

01

Трансформация валентных колебаний Si—O смектита под действием адсорбированных молекул CaSO₄ и H₂O

© А.В. Морозов, А.Г. Кочур, В.Л. Шаповалов, М.В. Окост, В.А. Явна

Ростовский государственный университет путей сообщения,
344038 Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: cpd@rgups.ru

Поступила в редакцию 06.06.2023 г.

В окончательной редакции 13.11.2023 г.

Принята к публикации 28.02.2024 г.

Экспериментально и теоретически исследованы спектральные свойства смектита и его смеси с алебастром (строительным гипсом) при низкой влажности. Исследованы положение и интенсивность полос инфракрасных (ИК) спектров в диапазоне волновых чисел 800–1250 см⁻¹, определяемых валентными колебаниями Si—O. Для интерпретации экспериментальных результатов, полученных методом НПВО, использованы теоретические методы, базирующиеся на подходе теории функционала плотности (ТФП) с обменно-корреляционным потенциалом XLYP в кластерном приближении для поверхности смектита. В результате расчетов определено оптимальное положение молекул CaSO₄ и H₂O вблизи базальной поверхности. Рассчитаны волновые числа и интенсивности компонентов ИК спектров кластеров. Для определения формы полос валентных колебаний воды соответствующие компоненты представлены гауссовыми кривыми и просуммированы с ширинами, оцененными из эксперимента. Теоретические исследования объяснили обнаруженные спектральные трансформации полос (изменения волновых чисел и интенсивностей), возникающие при модификации свойств поверхностей частиц смектита и при изменении влажности образцов. Достигнутое согласие в положении и форме экспериментальных и теоретических полос подтверждает адекватность теоретического описания модификации свойств и гидратации смектита.

Ключевые слова: ИК спектр, метод ТФП, модификация базальных поверхностей, кластерный метод, электронная и пространственная структуры.

DOI: 10.61011/OS.2024.02.57768.5289-23

Введение

Мягкие глины имеют низкую прочность и высокую сжимаемость, что приводит к большим осадкам и провалам грунтов при приложении механических нагрузок [1–5]. Улучшение свойств мягкой глины представляется достаточно актуальной задачей для многочисленных строительных и транспортных задач [6–9].

Решение этой задачи может быть связано с применением, например, вакуумирования, термической обработки, комплексирования и т. д. [10], что приводит к изменению микроскопических свойств грунтов (формы и размеров глинистых частиц, объема пор и т. д.), улучшает прочностные свойства и надежность грунтовых сооружений.

Другим методом модификации свойств мягких глин является механизм изменения свойств базальных поверхностей глинистых минералов адсорбцией химических соединений широкого спектра свойств: летучей золы, песка, базальтового волокна [11] или цемента [12]. Свойства модифицированных поверхностей в настоящее время изучаются экспериментальными и теоретическими методами ИК спектроскопии. Метод ИК спектроскопии позволяет изучать не только электронное и пространственное строение гидратированных минералов, но и выполнять количественный анализ минералогическо-

го состава грунтов [13,14]. Результаты изучения ИК спектров глинистых грунтов позволяют рассчитывать широкий спектр механических свойств, включая свойства пластичности и характеристики усадки и растяжимости [15–17]. Экспериментальные исследования ИК спектров увлажненного монтмориллонита STx-1b выполнены в работах [18,19] методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Этот метод хорошо зарекомендовал себя при решении задач качественного и количественного анализа [20]. Выполненные исследования позволили численно оценить спектральные особенности, отражающие формирование слоев молекул воды на глинистых частицах. В частности, установлено аномальное положение максимума и значения ширины полосы валентных колебаний воды при малых влажностях, связанное с изменением пространственной структуры из-за образования химической связи с атомами базальных поверхностей. Обобщение результатов исследований, выполненное в работе [21], позволило заключить, что при взаимодействии глинистых минералов с молекулами воды образуются ион-дипольные и водородные связи. Активные центры адсорбции могут образовываться из-за присутствия вблизи поверхностей глинистых частиц обменных ионов [22,23]. При отсутствии обменных ионов точки адсорбции размещаются в кольцах из шести атомов кислорода.

Среди теоретических методов расчета взаимодействия отдельных молекул и глинистых частиц обычно используются методы Хартри-Фока [24] и методы, основанные на теории функционала плотности (ТФП) [25]. Моделирование гидратации глинистых частиц с базальными поверхностями неидеальной формы и в условиях большой влажности обычно осуществляется методами молекулярной динамики [26].

Цель настоящей работы заключается в изучении методами экспериментальной ИК спектроскопии и квантовой химии особенностей адсорбции молекул CaSO_4 и H_2O базальными поверхностями смектита и исследовании влияния модификации свойств базальных поверхностей на формирование полос ИК спектра в диапазоне волновых чисел $800\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$. Рассмотрен диапазон низких влажностей, с верхней границей менее 20%. Это позволило исследовать теоретическими ab initio методами зарегистрированную экспериментально трансформацию полос при изменении влажности и дополнительной адсорбции молекул CaSO_4 .

Выбранный диапазон волновых чисел отражает валентные колебания Si–O, которые могут характеризовать свойства поверхностей смектита при его модификации. Полученные в работе результаты позволяют расширить номенклатуру компонентов, позволяющих стабилизировать или изменять физико-механические характеристики грунтовых материалов, совершенствовать технологии подготовки модифицированных грунтов и контроля ее качества. Результаты исследований могут быть полезны при внесении изменений и дополнений в нормативно-техническую документацию в области промышленного и транспортного строительства. Вместе с этим результаты экспериментальных исследований могут быть основой для дальнейших теоретических исследований взаимодействия грунтообразующих минералов и алебаstra.

