарядных катионов, что может быть связано с частично происходящим обратным ионным обменом при растворении карбонатов

Таблица 1. Основные характеристики исходного ТБ, очищенных дисперсий и тонких фракций

Образец	Исходные дисперсии			Частицы, мг-экв/100 г				
	W, вес.%	pH	[NaCl]	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^{+}	∑	КОЕ
ТБ (исх.)	–	–	–	15.5	11.7	51.9	79.1	86.9
Na^{+}-фр-1	3.06	7.67	3.1	8.4	10.2	89.9	108.5	106.8
Na^{+}-фр-2	2.66	5.66	3.1	0.3	7.2	96.5	104.0	114.4

Таблица 2. Фазовый состав природного бентонита и выделенных фракций

Минеральная фаза, масс. %	ТБ исх.	Na^{+}-фр-1	Na^{+}-фр-2
Смектит	78.3	96.9	92.2
Иллит	2.4	0.9	–
TiO_2 (анатаза)	0.5	0.2	0.7
$CaCO_3$ (кальцит)	1.6	–	–
SiO_2 (кварц)	17.3	2.0	7.1

на стадии диализной очистки образца. Также следует отметить, что некоторое снижение доли смектита в конечной фракции, полученной с использованием процедуры удаления карбонатов, по всей видимости, связано с некоторым увеличением вязкости дисперсии на стадии фракционирования. В обоих случаях содержание смектита в фракциях превышает 92%, а доля катионов Na^{+} (в % от суммарной величины заряда обменного комплекса) 85%, при этом обе фракции имеют идентичные реологические показатели, что позволяет в обоих случаях рассматривать полученные фракции в первом приближении как монокатионную Na^{+}-форму смектита, причем в случае фракции № 2 доля катионов натрия составляет 93%.

В табл. 3 представлены результаты элементного анализа природного ТБ и фракций, полученные методом XRF.

Результаты элементного анализа отражают основные изменения, происходящие с природным бентонитом в результате очистки и активации: существенно растет содержание натрия, при этом рост относительного содержания алюминия, магния и железа отражает факт снижения содержания примеси кварца и характеризует особенности кристаллического строения смектитов Таганского месторождения.

В результате расчетов для образцов были получены следующие структурные формулы смектитов:

Na^{+}-фр-1: $Ca_{0.02}Mg_{0.02}Na_{0.36}[(Al_{1.40}FeIII_{0.33}Mg_{0.32})(Si_{3.73}Al_{0.27})\,O_{10}(OH)_2]$

Na^{+}-фр-2: $Mg_{0.02}Na_{0.39}[(Al_{1.40}FeIII_{0.34}Mg_{0.33})(Si_{3.68}Al_{0.32})\,O_{10}(OH)_2]$

Представленные формулы показывают, что смектит, выделенный из бентонита Таганского месторождения, может быть охарактеризован как диоктаэдрический смектит с высокой долей (порядка 70%) изоморфных замещений в тетраэдрических сетках кристаллической решетки, что может оказывать значительное влияние на процесс структурообразования в водных дисперсиях [3].

Дисперсионный состав и структурная иерархия частиц смектита в разбавленных водных дисперсиях

Частицы смектита по своей природе имеют анизометричную форму, что подтверждается многочисленными электронно-микроскопическими

Таблица 3. Химический состав (масс. %) природного бентонита и фракций

Образец	ППП*	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	TiO_2	MnO	Fe_2O_3
ТБ исх.	4.89	1.79	3.37	17.30	64.40	0.15	1.28	0.80	0.09	5.90
Na^{+}-фр-1	4.95	3.06	3.47	21.57	58.59	0.11	0.35	0.44	0.08	7.32
Na^{+}-фр-2	6.95	2.81	3.22	20.57	58.58	0.10	0.03	0.67	0.09	6.94

ППП* – полная потеря при прокаливании (потеря массы образца после термообработки при 1000°C).

исследованиями. Для моделирования реологического поведения таких объектов удобно представлять их в виде пластинок, или в чуть более простом виде – в форме дисков – имеющих диаметр a и толщину h (рис. 3а). Индивидуальные или первичные частицы достаточно редко встречаются в дисперсиях даже при низких концентрациях частиц и низком содержании индифферентного электролита (водорастворимые соли с катионами Na^+, Li^+ и H_3O^+). Даже в максимально благоприятных условиях для диспергирования единичные пластинки (диски), по всей видимости, собраны в т.н. тактоиды или пачки, в которых слои расположены параллельно по базальным граням. Подобные тактоиды не являются монодисперсными, т.е. имеют определенное распределение по размерам как в направлении параллельном, так и перпендикулярном базальной поверхности (A и H соответственно, рис. 3б). Подобные частицы далее мы будет относить к первичным (primary particles). По данным многочисленных исследований первичные частицы состоят из 5–20 единичных пластинок (кристаллов) [26].

При диспергировании в воде на поверхности глинистых частиц формируется двойной электрический слой (ДЭС). Первичные частицы участвуют в тепловом движении, перемещаясь поступательно, а также совершая вращательные движения вместе с неподвижной частью сольватной оболочки, которая включает в себя адсорбционную часть ДЭС и долю диффузной части ДЭС до границы скольжения. Таким образом, при использовании метода ДСР для оценки распределения частиц по размерами (РЧР), на гистограммах фиксируются эквивалентные гидродинамические диаметры, включающие часть ДЭС $d = A + 2\delta$ (рис. 3в).

На рис. 4 в качестве примера представлены кривые РЧР 0.1% дисперсий Na^+-монтмориллонита (образец Na^+-фр-2) с содержанием электролита 0.1–10 мМ (pH ~6). При минимальной концентрации NaCl (0.1 мМ) в дисперсиях фиксируется наличие тонкодисперсной фракции, со средним диаметром порядка 90 нм, которая с большой долей вероятности может быть отнесена к фракции первичных частиц. Кроме того, вне зависимости от разбавления и интенсивности механической и/или УЗ-обработки, а также несмотря на содержание электролита существенно ниже порога коагуляции, на кривых распределения фиксируется также более крупная фракция, относящаяся к агрегатам первичных частиц. С ростом концентрации электролита бимодальное распределение частиц по размерам сохраняется, при этом наблюдается снижение гидродинамических диаметров в обеих фракциях, что соответствует снижению толщины ДЭС.

