

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

©2014 Г. И. Лазоренко, А. С. Каспржицкий, В. А. Явна

Ростовский государственный университет путей сообщения, пл. Ростовского Стрелкового Полка Народного
Ополчения, 2, 344038 Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: glazorenko@yandex.ru

Поступила в редакцию 01.10.2014 г.

Аннотация: Данная работа посвящена созданию метода определения пластичности глинистых грунтов методом инфракрасной спектроскопии. Исследованы образцы моно- и полиминерального грунта различной влажности. Полученные результаты сопоставлены с результатами определения диапазона пластичности, полученными стандартными российскими и международными методами. Установлена корреляция между консистенцией глинистого грунта, при которой он проявляет свои пластические свойства, и положением наиболее интенсивных линий в ИК спектрах поглощения. Показана возможность определения параметров пластичности глинистых грунтов по данным инфракрасной спектроскопии с более высокой точностью, по отношению к существующим стандартным методам.

Ключевые слова: инфракрасная спектроскопия; теория функционала плотности; глинистые грунты; предел текучести; предел пластичности; число пластичности.

ВВЕДЕНИЕ

Для выбора рациональных технологических процессов при производстве земляных работ, правильного подбора рабочего оборудования строительных машин, обеспечения прочности и долговечности земляного полотна железных и автомобильных дорог требуется совершенствование инженерно-геологических методов исследований, комплексное обоснование и достоверность определения физических и физико-механических характеристик грунтов.

Одним из важнейших показателей, широко используемым при классификации связанных грунтов и определении их расчетных параметров, является пластичность. В практике инженерно-геологических исследований в качестве показателей пластичности используются значения влажностей, соответствующих переходу грунта из твердого состояния в пластичное (влажность на границе раскатывания — W_p [1, 2], или Plastic limit — PL [3]) и из пластичного состояния в текучее (влажность на границе текучести — W_L [1, 2], или Liquid limit — LL [3]). Интервал влажности между пределами

пластичности и текучести характеризуется числом пластичности, или Plasticity index — PI [3], которое используется как классификационный показатель грунта.

Методы определения параметров W_p и W_L в РФ регламентированы ГОСТ 5180—84. Согласно требованиям этого стандарта, влажность на границе текучести соответствует состоянию, при котором подготовленная грунтовая паста обеспечивает погружение в нее балансирующего конуса установленных размеров и массы. В международном стандарте ISO/TC 17892—12:2004 также используется конус, но с другими параметрами и глубиной погружения, в стандарте ASTM D 4318—10 — прибор и методика А. Казагранде. При этом последний основан на установлении взаимосвязи между влажностью образца грунта и количеством ударов чаши с грунтовой пастой о резиновое основание, необходимых для устранения сделанного на образце продольного углубления. Между методами также имеются различия в размере анализируемых фракций. Измерение нижнего предела пластичности, в соответствии с существующими стандар-

тами, проводится по одинаковой методике, где величина W_p определяется как влажность раскатываемой в жгут грунтовой пасты, при которой она теряет свою связность и начинает распадаться на отдельные фрагменты установленного размера. Определенные различия методов измерения величины W_p заключаются лишь в размерах анализируемой фракции, а также допущении к использованию специального устройства для раскатывания грунта в жгут.

Существующие на сегодняшний день направления оценки пластичности грунтов, основывающиеся на традиционных методах [1—3], достаточно трудоемки, характеризуются низкой надежностью получаемых результатов и не всегда объективны в силу неоднозначности методик. Так, недостатком стандартных методов в части определения величины W_p является высокая трудоемкость процесса многократного раскатывания жгутов исследуемого грунта ручным способом, а также низкая надежность получаемых результатов из-за невозможности точного контроля за измерением размеров раскатываемых жгутов. Разные экспериментаторы могут производить различные усилия раскатывания, что обуславливает субъективный характер получаемых значений W_p . Кроме того, поверхность и середина образца, раскатанного в жгут, могут иметь различную влажность, что впоследствии приведет к ошибкам в определении границы раскатывания. Применение устройств для раскатывания грунта в жгут зачастую дает более низкие значения W_p по сравнению с ручным способом.