Материалы

Экспериментальные исследования

В качестве глинистого материала для исследования выбран бентонит марки „Kutch“. Данный материал получен из коммерческого месторождения, расположенного в регионе Кутч, Западная Индия. Исследования химического состава бентонита марки „Kutch“ выполнены в работах [27–29]. Концентрации наиболее значимых химических соединений в бентоните марки „Kutch“ приведены в работе [30]. В работе [31] отмечено, что рассматриваемый бентонит может содержать до 80% смектита в виде монтмориллонита (Kutch BF 04) и бейделлита (Kutch BF 08). Основное отличие этих глин наблюдается в емкости катионного обмена. Выбор данного глинистого материала связан с высоким содержанием монтмориллонита и широкой сферой его применения [32–34]. Модификация свойств поверхностей глинистых частиц выполнена алебастром ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) [35,36]. Данный

материал получен в результате термической обработки природного двухводного гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при температуре $150\text{--}180^\circ\text{C}$ в установках, сообщающихся с атмосферой. Для экспериментальных исследований использованы образцы, полученные путем смешивания предварительно высушенных до постоянной массы согласно [37] и измельченных в шаровой мельнице бентонита и алебаstra. Масса сухой смеси бентонита и алебаstra определена соотношением

$$M = m + m_B = 1.3m_B, \quad (1)$$

где M — масса сухой смеси, m — масса алебаstra, равная 30% массы бентонита (m_B).

Для экспериментальных исследований использованы увлажненные образцы смеси бентонита и алебаstra с влажностью W . Увлажненные образцы готовились добавлением дистиллированной воды, масса которой определена соотношением

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = WM/100, \quad (2)$$

где $m_{\text{H}_2\text{O}}$ — масса добавленной воды, W — необходимая влажность образца, выраженная в процентах, M — масса сухой смеси.

Теоретические исследования

Первоначальное построение кристаллической структуры смектита выполнено по экспериментальным данным, приведенным на сайте <http://ruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php> (American Mineralogist Crustal Structure Database, database_code_amcsd 0012237). Силоксановая базальная поверхность смектита моделировалась в кластерном приближении. Кластер базальной поверхности содержал атомы кремния и окружающие их тетраэдры кислорода. Оборванные при построении кластеров химические связи атомов замыкались атомами водорода. Использование этой кластерной модели для качественной интерпретации спектров обосновано в работе [24], в которой на примере ab initio моделирования интерпретирована трансформация ИК спектра при изменении влажности каолинита. В качестве алебаstra ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) и молекул воды в расчетах использованы молекулы CaSO_4 и H_2O .

Методы

Исследование инфракрасных спектров

Исследование инфракрасных спектров образцов выполнено при температуре 23°C методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) с применением ИК фурье-спектрометра Alpha (Bruker Optik GmbH, Ettlingen, Germany).

Инфракрасные спектры измерены в среднем инфракрасном диапазоне от 500 до 4000 cm^{-1} с использованием программного обеспечения OPUS (Bruker Optics

GmbH, Ettlingen, Germany). Съемка спектров выполнена с использованием модуля Alpha-E. Режим съемки: усреднение по 50 сканам, разрешение — 2 cm^{-1} . Исследована естественная поверхность образца, размещенного на поверхности кристалла ZnSe.

Расчет пространственного положения атомов

Для моделирования атомной структуры кластеров использован метод ТФП [38–40]. Для расчетов электронных состояний и корреляций в кластерах использован трижды „вырожденный“ базисный набор Маклина-Чандлера (МС), дополненный поляризационными функциями: двумя функциями *p*-симметрии и одной функцией *d*-симметрии [41]. Оптимизация положения атомов и расчеты свойств кластеров выполнены с использованием пакета Firefly v.8.2.0 [42], который частично основан на исходном коде GAMESS [43]. В расчетах использован обменно-корреляционный функционал XLYP, применявшийся ранее в работе [44] как оптимальный при расчете спектральных характеристик в объектах, близких по атомному составу. При реализации численной процедуры пороги сходимости электронной плотности и энергии самосогласованного поля выбраны равными 0.00001. При оптимизации пространственного положения итерации прекращались, когда изменение значений компонентов вектора градиента энергии становилось меньше 0.000003. При такой степени оптимизации погрешность в определении волновых чисел оказывается обычно ниже 10 cm^{-1} . Визуализация структуры кластеров выполнена с использованием программного пакета MacMolPlt v 7.7 [45].

Расчет волновых чисел и интенсивности колебаний

Волновые числа и интенсивности колебаний в ИК спектрах кластеров рассчитаны в гармоническом приближении. Выбор приближения связан с хорошим согласием теоретических значений волновых чисел спектра молекулы H_2O с экспериментом и незначительным изменением точности рассчитываемых величин при переходе к ангармоническому приближению. В частности, для молекулы H_2O теоретические значения волновых чисел валентных и деформационных колебаний отличаются от экспериментальных менее, чем на 0.3%. Переход к ангармоническому приближению изменяет значения волновых чисел менее, чем на 0.2%, а интенсивностей — менее, чем на 10%. Переход от гармонического приближения к ангармоническому приближению при расчете волновых чисел и интенсивностей колебаний в молекуле CaSO_4 , состоящей из более тяжелых атомов, приводит к изменению этих величин соответственно на 1 и 5%. Эти значения можно считать оценками точности гармонического приближения при исследовании колебаний Si–O в бентоните.