Начиная с определенных концентраций электролита, соответствующих порогу медленной коагуляции, на кривых РЧР фиксируется появление третьей фракции, агрегатов субмикронных размеров, а затем фракции микронных частиц (условно – агломератов). При этом во всех случаях сохраняется присутствие фракции первичных частиц. Проведение значительного количества определений дисперсионного состава методом ДСР позволяет высказать предположение о существовании динамического равновесия в водных дисперсиях смектитов и подтверждает факт наличия агрегатов первичных частиц в разбавленных дисперсиях с низким содержанием электролита, т.е. в таких условиях, в которых ожидается существенное преобладание энергии отталкивания над энергией притяжения согласно расчетам в рамках теории ДЛФО. Следует отметить, что подобная картина полностью воспроизводится при ДСР-исследованиях образцов Na^+-форм смектитов других месторождений.

Исследование разбавленных дисперсий методом капиллярной вискозиметрии

На рис. 5а приведены экспериментальные зависимости относительной вязкости от концентрации электролита при различных фиксированных содержаниях частиц в дисперсии (образец Na^+-фр-1).

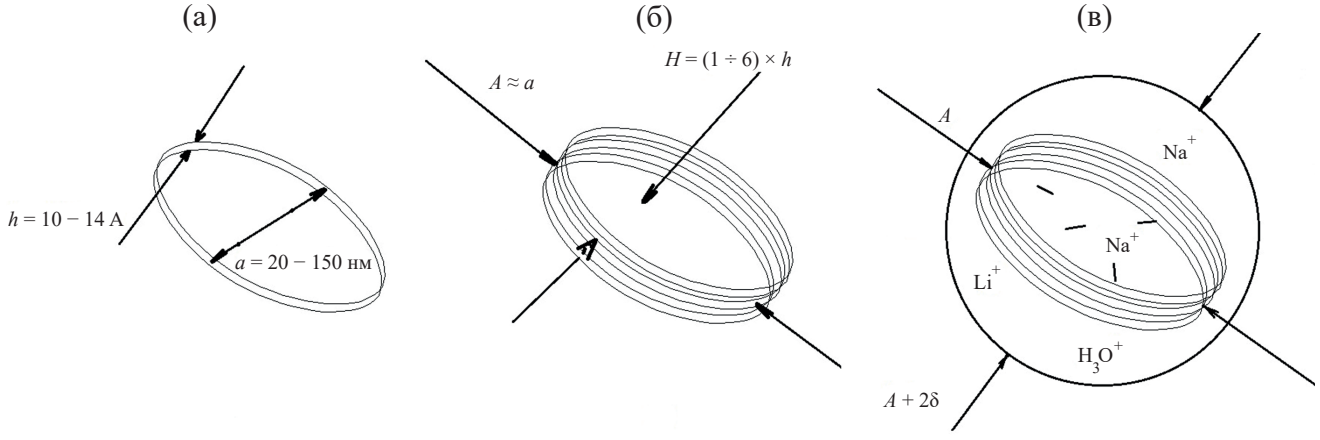


Рис. 3. Модель для описания структуры первичных частиц в водных дисперсиях смектитов (см. обозначения в тексте).

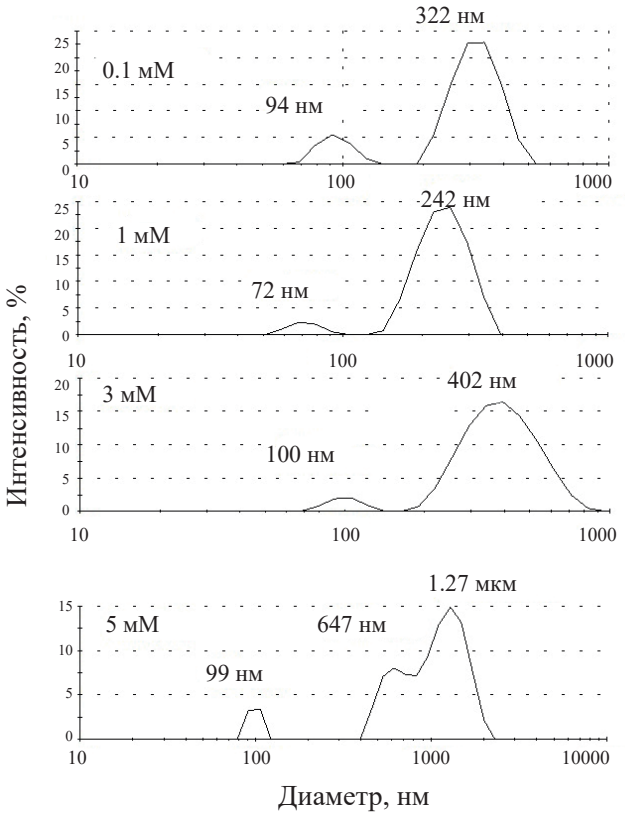


Рис. 4. Кривые РЧР в водных 0.1% дисперсиях монтмориллонита с концентрацией NaCl (мМ); 0.1; 1, 3 и 5 мМ).