При определении параметра W_L , на достоверность результатов измерений существенно влияет скорость погружения балансирующего конуса в грунтовую пасту. Балансирный конус, падающий на образец грунтовой пасты, оказывает на него воздействие ударного характера, завышающее величину показателя текучести, особенно в глинах с повышенной влажностью на границе текучести. При этом достаточно сложно реализовать указанное в данном методе условие погружение конуса (на глубину 10 мм в течение 5 с). Недостатком метода также является необходимость подбора влажности грунта, при которой выполняется предложенное условие перехода его в текучее состояние, путем подготовки неопределенного количества проб. Особенностью метода А. Казагранде является его трудоемкость и зависимость результатов измерений от человеческого фактора. Последнее обстоятельство обусловлено сложностью обеспечить одинаковую силу и скорость встряхивания

чаши с образцом грунта, а также длительными сроками испытаний. Кроме того необходимо проводить испытания над неопределенным количеством проб пока не будет достигнута искомая консистенция грунта.

Кроме стандартных методов определения показателей пластичности глинистых грунтов, традиционно используемых в инженерных изысканиях, известны также другие методы [4—9], ряд из которых основан на использовании различных эмпирических зависимостей. Рассматриваемые методы также имеют недостатки, поскольку предлагаемые в них уравнения взаимосвязи W_p и W_L с различными параметрами имеют статистический характер и не могут распространяться на глинистые грунты другого состава и генезиса, т. к. пластичность глин в значительной степени определяется их минеральным, химическим и гранулометрическим составом.

Таким образом, целью настоящей работы является развитие новых, удовлетворяющих практику строительства, эффективных подходов достоверного анализа основных характеристик связных грунтов. Их можно строить на основе современных физических методов, позволяющих изучать структурные особенности веществ и их фазовые состояния. В данной работе эта задача решается с использованием метода инфракрасной спектроскопии.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объекты исследования

В качестве объекта исследования был выбран полиминеральный глинистый грунт, взятый с участка земляного полотна железной дороги с координатой 45 км 800 м на перегоне Лихая — Морозовская Северо-Кавказской железной дороги — филиала ОАО «Российские железные дороги», а также один из наиболее распространенных породообразующих глинистых минералов — каолинит $Al_4(OH)_8[Si_4O_{10}]$ (Глуховецкое месторождение, Украина). Выбор последнего обусловлен существенной зависимостью физических характеристик грунтов от их минерального состава, где наиболее активными компонентами, определяющими характерные черты поведения грунта в целом, являются именно глинистые минералы.

Особенности выполненных рентгеноструктурных исследований

Рентгенофазовые исследования выполнены при помощи дифрактометра Ultima-IV фирмы Rigaku (Япония) в университете ИГЕМ РАН г. Мо-

сква. Результаты исследования детально изложены в [10].

Количественный фазовый анализ выполнен методом полнопрофильной подгонки дифрактограмм от неориентированных препаратов в программном продукте RockJock [11]. В качестве внутреннего эталона использовался хорошо окристаллизованный цинкит (ZnO — 10%). Введение внутреннего эталона является необходимой мерой при исследованиях аморфизированных и плохоокристаллизованных фаз. Этот метод хорошо зарекомендовал себя при количественном анализе многокомпонентных минеральных образцов и природных ассоциаций [12, 13]. Метод является модифицированным методом Ритвельда [14] и метода RIR [15]. Получены следующие концентрации минералов ассоциации: кальцит — 0.01; иллит — 0.20; каолинит — 0.07; каолинит-сметит — 0.12; кварц — 0.31; альбит — 0.07; доломит — следы; иллит-сметит — 0.17 и сметит — 0.05.