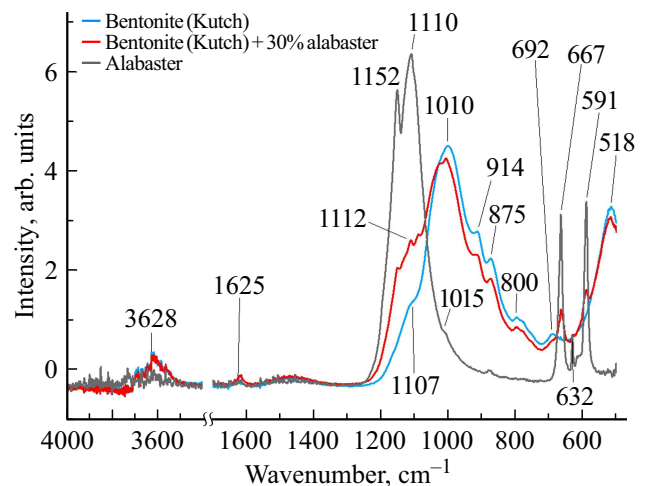


Рис. 1. Инфракрасные спектры поглощения сухих образцов: бентонита Kutch (синий), алебастра (черный) и смеси бентонита и алебастра (красный)

Построение формы валентных полос воды в спектрах увлажненных образцов

При построении формы полосы колебаний в исследуемых кластерах предположено, что отдельные колебательные состояния проявляются в ИК спектрах в виде профилей гауссовой формы. Формы полос спектров кластеров рассчитаны суммированием гауссовых компонент в соответствующих спектральных областях. Ширины гауссовых компонент приняты одинаковыми — они оценены экспериментально и составили 35 cm^{-1} [35].

Результаты исследований

Инфракрасные спектры

На рис. 1 приведены нормированные спектры сухих образцов бентонита, алебастра, а также смеси бентонита с алебастром. Нормировка спектров выполнена в соответствии с алгоритмами SNV (standard normal variate).

Инфракрасный спектр бентонита (Kutch) указывает на то, что монтмориллонит является доминирующей минеральной фазой в этой глине [46]. Полосы 3628 и 1625 cm^{-1} обусловлены валентными и деформационными колебаниями ОН-групп монтмориллонита [46,47]. Низкая интенсивность данных полос обусловлена тем, что образцы высушены до постоянной массы. Однако на спектре они присутствуют по причине наличия небольших остатков свободной и связанной воды. Полосы 914 и 875 cm^{-1} соответствуют деформационным колебаниям групп монтмориллонита: Al–Al–OH, Al–Fe–OH [46,48–55]. Интенсивная полоса 800 cm^{-1} может быть отнесена к пластинчатой форме неупорядоченного тридимита [48,51,54], а полоса 692 cm^{-1} — к содержанию в образце кварца [48,49,54]. Валентные

колебания Si-O смектита дают сложную широкую полосу $1150\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ [46,48,51,53–55]. В работе [56] поглощение в области спектра ниже 550 cm^{-1} связывают с внутрислоистыми колебаниями октаэдрических ионов и прилегающих к ним кислородных слоев. Таким образом, расщепленная полоса спектра вблизи 518 cm^{-1} может наблюдаться вследствие составных частот колебаний, которые с одинаковой долей вероятности можно отнести к симметричным валентным колебаниям Me-O или деформационным колебаниям Si-O. Так, в работе [46,54] полосу 518 cm^{-1} относят к деформационным колебаниям Si-O-Al. Вместе с этим в работе [55], ссылаясь на работу [56], предполагают, что полоса поглощения 518 cm^{-1} и близкая к ней полоса 494 cm^{-1} возникают в результате деформационных колебаний Si-O-Si и трансляционных мод октаэдрических ионов и прилегающих к ним кислородных слоев.

В спектре сухого алебаstra можно выделить наиболее интенсивные полосы $1152, 1110\text{ cm}^{-1}$, которые соответствуют антисимметричным модам валентных колебаний тетраэдров SO_4 [57–62]. Вместе с этим моде симметричных валентных колебаний ν_1 (SO_4) соответствует очень слабая полоса 1015 cm^{-1} [57,59,60]. В случае полностью симметричного октаэдра такие колебания не могут проявляться в ИК спектре, поскольку они не вызывают образование дипольного момента. Наличие слабоинтенсивной полосы при 1015 cm^{-1} , таким образом, свидетельствует о некотором искажении геометрии октаэдров SO_4 в алебастре.

Для алебаstra характерными являются также полосы с волновыми числами $667, 632$ и 591 cm^{-1} , соответствующие модам антисимметричных деформационных колебаний SO_4 [57–61]. Присутствие остаточной воды в высушенном алебастре можно обнаружить и охарактеризовать по полосам в спектральной области около $3600\text{--}3500$ и 1600 cm^{-1} [57,58,60,61]. Интенсивности полос в этих областях низкие и значительно зашумлены. Наличие остаточной воды в высушенном образце свидетельствует о том, что пробоподготовка проведена не вполне качественно.

Спектр образца смеси бентонита и алебаstra содержит полосы основных колебаний как бентонита, так и нормальных колебаний молекул CaSO_4 — основного компонента алебаstra.

Для изучения спектральной области, соответствующей трансформации валентных колебаний Si-O смектита под действием адсорбированных молекул CaSO_4 и H_2O выполнены соответствующие ИК измерения в увлажненных образцах. Спектры представлены на рис. 2.

Более подробный анализ соответствующих областей ИК спектров выполнен ниже.

Результаты расчетов

Расчеты оптимального положения атомов кластеров, содержащих фрагменты силоксановой базальной поверхности, включали определение положения шести атомов

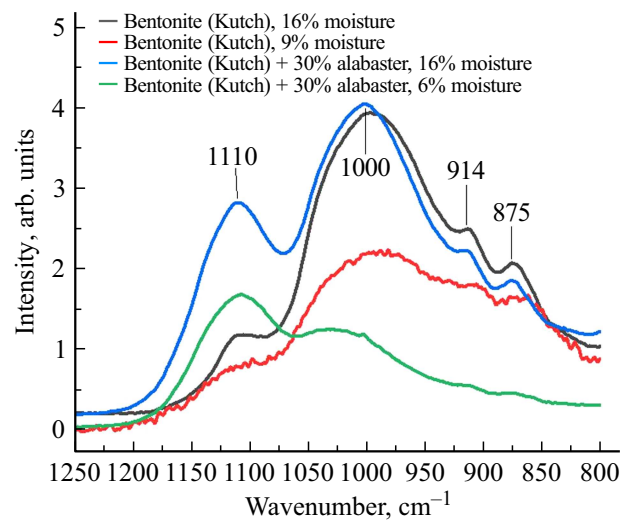


Рис. 2. Инфракрасные спектры поглощения увлажненных образцов: бентонит Kutch (серый — влажность 16%, красный — влажность 9%), смесь бентонита и алебаstra (синий — влажность 16%, зеленый — влажность 6%).