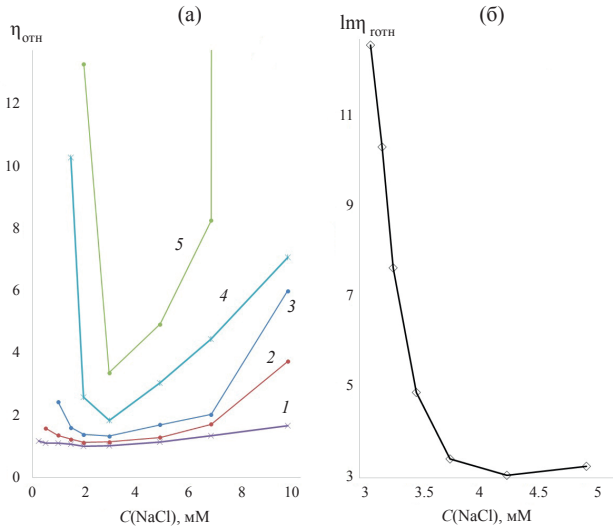


Рис. 5. Зависимости относительной вязкости от концентрации NaCl для дисперсий смектитов. а – образец Na^+-фр-1, содержание частиц (масс. %). *1* – 0.25, *2* – 0.5, *3* – 1.0, *4* – 1.5 и *5*–2.0. б – образец Na^+-фр-2, содержание частиц 2.7%.

Как следует из представленных данных, во всех случаях зависимости носят экстремальный характер. Восходящие ветви представленных на рисунке зависимостей отражают происходящие процессы структурообразования, которое отчетливо наблюдается в дисперсиях с концентрацией частиц >1.5 вес. %, в то время как начальное падение вязкости с ростом концентрации, очевидно, может быть связано как с разрушением структур, так и со снижением размеров (гидродинамических радиусов) частиц за счет сжатия ДЭС.

Было обнаружено, что значение (узкая область) концентраций электролита, которому соответствуют минимумы относительной вязкости, не зависит от концентрации частиц в дисперсии и составляет 2–4 мМ. Подобные низкие значения критической (пороговой) концентрации хорошо согласуются с данными ДСР и находятся существенно ниже обычно публикуемых расчетных и экспериментальных значений [3, 12–13, 17].

Для подтверждения полученных результатов и уточнения пороговых значений концентрации электролита методом капиллярной вискозиметрии был дополнительно проведен комплекс испытания водных дисперсий образца Na^+-фр-2. На рис. 5б приведена полулогарифмическая зависимость относительной вязкости от концентрации электролита. Полученная зависимость хорошо согласуется с зависимостями, полученными для образца Na^+-фр-1. При этом небольшое увеличение критической концентрации NaCl, соответствующей минимальным значениям вязкости, может быть связано с тем, что в исходном состоянии частицы характеризуются несколько меньшим остаточным содержанием двухзарядных катионов, способствующих агрегации [26].

На рис. 6а, б представлены полулогарифмические зависимости относительной вязкости от концентрации смектита с фиксированной концентрацией электролита (образец Na^+-фр-1).

Представленные зависимости более наглядно представляют изменение механизма структурообразования. В области малых концентраций частиц для всех дисперсий зависимость вязкости от концентрации твердой фазы линейна. В тех случаях, когда концентрация электролита < 3 мМ (рис. 6а), наклон прямолинейных участков концентрационных зависимостей снижается с ростом *C* (NaCl), что может быть связано с уменьшением эффективной объемной доли частиц, входящей в уравнение Эйнштейна (уравнения 2, 3).

$$\eta = \eta_0 (1 + \alpha\phi), \qquad (2)$$

где η_0 – вязкость растворителя, η – вязкость дисперсии, а φ_δ – объемная доля частиц, включающая гидратные оболочки вокруг них (3), α – коэффициент формы (2,5 в случае сферических частиц).

$$\phi_\delta = \frac{4}{3}\pi\left(\frac{A}{2} + \delta\right)^3 \cdot n, \qquad (3)$$

где δ – толщина оболочки, n – численная концентрация (100 мл$^{-1}$).

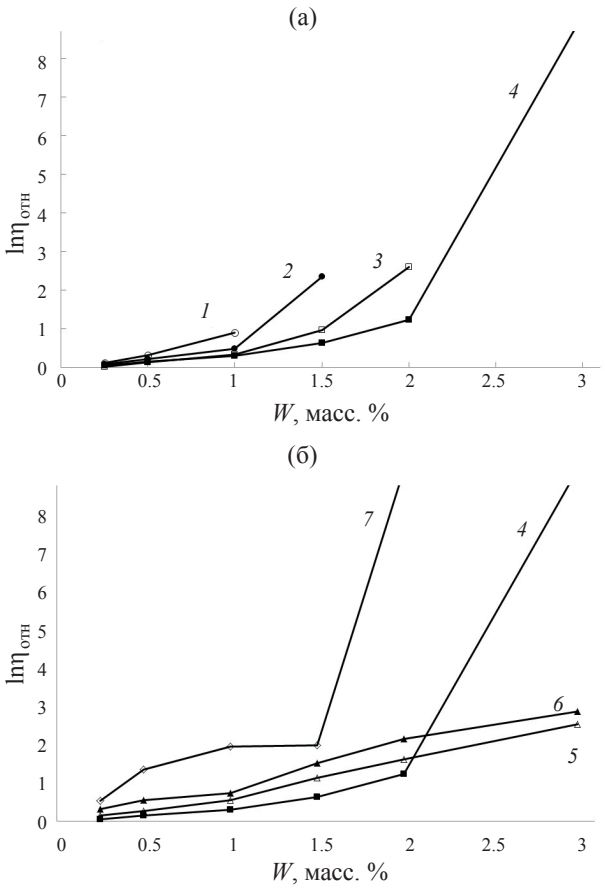


Рис. 6. Зависимость относительной вязкости от концентрации частиц (образец Na^+-фр-1) при различных концентрациях NaCl (мМ). *1* – 1.0, *2* – 1.5, *3* – 2.0, *4* – 3.0, *5* – 5.0, *6* – 7.0, *7* – 10.0

При этом для дисперсий с концентрацией электролита ниже 3 мМ продолжительность линейного участка кривых растет с ростом концентрации электролита (рис. 6а). Экспериментально методом капиллярной вискозиметрии участок резкого подъема вязкости был зафиксирован лишь для дисперсий с концентрацией электролита 3 мМ (кривая *4*, рис. 6) при концентрациях частиц выше 2 масс. % (в рамках настоящей работы не было возможности подготовить дисперсии одновременно с высоким содержанием частиц и более низким содержанием электролита).