Особенности экспериментальных и теоретических исследований и их результаты

Экспериментальные исследования выполнены с помощью ИК-Фурье спектрометра ALPHA фирмы Bruker Optics (Bruker Optik GmbH, Germany) методом нарушенного полного внутреннего отражения. Исследованы образцы полиминерального глинистого грунта и пороодообразующего минерала группы каолинита разной влажности, предварительно размельченные в фарфоровой ступке и просеянные через сито 1 мм в воздушно-сухом состоянии. Инфракрасные спектры сняты в среднем инфракрасном диапазоне от 500 до 4000 cm^{-1} с использованием программного обеспечения OPUS. Исследована естественная поверхность образца, нанесенного на кристалл селенида цинка ($ZnSe$), площадь контакта с поверхностью кристалла составила 19.6 mm^2 . Съемка инфракрасных спектров выполнена с использованием модуля ALPHA-E. Режим съемки: разрешение — 2 cm^{-1} , каждый спектр получался усреднением 25 сканов. Данные параметры съемки выбраны в качестве компромиссных, поскольку они, с одной стороны, позволяют изучать тонкую структуру спектра и, с другой стороны, обеспечивают сохранение заданной влажности образца в процессе измерения. Показатели пластичности исследуемых образцов определялись по стандартным методикам, изложенным в [1, 3]. Результаты исследований представлены на рис. 1, 2. На рис. 1 представлены фрагменты ИК-спектров

каолинита и полиминерального глинистого грунта в интервале значений волнового числа 800—1200 cm^{-1} в воздушно-сухом состоянии. Из сравнения экспериментальных спектров исследованных образцов можно сделать вывод о том, что положения основных линий хорошо совпадают. Основное отличие спектра полиминерального грунта от спектра каолинита — большая ширина линий спектра полиминерального грунта, которая может быть связана с вкладом колебаний атомов кристаллических структур других минералов, входящих в его состав. Для интерпретации полученных экспериментальных данных выполнен теоретический расчет инфракрасного спектра глинистой составляющей на примере каолинита.

Расчеты выполнены с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ имени М. В. Ломоносова в программном пакете NWChem в рамках теории функционала плотности [16]. Колебательные спектры рассчитаны в обобщенном градиентном приближении (GGA) с потенциалом RPBE с разложением блоховских функций электронов по базису плоских волн с энергией отсечки равной 600 эВ. Для генерации k-точек был использован метод Монкхорста-Пака с сеткой размерностью $3 \times 1 \times 1$.

Сравнение экспериментальных и теоретических спектров позволяет определить основные типы колебаний атомов в решетке. Анализ спектра (рис. 1) показывает, что появления полос поглощения в области 1000...1100 cm^{-1} обусловлено валентными колебаниями атомов группы Si-O и деформационными колебаниями атомов группы O-H гиббситового слоя. К ним можно отнести наиболее интенсивные линии с волновыми числами 1007

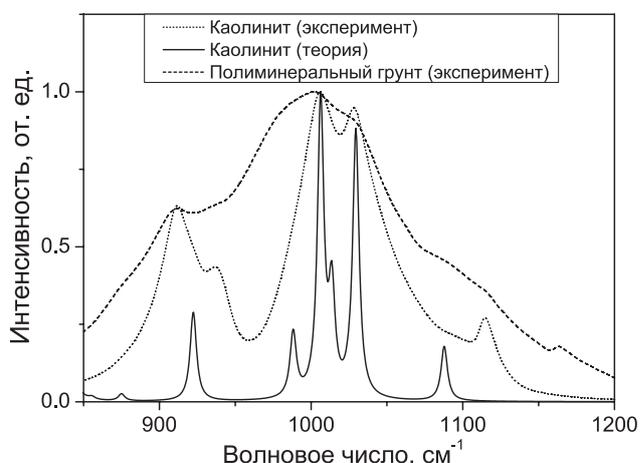


Рис. 1. Инфракрасные спектры каолинита и полиминерального грунта в воздушно-сухом состоянии