кремния и двенадцати поверхностных атомов кислорода центральных тетраэдров, а также атомов в составе молекул CaSO_4 и H_2O . Координаты других атомов кластеров задавались неизменными. Положения атомов водорода, замыкающих химические связи, оборванные при построении кластера поверхности смектита, замораживались после оптимизации атомов в кластере поверхности.

Результаты расчета пространственного положения атомов в кластерах представлены на рис. 3.

На рис. 3, *b* видно, что в отсутствие обменных ионов вблизи поверхности смектита (рис. 3, *a*) точки адсорбции молекулы H_2O размещаются в кольцах из шести атомов кислорода, что согласуется с данными [16]. На рис. 3, *c* видно, что атом Ca молекулы CaSO_4 размещается в центре шестиугольника, образованного тетраэдрами из атомов кислорода. При этом из-за стремления группы атомов SO_4 расположиться вблизи тетраэдра вытесняется молекула воды. Необходимо отметить, что в местах локализации CaSO_4 нет образования слоя воды, непосредственно взаимодействующего с базальной поверхностью смектита (рис. 3, *d*).

В таблице приведены энергетические характеристики атомов, молекул и кластеров, полученные в процессе оптимизации пространственного положения атомов. Приведены значения полных энергий многоатомных систем использованы для расчета энергий связи молекул CaSO_4 и H_2O и отдельно энергии связи молекулы H_2O на базальной поверхности смектита.

Сравнение результатов экспериментальных и теоретических исследований

На рис. 4 сопоставлены теоретические и экспериментальные полосы ИК спектров поглощения смектита

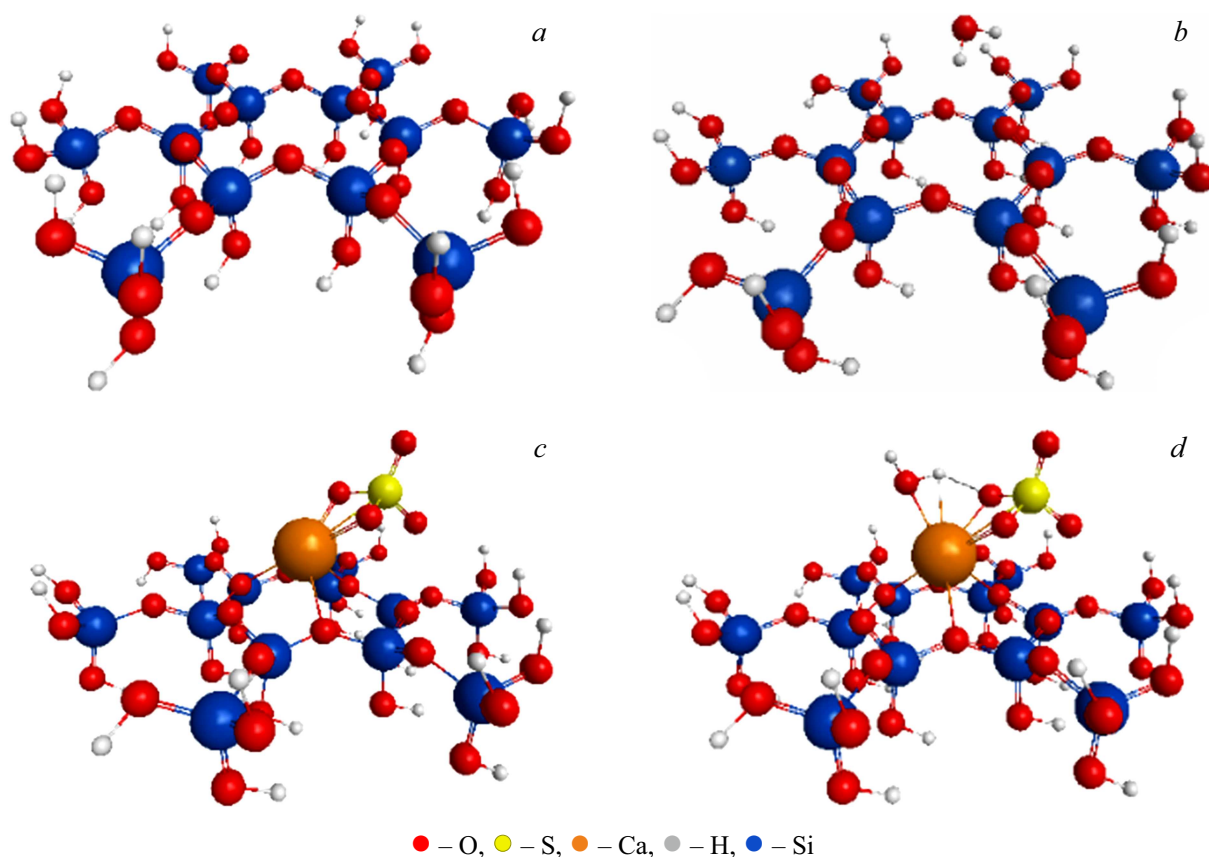


Рис. 3. Оптимальное положение атомов, входящих в молекулы H_2O (*b*), CaSO_4 (*c*), CaSO_4 и H_2O (*d*) вблизи фрагмента базальной поверхности смектита (*a*).