При концентрациях электролита выше 3 мМ прослеживается обратная зависимость (рис. 6б) – угол наклона прямолинейных участков кривых растет с ростом содержания NaCl. В области концентраций электролита 7–10 мМ наблюдается резкий рост вязкости при концентрациях частиц >1.5 масс. %.

Исследование концентрированных дисперсий методом ротационной вискозиметрии

Используемый для разбавленных дисперсий метод капиллярной вискозиметрии становится неприменим для исследования глинистых дисперсий с высокой концентрацией частиц, в которых существенно возрастает вязкость и формируются гелевые структуры. Для таких систем практически отсутствуют ньютоновские участки, характеризующиеся постоянством вязкости при различных напряжениях сдвига, а также, в зависимости от характера внешнего сдвигового воздействия, характерны явления тиксотропии, и в некоторых условиях дилатансии и/или реопексии.

В рамках настоящей работы для выявления структурных особенностей поведения дисперсий в зависимости от содержания индифферентного электролита были исследованы дисперсии с массовой концентрацией частиц 3% (образец Na^+-фр-1) и 2.7% (образец Na^+-фр-2). На рис. 7 представлены кривые течения серии 3% водных дисперсий смектита (режим CR).

Характер изменения типа течения дисперсий с изменением концентрации электролита в целом согласуется изменениями, наблюдаемыми методом капиллярной вискозиметрии. В области концентраций NaCl 4–8 мМ поведение систем близко к ньютоновскому, в то время как при концентрациях электролита ниже и выше указанной области системы структурируются и демонстрируют псевдопластическое поведение. Вид кривых течения двух 3% дисперсий с крайними концентрациями NaCl в серии – 3 и 10 мМ существенно отличается от остальных зависимостей. Обе дисперсии демонстрируют значительное снижение вязкости с ростом скорости сдвига и характеризуются условным напряжением сдвига. Значительное различие в поведении двух указанных систем обнаруживается при их исследовании в режиме CS в условиях постепенного разрушения структуры под действием прилагаемого сдвигового напряжения (рис. 8).

Для дисперсии с низкой концентрацией электролита текучесть (жидкообразное состояние)

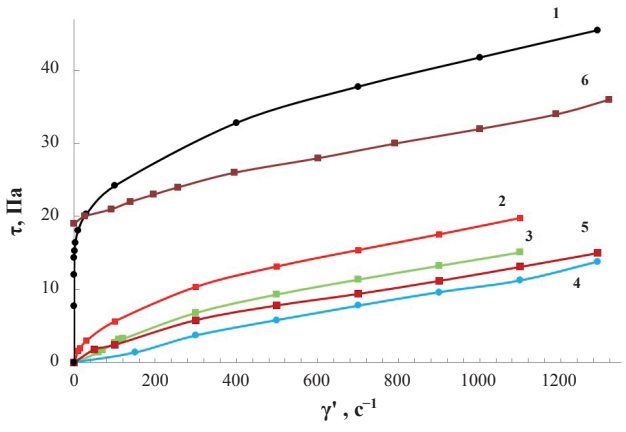


Рис. 7. Кривые течения 3.0% водных дисперсий Na^+-смектита (образец Na^+-фр-1), с различным содержанием NaCl (мМ): *1* – 3.0, *2* – 3.5, *3* – 4.0, *4* – 7.0, *5* – 8.0, *6* – 10.0.

наблюдается при любых применяемых напряжениях (минимальное задаваемое напряжение 1.14 Па) и скоростях (> 0.01 с$^{-1}$) сдвига. В противоположность этому, в случае дисперсии с содержанием электролита 10 мМ течения не наблюдается ($\gamma` \leqslant 0.01$ с$^{-1}$) вплоть до величины задаваемого напряжения сдвига 35 Па. В режиме CR (после полного разрушения структуры) течение полностью прекращается ($\gamma` \leqslant 0.01$ с$^{-1}$) при $\tau \approx 19$ Па, при этом значительное различие между указанными пороговыми напряжениями отражает тиксотропию системы. Для водных дисперсий смектитов при концентрации частиц выше порога перколяции в области высоких содержаний электролита (в условиях преобладания сил притяжения между частицами над силами отталкивания) явление тиксотропии и псевдопластичность систем обусловлены процессами разрушения и восстановления структур [11–13]. В то же время для систем с низким содержанием электролита существование структур, способных к разрушению, менее очевидно, что также подтверждается существенно более низкой степенью тиксотропии, т.е. меньшим различием в значениях эффективной вязкости при одинаковых напряжениях/скоростях сдвига, полученных при тестировании дисперсий в режимах разрушения и восстановления структуры (рис. 8).

Наблюдаемые закономерности были полностью подтверждены результатами реологического исследования 2.7% дисперсии образца Na^+-фр-2 в более узкой области концентраций NaCl – 3–5 мМ, в которой методом капиллярной вискозиметрии было зафиксировано минимальное значение относительной вязкости. На рис. 9а представлены зависимости эффективной вязкости от напряжения сдвига для 2.7% дисперсий, полученные методом ротационной вискозиметрии в режиме CS, а на рис. 9б приведены зависимости пластической вязкости от концентрации

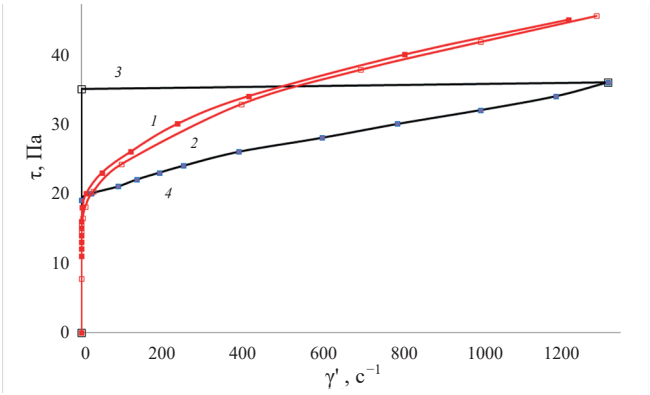


Рис. 8. Кривые течения 3.0% водных дисперсий Na^+-смектита (образец Na^+-фр-1) в условиях разрушения и восстановления структуры. Концентрация NaCl (мМ): *1*, *2* – 3.0, *3*, *4* – 10.0. Кривые *1*, *3* – режим CS, восходящая ветвь, кривые *2*, *4* – режим CR – нисходящая ветвь.