и 1029 см^{-1} . Деформационные колебания ОН-групп алюмоокислородных октаэдров каолинита проявляются в области $900\text{...}960\text{ см}^{-1}$. Наблюдаемая на ИК-спектре полиминерального образца широкая полоса в области $900\text{...}1100\text{ см}^{-1}$ обусловлена наличием в нем схожих по химическому составу минералов группы иллита, смешанослойных глинистых минералов и кварца, содержание которых по результатам количественного анализа составляет 20, 29 и 31 % соответственно. В частности, ИК-спектр α -кварца, по данным [17], содержит интенсивную полосу в области частот $1200\text{...}1100\text{ см}^{-1}$, сильные полосы около 530 и 460 см^{-1} , относящиеся к валентным и деформационным колебаниям тетраэдров кремнекислородного каркаса (O–Si–O и Si–O–Si), а также полосу дублета в области $830\text{...}750\text{ см}^{-1}$, относящуюся к колебаниям (Si–O–Si) колец из SiO_4 . По данным [18, 19] ИК-спектры монтмориллонита и иллита содержит интенсивную полосу в области частот $1200\text{...}900\text{ см}^{-1}$ с максимумом в области 1020 см^{-1} .

На рис. 2 приведено спектральное положение наиболее интенсивной линии спектра (с волновым числом 1007 см^{-1} , рис. 1) при изменении влажности образцов.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты, приведенные на рис. 2, позволяют рассмотренный диапазон изменения влажности разделить на поддиапазоны, характеризующиеся одинаковым качественным поведением волнового числа наиболее интенсивной линии спектров рассмотренных объектов.

Поддиапазон до 19 % для каолинита и 8 % для полиминерального грунта характеризуется уменьшением волнового числа соответствующей линии в спектрах образцов. Эту закономерность можно интерпретировать через увеличение приведенной массы соответствующих осцилляторов за счет взаимодействия атомов глинистых частиц с адсорбированными на их поверхности молекулами воды. Дальнейшее увеличение влажности этих объектов до 28 % и 17 % соответственно приводит к началу заполнения порового пространства. При этом наблюдается более быстрое дальнейшее уменьшение волнового числа рассматриваемой линии, что может объясняться ростом взаимодействия атомов глинистых частиц с поровой водой и атомами соседних частиц. Этот вид взаимодействия приводит к образованию молекулярных структур, включающих фрагменты глинистых частиц и молекулы воды. На верхней границе этого диапазона влажность грунта соответствует пределу пластичности, определенному инженерными методами определения влажности на пределе раскатывания [1–3]. При этом для каолинита это значение влажности достаточно точно соответствует хорошо выраженному минимуму графика, в то время как для полиминерального грунта минимум графика не столь выражен, и наблюдается плавный переход из твердого состояния в пластичное в интервале влажностей 14–19%. Такая закономерность может объясняться тем, что переход в пластичное состояние различных глинистых компонентов полиминерального грунта осуществляется при разных значениях влажности. Дальнейшее накопление воды до 47 % для каолинита и 27 % для поли-