разной влажности. Теоретические спектральные полосы рассчитаны для кластеров, изображенных на рис. 3, *a* и 3, *b*.

На рис. 5 сопоставлены теоретические и экспериментальные полосы ИК спектров поглощения смеси смектита и алебаstra разной влажности. Теоретические спектральные полосы рассчитаны для кластера, изображенного на рис. 3, *d*.

Обсуждение полученных результатов

Данные, приведенные в таблице, позволяют заключить, что энергия связи молекулы CaSO_4 в свободном состоянии составляет 6.34 eV. При оптимальном размещении молекулы вблизи базальной поверхности смектита энергия связи уменьшается до 2.68 eV, что дает основание полагать сохранение молекулярной структуры при адсорбции CaSO_4 . Действительно, размещение атома Ca и группы атомов SO_4 вблизи базальной поверхности смектита уменьшает энергию связи до 1.39 eV. При этом молекула растягивается вдоль направления химической связи между Ca и S, а расстояние между атомами возрастает от 2.857 до 2.893 Å. Отсюда следует, что при спектральных исследованиях необходимо в первую очередь оптимизировать положение вблизи поверхности

смектита молекулы CaSO_4 , не рассматривая отдельно оптимизацию положения Ca и SO_4 . Вместе с этим задача оптимизации положения Ca и SO_4 может возникнуть при большой влажности образцов, когда диссоциация CaSO_4 вблизи базальной поверхности смектита может быть связана с образованием сольватных оболочек. Дополнительный расчет показал, что добавление одной молекулы H_2O увеличивает расстояние между Ca и S от 2.893 до 2.9837 Å.

Энергия связи молекулы воды (0.22 eV), рассчитанная в отсутствие обменных ионов и приведенная в таблице, хорошо согласуется со значением 0.26 eV из [22]. Энергия связи молекул воды существенно возрастает после модификации свойств поверхности при адсорбции CaSO_4 . В этом случае энергия связи возрастает до 1.23 eV. Это связано с образованием химической связи между молекулами CaSO_4 и H_2O , как показано на рис. 3, *d*.

Полосы в диапазоне волновых чисел 800–1250 cm^{-1}

Рассмотрим поведение двух полос с волновыми числами вблизи 1000 и 1110 cm^{-1} , приведенных на рис. 4. При уменьшении влажности образцов бентонита умень-

Полные энергии и энергии связи атомов, молекул и кластеров, исследованных в данной работе

Кластеры	Полная энергия, а.е.	Энергия связи, eV	Энергия связи воды, eV
Ca	-677.728		
SO ₄	-699.245		
CaSO ₄	-1377.206	6.34	
H ₂ O	-76.487		
Кластер А (фрагмент базальной поверхности смектита, рис. 3, а)	-6202.105		
Ca+Кластер А	-6879.838	0.15	
SO ₄ +Кластер А	-6901.395	1.24	
CaSO ₄ +Кластер А	-7579.407	2.68	
H ₂ O+Кластер А	-6278.599		0.22
H ₂ O+CaSO ₄ +Кластер А	-7655.939	3.93	1.23

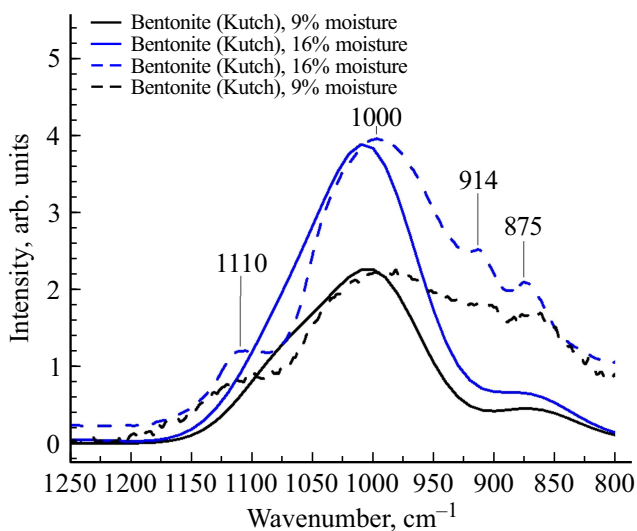


Рис. 4. Теоретические (сплошные кривые) и экспериментальные (штриховые кривые) полосы ИК спектров поглощения смектита разной влажности: 9% — черные кривые, 16% — синие кривые.

шается интенсивность этих полос, при этом пиковая интенсивность первой из них превосходит пиковую интенсивность второй во всем диапазоне использованных влажностей. Отмеченная закономерность может объясняться уменьшением концентрации молекул воды вблизи поверхности глинистых частиц, влияющих на валентные колебания Si—O.

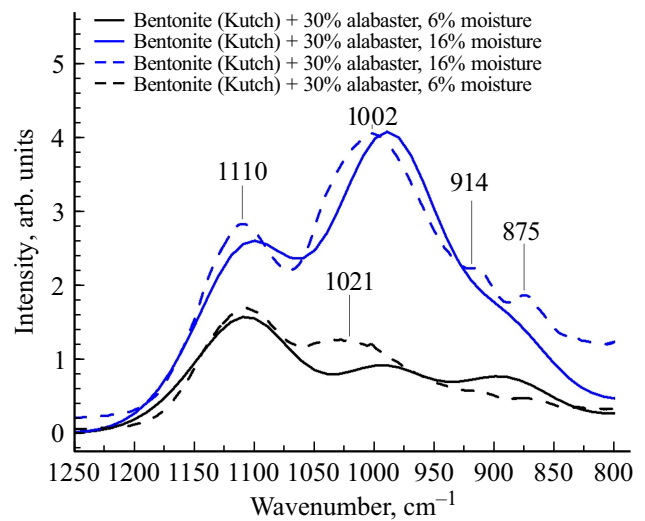


Рис. 5. Теоретические (сплошные кривые) и экспериментальные (штриховые кривые) полосы ИК спектров поглощения смеси смектита и алебастра разной влажности: 6% — черные кривые, 16% — синие кривые.