электролита, полученные в режиме CR (после разрушения структур).

Следует отметить, что имеющихся на настоящий момент как экспериментальных, так и литературных данных недостаточно для объяснения наблюдаемого псевдопластического характера течения дисперсий с низкой концентрацией электролита. Часто наблюдаемое для дисперсных систем, состоящих из жестких сферических частиц, дилатантное поведение и/или явление реопексии, которые можно было бы ожидать для подобных систем (мягкие стекла), никак не проявляются в условиях тестирования. Возможным объяснением псевдопластического характера течения может являться с одной стороны происходящая под действием сдвиговой нагрузки ориентация частиц [6], с другой – уменьшение эффективной объемной доли (толщины гидратных оболочек) и/или обратимая перестройка и изменение компактности (плотности) агрегатов [27]. Следует отметить, однако, что имеющиеся концепции хорошо описывают структурные изменения в дисперсиях (гелях) лишь в области преобладания сил притяжения над силами отталкивания и не доказаны в случае репульсионных гелей.

Исследование влияния pH дисперсий на реологические свойства

На рис 10. представлены зависимости относительной вязкости от концентрации катионов натрия для водных дисперсий (образец Na^+-фр-1) с концентрацией частиц 1.85 масс. %, в которых количество натрия изменялось в диапазоне 3–10 мМ за счет варьирования содержания либо NaCl (значения pH в дисперсиях колебались в области 6–7), либо NaOH (щелочная среда, значение pH указано в подрисуночной подписи). Аналогичные зависимости были получены для образца Na^+-фр-1.

Исследования показали, что рост pH приводит к значительному снижению вязкости (при сравнении систем с одинаковой концентрацией Na^+). Подобная закономерность согласуется с результатами аналогичных исследований [10, 13] и однозначно свидетельствует об определенной роли боковых поверхностей глинистых частиц в процессе структурообразования. В данной области, очевидно, следует ожидать увеличения величины энергии электростатического отталкивания за счет увеличения степени диссоциации гидроксильных групп, расположенных на боковых поверхностях смектитов. Однако в настоящее время подобные исследования не были проведены для концентрированных дисперсий в области низких концентраций электролита, т.е. дают информацию исключительно о механизме структурообразования в области концентраций, в которой силы притяжения между частицами преобладают над силами отталкивания.

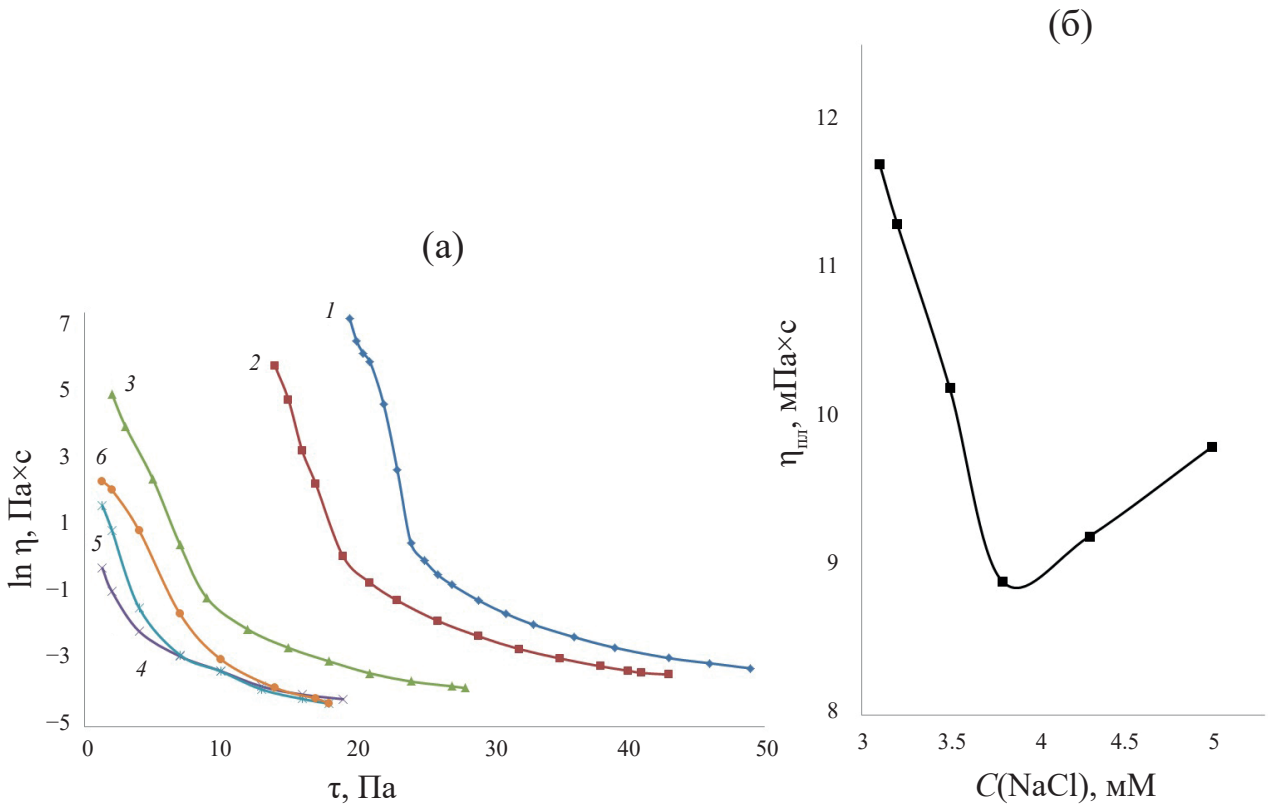


Рис. 9. а – зависимость вязкости 2.7% дисперсий (Na^+-фр-2) от напряжения сдвига при различных концентрациях NaCl (мМ): *1* – 3.1; *2* – 3.2; *3* – 3.5; *4* – 3.8, *5* – 4.3; *6* – 5.0. б – зависимость пластической вязкости 2.7% дисперсий от концентрации NaCl