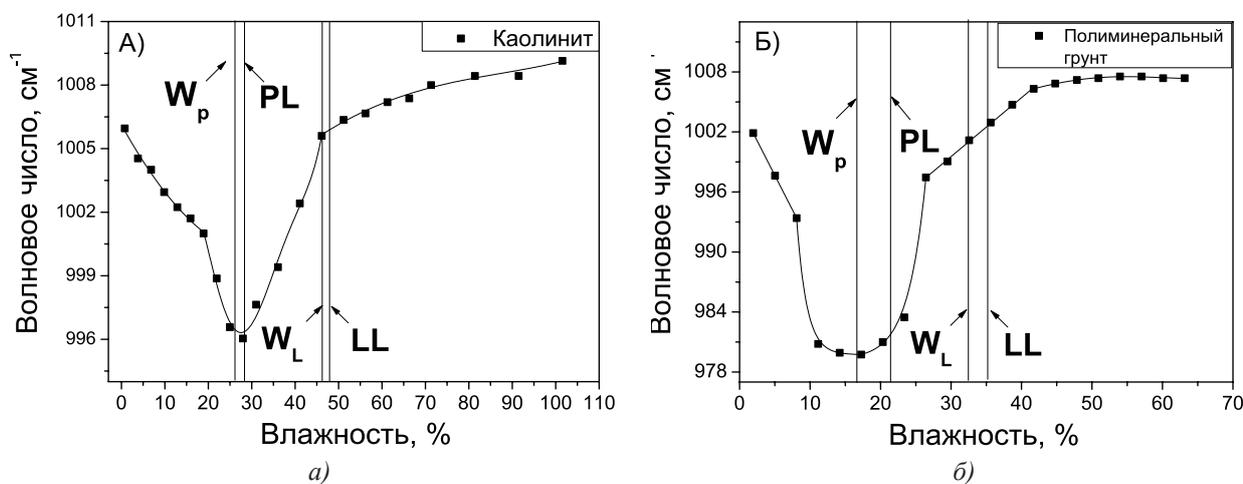


Рис. 2. Кривые зависимости волнового числа от влажности наиболее интенсивной линии ИК спектров каолинита (а) и полиминерального грунта (б)

минерального грунта приводит к уменьшению взаимодействия между атомами соседних глинистых частиц, что связано с разбуханием грунтов и экранировкой взаимодействия дополнительными слоями воды в поровом пространстве. В результате приведенная масса осцилляторов уменьшается, что приводит к увеличению волнового числа анализируемой линии спектра. Соответствующие диапазоны влажности относятся к области пластичности грунтов, а их верхние границы определяют значение влажности на границе текучести. В случае полиминерального грунта переход в текучее состояние характеризуется интервалом значений влажности от 27% до 45%, что, с точностью до взаимодействия глинистых частиц разного минерального состава, объясняется их последовательным переходом в текучее состояние. Так, верхняя граница этого поддиапазона влажностей хорошо согласуется со значением влажности на границе текучести 47% входящего в его состав каолинита. Дальнейшее накопление воды в текучем состоянии грунтов сказывается несущественно на взаимодействии атомов глинистых частиц между собой и с молекулами воды. В этом диапазоне влажностей волновое число линий спектра меняется незначительно.

На рис. 2А и 2Б приведены также результаты определения показателей пластичности различными стандартными методами [1, 3]. Сопоставление результатов измерений спектральных характеристик и результатов стандартных измерений позволяют отметить, что:

а) величина W_p для исследуемых образцов соответствует минимуму волнового числа в диапазоне изменения влажности 0—40% для каолинита и 0—25% для полиминерального грунта;

б) характерный излом кривой на рис. 2 (А), наблюдаемый выше W_p , совпадает с результатам стандартных измерений W_L . В случае полиминерального грунта на графике зависимости волнового числа от влажности выше W_p имеются два характерных излома, обусловленных плавным фазовым переходом грунта в текучее состояние, между которыми лежат значения W_L , полученные стандартными методами.

ВЫВОДЫ

1. Существующие на сегодняшний день методы определения показателей пластичности грунтов имеют ряд недостатков, главные из которых заключаются в значительной трудоемкости и длительности процесса измерений, а также в низкой

надежности получаемых результатов из-за невозможности точного контроля за состоянием, при котором грунт проявляет свои пластические свойства.