Спектры, приведенные на рис. 5, показывают, что уменьшение влажности в смесях бентонита и алебастра также приводит к одновременному уменьшению интенсивности этих полос, однако в этом случае полоса с волновым числом 1110 см⁻¹ становится более интенсивной, чем в бентоните без дополнительных примесей. Повышение интенсивности полосы при 1110 см⁻¹ может быть связано с проявлением валентных колебаний молекул CaSO₄ — основного компонента алебастра. Волновые числа этих колебаний рассчитаны в [35] и равны 1053 и 1184 см⁻¹, а в измеренных спектрах сухого алебастра, приведенных на рис. 1, отмечаются на волновых числах 1152, 1110, 1015 см⁻¹. При малых влажностях пиковая интенсивность полосы 1110 см⁻¹ превосходит пиковую интенсивность полосы 1021 см⁻¹. Вместе с этим с увеличением влажности в области волнового числа 1002 см⁻¹ формируется сложная широкая полоса, что может объясняться модификацией свойств базальных поверхностей смектита из-за адсорбции CaSO₄ и дополнительной адсорбцией молекул воды молекулами CaSO₄.

Сравнение формы и положения теоретических и экспериментальных полос смектита разной влажности, приведенных на рис. 4, позволяет отметить, что теория передает основные особенности эксперимента. В частности, две экспериментальные полосы с волновыми числами 875 и 914 см⁻¹ проявляются в расчете в форме одной широкой полосы. Экспериментальная полоса с волновым числом 1110 см⁻¹ проявляется в теории в виде наплыва на полосе с волновым числом 1021 см⁻¹. Основным недостатком теории можно считать недостаточную интенсивность теоретического спектра в диапазоне волновых чисел 800–1000 см⁻¹. Это расхождение, однако,

может быть связано с неточностью вычитания фона при обработке экспериментальных спектров.

Сравнение формы и положения теоретических и экспериментальных полос смектита, модифицированного алебастром, приведенных на рис. 5, позволяет отметить их хорошее согласие для рассмотренных влажностей образцов. Как и в случае смектита, две экспериментальные полосы с волновыми числами 875 и 914 см⁻¹ проявляются в расчете в форме одной широкой полосы. Теория хорошо передает опережающий рост интенсивности полосы с волновым числом около 1000 см⁻¹ при росте влажности и отношение пиковых интенсивностей полос с волновыми числами 1000 и 1110 см⁻¹.

Выводы

Адсорбция молекул воды и алебаstra на базальных поверхностях глинистых частиц смектита приводит к одновременным изменениям электронной и пространственной структуры взаимодействующих объектов. Для их изучения в настоящей работе использовано кластерное приближение при моделировании базальных поверхностей смектита и адсорбированных на них молекул. Расчеты оптимального положения атомов кластеров выполнены в приближении ТФП с использованием базисного набора Маклина-Чендлера (МС), дополненного поляризационными функциями: двумя функциями *p*-симметрии и одной — *d*-симметрии. При этом получено, что при адсорбции молекулы CaSO₄ на поверхности смектита энергия связи фрагментов Ca и SO₄ уменьшается более чем в 4 раза, а расстояние между атомами Ca–S возрастает. Добавление в кластер одной молекулы H₂O приводит к росту этого расстояния, что позволяет предположить возможную диссоциацию молекулы CaSO₄ при формировании сольватных оболочек при больших влажностях.