Помимо реологических зависимостей экспериментально был обнаружен факт снижения величины pH глинистых дисперсий с увеличением концентрации NaCl. Одна из подобных зависимостей приведена на рис. 10б для образца Na^+-фр-2. Исходная дисперсия с концентрацией 2.67 масс. %, полученная после удаления примесей карбонатов, имеет достаточно низкие равновесные значения pH ~ 5.7 (это значение ниже опубликованных в литературе [6–8]). Возможной причиной различия в начальных значениях pH может являться наличие примесей карбонатов и другие особенности подготовки дисперсий в различных лабораториях. Ранее в литературе были опубликованы исследования, посвященные изменению pH дисперсий в процессе их диализной очистки от электролита. Наблюдаемый феномен роста pH [28], по всей видимости, связан с протекающим в системе ионным обменом катионов натрия на протоны. В нашем случае наблюдается обратное явление, т.е. вытеснение небольшого количества протонов из обменного комплекса в результате роста концентрации натрия и смещения адсорбционного равновесия. Однако, по нашему мнению, данный фактор может оказывать лишь минимальное влияние на агрегацию глинистых частиц, поскольку в случае образца Na^+-фр-2 в процессе диализной очистки происходило монотонное снижение pH до равновесных значений, близких к pH дистиллированной воды. Таким образом, можно отметить, что влияние pH на агрегацию частиц в дисперсиях смектитов может быть связано как с изменением степени диссоциации гидроксильных групп на боковых поверхностях, так и с гидролизом (ионным обменом) и изменением состава ДЭС, приводящим к расширению ДЭС, сопровождающемуся ростом устойчивости частиц.

Таким образом, в результате исследования водных дисперсий смектитов как методом капиллярной вискозиметрии, так и ротационной вискозиметрии подтверждается экстремальный характер зависимости вязкости от содержания электролита. При этом на концентрационных зависимостях вязкости могут быть отмечены две пороговые концентрации индифферентного электролита – одна из которых, находящаяся в области малых концентраций электролита (2–4 мМ), соответствует системам с минимальной вязкостью, в то время как вторая (7–10 мМ) соответствует области резкого увеличения вязкости. Наблюдаемый тип реологических зависимостей, а также ДСР-анализ разбавленных дисперсий позволяет сделать заключение о том, что указанные области концентраций соответствуют порогам медленной и быстрой коагуляции частиц.

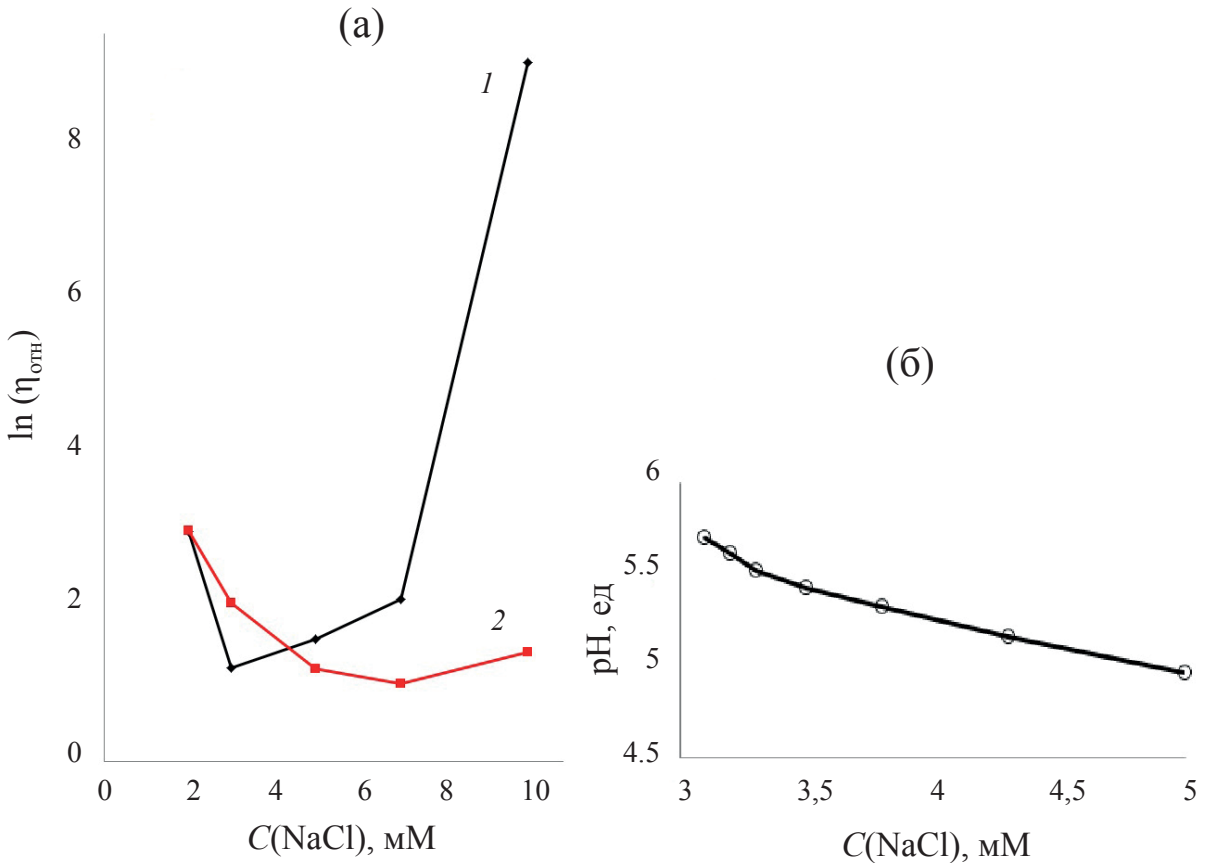


Рис. 10. а – зависимость вязкости от концентрации Na^+ в 1.9% дисперсиях (образец Na^+-фр-1). Кривая *1* – добавка NaCl, кривая *2* – добавка NaOH. pH для [NaOH] = 2, 3, 5, 7 и 10 мМ составляли 7.6, 8.3, 10.7, 11.4 и 11.7 соответственно. б – зависимость pH 2.7% дисперсий от содержания NaCl