2. Физическим методом, позволяющим изучать структурные особенности связных грунтов и их фазовые состояния, является инфракрасная спектроскопия. Установлено, что существует корреляционная зависимость между консистенцией глинистого грунта, при которой он проявляет свои пластические свойства, и положением наиболее интенсивных полос поглощения на ИК спектрах, относящихся к валентным колебаниям Si-O.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- ГОСТ 5180—84 «Грунты. Методы лабораторного определения физических характеристик».
- ISO/TS 17892—12:2004 «Geotechnical investigation and testing — Laboratory testing of soil — Part 12: Determination of the Atterberg limits».
- ASTM D 4318—10 «Standard Test Method for Liquid Limit, Plastic Limit, and Plasticity Index of Soil».
- Сокуров В. В., Ермолаева А. Н. // Известия ВНИИГ им. Б. Е. Веденеева, 2008, № 250, с. 62.
- Пат. 2453840 (2009). РФ. 2012.
- Пат. 2289807 (2005) РФ. 2006.
- Barnes G. E. // *Appl. Clay Sci.*, 2013, vol. 80—81, p. 281.
- Haigh S. K., et al. // *J. Engineering Mechanics, Geotechnique*, 2013, vol. 63, № 6, p. 435.
- Al-Dahlaki M. H., Al-Sharify G. A. // *J. of Engineering and Development*, 2008, vol. 12, № 1, p. 107.
- Advanced Nano- and Piezoelectric Materials and their Applications / Editor by Parinov I. A. Nova Science Publ. Inc. New York, 2014, 203 p.
- Eberl D. D. User's guide to RockJock — A program for determining quantitative mineralogy from powder X-ray diffraction data. U. S. Geological Survey Open-File Report, 2003, № 2003—78.
- Osacky M., Geramian M., Ivey D. G., Liu Q., Etsell T. H. // *Fuel*, 2013, vol. 113, p. 148
- Bristow T. F., Kennedy M. J., Morrison K. D., Mrofká D. D. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, vol. 90, p. 64.
- Rietveld H. M. // *J. Appl. Cryst.*, 1969, vol. 2, p. 65.
- Hubbard C. R., Evans E. H., Smith D. K. // *J. Appl. Cryst.*, 1976, vol. 9, p. 169.
- Воеводин В. В. и др. // *Открытые системы*, 2012, № 7, с. 36.
- Плюснина И. И. *Инфракрасные спектры минералов*. Москва МГУ, 1977, с. 175.
- Oinuma K., Hayashi H. // *The American Mineralogist*, 1965, vol. 50, p. 213.
- Fiore S., Cuadros J., Huertas F. *Bari: Digilabs*, 2010, p. 175.

APPLICATION OF IR SPECTROSCOPY TO DETERMINE MECHANICAL PROPERTIES OF POLYCRYSTALLINE MATERIALS BASED ON LAYERED ALUMINOSILICATE

©2014 G. I. Lazorenko, A. S. Kasprzhitskiy, V. A. Yavna

Rostov State Transport University, sq. Narodnogo Opolcheniya 2, 344038 Rostov-on-Don, Russia
e-mail: glazorenko@yandex.ru

Abstract. This work is devoted to studying the plasticity of clay. The samples of mono- and polymineral soils of different moistness are studied using the infra-red spectroscopy method; their plastic limits are determined according to standard Russian and international methods. Measured spectra are assigned via density functional theory (DFT) calculation of the vibrational spectra of minerals' clay component. A correlation between the clay soil consistency at which it shows its plastic properties and the positions of the most intensive absorption bands in IR spectra is discovered. A possibility to identify the parameters of clay soil plasticity from infra-red spectroscopy data is demonstrated, with higher speed and accuracy in comparison to available standard methods. The results can be used to determine the physical properties of clay soils and their classification, well as for the determination of rational technological schemes for the production of ceramic products.

Keywords: infrared spectroscopy; density functional theory; clay soils; liquid limit; plastic limit; plasticity index.