Модификация свойств поверхности смектита, связанная с адсорбцией CaSO₄ и H₂O, отражается в трансформации полос ИК спектров. Выполненные теоретические исследования форм полос с волновыми числами 1000 и 1110 см⁻¹ в системах смектит-вода и смектит-алебастр-вода позволили интерпретировать экспериментально наблюдаемое уменьшение пиковых интенсивностей полос в первом случае и инверсии пиковых интенсивностей — во втором.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 21-79-20005).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] H. Tahershamsi, R. Ahmadi-Naghadeh, B. Zuada-Coelho, J. Dijkstra. *Transportation Geotechnics*, **42**, 101011 (2023). DOI: 10.1016/j.trgeo.2023.101011
- [2] T. Zhang, T. Li, S. Feng. *Soil Dynamics and Earthquake Engineering*, **166**, 107727 (2023). DOI: 10.1016/j.soildyn.2022.107727
- [3] H. Lei, M. Liu. *Soil Dynamics and Earthquake Engineering*, **153**, 107086 (2022). DOI: 10.1016/j.soildyn.2021.107086
- [4] Y. Zheng, H. Sun, M. Hou, X. Ge. *Engineering Geology*, **293**, 106284 (2021). DOI: 10.1016/j.enggeo.2021.106284
- [5] В.И. Осипов. *Природа прочностных и деформационных свойств глинистых пород* (Изд-во МГУ, М., 1979). <https://search.rsl.ru/ru/record/01007707371>
- [6] S. Li, D. Wang, C. Tang, Y. Chen. *Construction and Building Materials*, **374**, 130902 (2023). DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2023.130902
- [7] A.L. Ramirez, L. Korkiala-Tanttu. *Transportation Geotechnics*, **38**, 100920 (2023). DOI: 10.1016/j.trgeo.2022.100920
- [8] A.M. Omar, S.S. Agaiby, M.A. EL-Khouly. *Ain Shams Engineering J.*, **15** (3), 102500 (2023). DOI: 10.1016/j.asej.2023.102500
- [9] В.В. Сиротюк, Е.Н. Алькаев, А.А. Лунев. *Сб. материалов IV Международной научно-практической конференции: Архитектурно-строительный и дорожно-транспортный комплексы: проблемы, перспективы, инновации* (Сибирский государственный автомобильно-дорожный университет (СибАДИ), Омск, 2019), с. 329–334. https://www.elibrary.ru/download/elibrary_42386891_78408791.pdf
- [10] D.T. Bergado, S. Chaipayut, S.Aritdeang, T. Nghia-Nguyen. *Geotextiles and Geomembranes*, **48** (6), 828-843 (2020). DOI: 10.1016/j.geotexmem.2020.07.003
- [11] Q. Ma, Z. Cao, Y. Pu. *Advances in Materials Science and Engineering*, **2018**, 9125127 (2018). DOI: 10.1155/2018/9125127
- [12] Z. Cao, Q. Ma, H. Wang. *Advances in Civil Engineering*, **2019**, 8214534 (2019). DOI: 10.1155/2019/8214534
- [13] S. Kaufhold, M. Hein, R. Dohrmann, K. Ufer. *Vibrational Spectroscopy*, **59**, 29–39 (2012). DOI: 10.1016/j.vibspec.2011.12.012
- [14] A. Morozov, A. Vasilchenko, A. Kasprzhitskii, G. Lazorenko, V. Yavna, A. Kochur. *Vibrational Spectroscopy*, **114**, 03258 (2021). DOI: 10.1016/j.vibspec.2021.103258
- [15] B.K. Waruru, K.D. Shepherd, G.M. Ndegwa, P.T. Kamoni, A.M. Sila. *Biosystems Engineering*, **121**, 177–185 (2014). DOI: 10.1016/j.biosystemseng.2014.03.003
- [16] M. Knadel, H. Ur Rehman, N. Pouladi, L. Wollesen de Jonge, P. Moldrup, E. Arthur. *Geoderma*, **402**, 115300 (2021). DOI: 10.1016/j.geoderma.2021.115300
- [17] M. Davari, S.A. Karimi, H.A. Bahrami, S.M. Taher Hossaini, S. Fahmideh. *CATENA*, **197**, 104987 (2021). DOI: 10.1016/j.catena.2020.104987
- [18] T.F. Nazdracheva, A.V. Kukharskii, A.S. Kasprzhitskii, G.I. Lazorenko, V.A. Yavna, A.G. Kochur. *Opt. Spectrosc.*, **129**, 270–275 (2021). DOI: 10.1134/S0030400X21020107
- [19] А.А. Васильченко, И.А. Кондрашов, Д.В. Ольховатов. *Сб. научных трудов: Международной научно-практической конференции: Актуальные проблемы и перспективы развития транспорта, промышленности и*