Отдельное рассмотрение зависимостей полученных в области низких (менее 3 мМ) и высоких (более 7 мМ) концентраций электролита показывает, что как в первом, так и во втором случае резкое увеличение вязкости наблюдается при концентрациях частиц значительно ниже теоретического порога перколяции. При этом теоретическая величина критической концентрации частиц может быть оценена исходя из простых соображений. Такую концентрацию можно оценить, применив для расчетов представленную ранее на рис. 3 модель глинистых частиц и приняв возможность полной эксфолиации частиц до единичных пластинок (что косвенно подтверждается результатами XRD анализа пленочных препаратов, демонстрирующих полное исчезновение малоугловых дифракционных максимумов (т.н. базальных рефлексов, d_{001} в области 1–4 нм) при полном насыщении влагой). Используя полученную методом ДСР информацию о размерах первичных частиц (70–100 нм) и учитывая, что вблизи критической концентрации первичная частица будет оккупировать сферу, равную ее гидродинамическому диаметру, можно найти объемную и массовую долю частиц при условии полного равномерного заполнения пространства первичными частицами. Расчеты, проведенные с использованием значений истинной плотности частиц (имеющих толщину 0.96 нм) – 2.70 г/см^3 [29], показывают, что порог перколяции при полной агрегативной устойчивости первичных частиц может быть достигнут при концентрациях 4–6 масс. %. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что формирование гелей происходит при содержаниях частиц 2–3 масс. % в области преобладания сил отталкивания над силами притяжения и при 1.5–2 масс. % в области преобладания сил притяжения над силами отталкивания. Как уже отмечалось выше, в области существования обычных гелей, в которых преобладают силы притяжения, процесс формирования агрегатов очевиден, тогда как в области репульсионных гелей объяснение агрегации и процесса формирования структуры (гелей) затруднено.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на высокую интенсивность исследований глинистых дисперсий, механизмы структурообразования в водных глинистых дисперсиях в настоящее время не могут считаться до конца ясными. В работе продемонстрирована наблюдаемая агрегация первичных частиц в области низких концентраций

электролита. Показано, что значения пороговых концентраций электролита, соответствующих структурным изменениям в дисперсиях (агрегация), имеют значения существенно низкие по сравнению с известными из литературы, а также по сравнению с расчетными значениями, получаемыми в рамках теории ДЛФО. Также в рамках настоящей работы методами капиллярной и ротационной вискозиметрии показано, что пороговые концентрации электролита не зависят от концентрации частиц смектита в дисперсиях, что противоречит имеющимся литературным данным. При этом подтверждена важная роль pH дисперсий в процессе структурообразования, и обсуждены возможные механизмы влияния pH на агрегацию в глинистых дисперсиях. Таким образом, представленная работа может помочь расширить представление о коллоидной структуре водных дисперсий и процессах агрегации глинистых частиц.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарности д.т.н., проф. И.Д. Симонову-Емельянову и к.т.н., доц. П.В. Сурикову (кафедра Химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов, МИТХТ им. Ломоносова) за предоставленную возможность работы на ротационном вискозиметре, а также к.х.н, н.с. лаб. кристаллохимии минералов ИГЕМ РАН Морозову И.А. за помощь в расшифровке рентгенограмм.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского научного фонда (грант РНФ 22-17-00252).

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Van Olphen H.* An Introduction to Clay Colloid Chemistry. 1963. NY and London: Wiley, 1963.
2. *Осипов В.И., Соколов В.Н.* Глины и их свойства. Состав, строение и формирование свойств. М.: ГЕОС. 2013. С. 576.
3. Handbook of clay science. Sec. ed. Part A. Fundamentals. Edited by F.Bergaya and G. Lagaly. Oxford, UK: Elsevier. 2006. Ch.8 (Colloid clay science. ed. by G.Lagaly, I.Dekany, pp. 243–346), p. 1246, ISBN: 0080441831.
4. *Bailey L., Lekkerkerker H.N.W., Maitland J.C.* Smectite clay – inorganic particle mixed suspensions. Phase behavior and rheology // Soft Matter. 2015. V. 11. № 2. P. 222–236. https://doi.org/10.1039/c4sm01717j
5. *Norrish K.* The swelling of montmorillonite // Discussions of the Faraday Society. 1954. V. 18. P. 120. https://doi.org/10.1039/c4sm01717j 134. https://doi.org/10.1039/df9541800120
6. *Michot L.J., Bihannic I., Porsch K.* Phase diagrams of Wyoming Na-montmorillonite clay. Influence of particle anisotropy // Langmuir. 2004. V. 20. № 25. P. 10829–10837. https://doi.org/10.1021/la0489108
7. *Abend S., Lagaly G.* Sol–gel transitions of sodium montmorillonite dispersions // Applied clay science. 2000. V. 16. № 3–4. P. 201–227 https://doi.org/10.1016/s0169-1317(99)00040-x
8. *Pilavtepe M., Delavernhe L., Steudel A. et al.* Formation of arrested states in natural di- and trioctahedral smectite dispersions compared to those in synthetic hectorite – a macro- and microrheological study // Clays and clay minerals. 2018. V. 66. № 4. P. 339–352. https://doi.org/10.1346/CCMN.2018.064102
9. *Kimura H., Okubo T.* Rheological properties of sodium montmorillonite in exhaustively deionized dispersions and in the presence of sodium chloride // Colloid and polymer science. 2002. V. 280. № 6. P. 579–583. https://doi.org/10.1007/s00396-001-0647-y
10. *Shoaib M., Khan S., Wani O.B., Adala A., Seiphoori A., Bobicki E.R.* Modulation of soft glassy dynamics in aqueous suspensions of an anisotropic charged swelling clay through pH adjustment // Journal of colloid and interface science. 2022. V. 606. № 1. P. 860–872. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.08.034
11. *Pecini E.M.; Avena M.J.* Measuring the isoelectric point of the edges of clay mineral particles: The case of montmorillonite // Langmuir. 2013. V. 29. № 48. P. 14926–14934. https://doi.org/10.1021/la403384g
12. *Secor R.B., Radke C.J.* Spillover of the diffuse double layer on montmorillonite particles // Journal of colloid and interface science. 1985. V. 103. № 1. P. 237–244. https://doi.org/10.1016/0021-9797(85)90096-7
13. *Tombacz E., Szekeres M.* Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes // Applied clay science. 2004. V. 27. № 1–2. P. 75–94. https://doi.org/10.1016/j.clay.2004.01.001
14. *Miller S.E., Low P.F.* Characterization of electrical double layer of montmorillonite // Langmuir. 1990. V. 6. № 3. P. 572–578. https://doi.org/10.1021/la00093a010
15. *Chen J.S., Cushman J.H., Low P.E.* Rheological behavior of Na-montmorillonite suspensions at low