REFERENCES

1. GOST 5180—84 «Grunt. Metody laboratornogo opredeleniya fizicheskikh kharakteristik».
2. ISO/TS 17892—12:2004 «Geotechnical investigation and testing — Laboratory testing of soil — Part 12: Determination of the Atterberg limits».
3. ASTM D 4318—10 «Standard Test Method for Liquid Limit, Plastic Limit, and Plasticity Index of Soil».
4. Sokurov V. V., Ermolaeva A. N. *Izvestiya VNIIG im. B. E. Vedeneeva*, 2008, no. 250, p. 62.
5. Kutergin V. N. Patent RF, no. 2453840, 2012.
6. Kondratenko V. A. Patent RF, no. 2289807, 2006.
7. Barnes G. E. *Appl. Clay Sci.*, 2013, vol. 80—81, p. 281. DOI: 10.1016/j.clay.2013.04.014
8. Haigh S. K., Vardanega P. J., Bolton M. D. *Geotechnique*, 2013, vol. 63, no. 6. p. 435. DOI: 10.1680/geot.11.P.123
9. Al-Dahlaki M. H., Al-Sharify G. A. *J. of Engineering and Development*, 2008, vol. 12, no.1, p. 107.
10. Parinov I. A. *Advanced Nano- and Piezoelectric Materials and their Applications*. New York, Nova Science Publ. 2014, 203 p.
11. Eberl D. D. *User's guide to RockJock — A program for determining quantitative mineralogy from powder X-ray diffraction data*. U. S. Geological Survey Open-File Report, 2003, no. 2003—78, 47 p.
12. Osacky M., Geramian M., Ivey D. G., Liu Q., Etzell T. H. *Fuel*, 2013, vol. 113, p. 148. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.05.099
13. Bristow T. F., Kennedy M. J., Morrison K. D., Mrofká D. D. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, vol. 90, p. 64. DOI: 10.1016/j.gca.2012.05.006
14. Rietveld H. M. *J. Appl. Cryst.*, 1969, vol. 2, no. 2, p. 65. DOI: 10.1107/S0021889869006558
15. Hubbard C. R., Evans E. H., Smith D. K. *J. Appl. Cryst.*, 1976, vol. 9, no. 2, p. 169. DOI: 10.1107/S0021889876010807
16. Sadovnichy V., Tikhonravov A., Voevodin V., and Opanasenko V. *Chapman & Hall/CRC Computational Science*, 2013, p. 283.
17. Plyusnina I. I. *Infrakrasnye spektry mineralov*. Moscow, MGU Publ., 1977, 175 p.
18. Hayashi H., Oinuma K. *The American Mineralogist*, 1965, vol. 50, p. 476.
19. Fiore S., Cuadros J., Huertas F. *Interstratified Clay Minerals: Origin and Geochemical Significance*. Bari, Digilabs, 2010, 175 p.

Явна Виктор Анатольевич — д. ф.-м. н., профессор, заведующий кафедрой физики, Ростовский государственный университет путей сообщения; тел.: +7 (903) 4741403, e-mail: vay@rgups.ru

Yavna Victor A. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Head of the of Physics Department, Rostov State Transport University; ph.: +7 (903) 4741403, e-mail: vay@rgups.ru

Каспржицкий Антон Сергеевич — к. ф.-м. н., доцент кафедры физики, Ростовский государственный университет путей сообщения; тел.: +7 (928) 7579539, e-mail: akasprzhitsky@yandex.ru

Kasprzhitskiy Anton S. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor of the Physics Department, Rostov State Transport University; ph.: +7 (928) 7579539, e-mail: akasprzhitsky@yandex.ru

Лазоренко Георгий Иванович — аспирант кафедры физики, Ростовский государственный университет путей сообщения; тел.: +7 (903) 4346867, e-mail: glazorenko@yandex.ru

Lazorenko Georgy I. — postgraduate student of the Physics Department, Rostov State Transport University; ph.: +7 (903) 4346867, e-mail: glazorenko@yandex.ru