- экономики России (Ростовский государственный университет путей сообщения, Ростов-на-Дону, 45–48 (2020).
- [20] M. Ritz, L. Vaculikova, E. Plevova. *Acta Geodynamica et Geomaterialia*, **8**, 1 (161), 47–58 (2011).
https://www.irsm.cas.cz/materialy/acta_content/2011_01/4_Ritz.pdf
- [21] R.A. Schoonheydt, C.T. Johnston. *Developments in Clay Science*, **1**, 87–113 (2006).
DOI: 10.1016/S1572-4352(05)01003-2
- [22] C. Peng, F. Min, L. Liu, J. Chen. *Applied Surface Science*, **387**, 308–316 (2016). DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.06.079
- [23] A.-A. Abd-Elshafi, A.A. Amer, A. El-Shater, E.F. Newair, M. El-rouby. *J. Molecular Liquids*, **383**, 122092 (2023).
DOI: 10.1016/j.molliq.2023.122092
- [24] V. Yavna, T. Nazdracheva, A. Morozov, Y. Ermolov, A. Kochur. *Crystals*, **11** (9), 1146 (2021).
DOI: 10.3390/cryst11091146
- [25] X. Hu, A. Michaelides. *Surface Science*, **602** (4), 960–974 (2008). DOI: 10.1016/j.susc.2007.12.032
- [26] R. Šolc, M.H. Gerzabek, H. Lischka, D. Tunega. *Geoderma*, **169**, 47–54 (2011). DOI: 10.1016/j.geoderma.2011.02.004
- [27] R.K. Takoo, B.R. Patel. *Crystal Research and Technology*, **21** (1), 141–144 (1986). DOI: 10.1002/crat.2170210134
- [28] R.R. Pawar, Lalhmunsiam, H.C. Bajaj, S.-M. Lee. *J. Industrial and Engineering Chemistry*, **34**, 213–223 (2016).
DOI: 10.1016/j.jiec.2015.11.014
- [29] A.S. Semenкова, M.V. Evsiunina, P.K. Verma, P.K. Mohapatra, V.G. Petrov, I.F. Seregina, M.A. Bolshov, V.V. Krupskaya, A.Yu. Romanchuk, S.N. Kalmykov. *Applied Clay Science*, **166**, 88–93 (2018).
DOI: 10.1016/j.clay.2018.09.010
- [30] A. Morozov, A. Vasilchenko, V. Shapovalov, A. Kochur, V. Yavna. *Transportation Research Procedia*, **68**, 947–954 (2023). DOI: 10.1016/j.trpro.2023.02.132
- [31] S. Olsson, O. Karnland. *Characterisation of bentonites from Kutch, India and Milos, Greece — some candidate tunnel back-fill materials?* (SKB Rapport R-09-53, 2009).
https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/41/038/41038317.pdf
- [32] S. Pu, Z. Zhu, W. Huo. *Conservation and Recycling*, **174**, 105780 (2021). DOI: 10.1016/j.resconrec.2021.105780
- [33] D. Toksöz Hozathoğlu, I. Yılmaz. *Engineering Geology*, **280**, 105931 (2021). DOI: 10.1016/j.enggeo.2020.105931
- [34] Ahmed Usama H. Issa. *Soils and Foundations*, **54** (3), 405–416 (2014). DOI: 10.1016/j.sandf.2014.04.009
- [35] А.В. Морозов, Д.В. Ольховатов, В.Л. Шаповалов, А.Г. Кочур, В.А. Явна. *Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика*, **23** (3), 221–237 (2023).
DOI: 10.18500/1817-3020-2023-23-3-221-237
- [36] A. Morozov, V. Shapovalov, Y. Popov, A. Kochur, V. Yavna. *Vibrational Spectroscopy*, **128**, 103582 (2023).
DOI: 10.1016/j.vibspec.2023.103582
- [37] ГОСТ 5180-2015. *Грунты. Методы лабораторного определения физических характеристик* (Стандартинформ, М., 2016).
- [38] E.K.U. Gross, R.M. Dreizler. *Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem* (Springer US, 2013). DOI: 10.1007/978-1-4757-9975-0
- [39] N. Bork, L. Du, H. Reiman, T. Kurtén, H.G. Kjaergaard. *J. Physical Chemistry A*, **118** (28), 5316–5322 (2014).
DOI: 10.1021/jp5037537
- [40] А.Г. Шкловский, А.В. Береговой. *Теория функционала электронной плотности для атомов и простых молекул* (ИД „Белгород“ НИУ „БелГУ“, Белгород, 2014).
- [41] E. Magnusson. *J. Computational Chemistry*, **14** (1), 54–66 (1993). DOI: 10.1002/jcc.540140110
- [42] A.A. Granovsky. *Firefly*. version 8 [Электронный ресурс].
<http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
- [43] M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery. *J. Computational Chemistry*, **14** (11), 1347–1363 (1993). DOI: 10.1002/jcc.540141112
- [44] Morozov, T. Nazdracheva, A. Kochur, V. Yavna. *Spectrochimica Acta Part A*, **287** (2), 122119 (2023).
DOI: 10.1016/j.saa.2022.122119
- [45] B.M. Bode, M.S. Gordon. *J. Molecular Graphics and Modelling*, **16** (3), 133–138 (1998).
DOI: 10.1016/S1093-3263(99)00002-9
- [46] J. Madejová, J. Kečkéš, H. Pálková, P. Komadel. *Clay Minerals*, **37** (2), 377–388 (2002).
DOI: 10.1180/0009855023720042
- [47] С.Ю. Хаширова, З.Л. Беспанеева, И.В. Мусов, Ю.И. Мусев, А.К. Микитаев. *Фундаментальные исследования*, **8** (1), 202–206 (2011).
<https://fundamental-research.ru/ru/article/view?id=26814>
- [48] B. Tyagi, Ch.D. Chudasama, R.V. Jasra. *Spectrochimica Acta Part A*, **64** (2), 273–278 (2006).
DOI: 10.1016/j.saa.2005.07.018
- [49] А.Г. Четверикова, В.Н. Макаров, О.Н. Каньгина, М.М. Серегин, В.Л. Бердинский, А.В. Канаки, Е.С. Деева, А.А. Смороков, М.С. Сыртанов, Е.Б. Гелло. *ЖТФ*, **94** (1), 99–108 (2024). DOI: 10.61011/JTF.2024.01.56907.167-23
- [50] J.D. Russell, V.C. Farmer, B. Velde. *Mineralogical Magazine*, **37** (292), 869–879 (1970).
DOI: 10.1180/minmag.1970.037.292.01
- [51] G.E. Christidis, P.W. Scott, A.C. Dunham. *Applied Clay Science*, **12** (4), 329–347 (1997).
DOI: 10.1016/S0169-1317(97)00017-3
- [52] J.D. Russell, A.R. Fraser. *Infrared methods*. In: Wilson M.J. (eds) *Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods* (Springer, Dordrecht, 1994).
DOI: 10.1007/978-94-011-0727-3_2
- [53] K. Bukka, J.D. Miller, J. Shabtai. *Clays Clay Miner.*, **40**, 92–102 (1992). DOI: 10.1346/CCMN.1992.0400110
- [54] J. Madejová, P. Komadel. *Clays Clay. Miner.*, **49**, 410–432 (2001). DOI: 10.1346/CCMN.2001.0490508
- [55] G. Jovanovski, P. Makreski. *Macedonian J. Chemistry and Chemical Engineering*, **35** (2), 125–155 (2016).
DOI: 10.20450/mjce.2016.1047
- [56] V.C. Farmer, J.D. Russell. *Spectrochimica Acta Part A*, **20** (7), 1149–1173 (1964). DOI: 10.1016/0371-1951(64)80165-X
- [57] L. Yang. *Planetary and Space Science*, **163**, 35–41 (2018).
DOI: 10.1016/j.pss.2018.04.010
- [58] M. Hass, G.B.B.M. Sutherland. *Proc. Roy. Soc. Lond.*, **236**, 427–445 (1956). DOI: 10.1098/rspa.1956.0146
- [59] E. Melliti, K. Touati, B. van der Bruggen, H. Elfil. *Chemosphere*, **263**, 127866 (2021).
DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.127866
- [60] Janice L. Bishop, Melissa D. Lane, M. Darby Dyar, Sara J. King, Adrian J. Brown, Gregg A. Swayze. *American Mineralogist*, **99** (10), 2105–2115 (2014).
DOI: 10.2138/am-2014-4756

- [61] А.В. Наумов, А. В. Сергеева. *Сб. трудов пятой научно-технической конференции: К 100-летию организации инструментальных сейсмологических наблюдений на Камчатке. Проблемы комплексного геофизического мониторинга Дальнего Востока России* (Федеральный исследовательский центр „Единая геофизическая служба Российской академии наук“, Обнинск, 2015) с. 86–90.
<https://elibrary.ru/item.asp?id=25678520>
- [62] К. Накамото. *ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений* (Мир, М., 1991).