electrolyte concentrations // Clays and clay minerals. 1990. V. 38. № 1. P. 57–62. https://doi.org/10.1346/ccmn.1990.0380108

16. *Lagaly G., Ziesmer S.* Colloid chemistry of clay minerals: the coagulation of montmorillonite dispersion // Advances in colloid and interface science. 2003. V. 100–102. P. 105–128. https://doi.org/10.1016/S0001-8686(02)00064-7
17. *Kaufhold S., Kaufhold A., Dohrmann R.* Comparison of the critical coagulation concentrations of allophane and smectite // Colloids and interfaces. 2018. V. 2. № 1. P. 1–14. https://doi.org/10.3390/colloids2010012
18. *Jackson, M.L.* Soil Chemical Analysis: Advanced Course; UW-Madison Libraries parallel press, 2005; ISBN 1-893311-47-3.
19. *Koroleva T., Krupskaya V., Tyupina E., Morozov I., Kozlov P., Pokidko B., Zakusin S., Zaitseva T.* Impacts of impurity removal chemical pretreatment procedures on the composition and adsorption properties of bentonites // *Minerals*. 2024. V. 14. № 8. P. 1–14. https://doi.org/10.3390/min14080736
20. *Покидько Б.В., Крупская В.В., Белоусов П.Е., Закусин С.В.* Методика измерения емкости катонного обмена по адсорбции комплекса меди (II) с триэтилентетрамином – Cu-trien. ФБУ Ростест-Москва, Свидетельство об аттестации №АВ 0003160, метод № 1002/03 RA.RU. 311703-2022.
21. Глины формовочные бентонитовые. ГОСТ 28177-89.
22. *Покидько Б.В.* Экспериментальные методы точной оценки состава обменного комплекса смектитов и бентонитовых глин. Материалы VII Российской школы по глинистым минералам «Argilla Studium-2022», Москва: ИГЕМ РАН. 2022. С. 32–34.
23. *Kaufhold S, Dohrmann R., Stucki J.W., Anastacio A.S.* Layered charge density of smectites – closing the gap between the structural formula method and the alkyl ammonium method // Clays and clay minerals. 2011. V. 59. № 2. P. 200–211. https://doi.org/10.1346/CCMN.2011.0590208
24. *Tsipursky S.J., Eisenhour D.D., Beall G.W. at al.* Method of determining the composition of clay deposit. United state patent 6235533, 2001. AMCOL Int Corp. G01N 33/00
25. *Weber Ch., Kaufhold S.* Hamaker functions for kaolinite and montmorillonite // Colloid and interface science communications. 2021. V. 43. P. 100442. https://doi.org/10.1016/j.colcom.2021.100442
26. *Segad M., Jonsson Bo., Akesson T., Cabane B.* Ca/Na montmorillonite: structure, forces and swelling properties // Langmur. 2010. V. 26. №. 8. P. 5782–5790. https://doi.org/10.1021/la9036293
27. *Baravian C., Vantelon D., Yhomas F.* Rheological determination of interaction potential energy for aqueous clay suspensions // Langmuir. 2003. V. 19. № 19. P. 8109–8114. https://doi.org/10.1021/la034169c
28. *Kaufhold S., Dohrmann R., Koch D., Houben G.* The pH of aqueous bentonite suspensions // Clays and Clay Minerals. 2008. V. 56. № 3. P. 338–343. https://doi.org/10.1346/CCMN.2008.0560304
29. *Holmboe M., Wold S., Jonsson M.* Porosity investigation of compacted bentonite using XRD profile modeling // Journal of contaminant hydrology. 2012. V. 128. № 1–4. P. 19–32. https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2011.10.005

STUDY OF MECHANISM OF STRUCTURE FORMATION IN AQUEOUS DISPERSIONS OF Na^+-SMECTITES

B. V. Pokidko, O. A. Dulina

Present paper contains the results of an experimental study of the colloidal structures and rheology of aqueous dispersions of Na^+-montmorillonite, which were obtained by capillary and rotational viscometry methods. Aqueous dispersions of clay colloids undergo significant structural changes, accompanied by great change in the type of the flow. All these changes are managed by alteration in indifferent electrolyte concentration within a narrow concentration range. Certain critical concentration was found to appear near about 3 mM NaCl concentration for the series of dispersions with 0.25–3.0 wt% solid content. This concentration point is significantly lower than the coagulation thresholds known from the experimental and theoretical works in this field. Existence of such a critical region may reflects both processes of formation/disruption of aggregates and change in the mechanism of either aggregation or structure formation. The obtained rheological data were compared with theoretical calculations and the results of dispersion analysis (by DLS method) of aqueous dispersions which might make a bit development in the field of colloid structure investigation of smectite dispersions.

Keywords: smectites, structure formation, rheology, montmorillonite, dispersions, aggregation, EDL, sols, gels, colloids