

**ФЕДОРОВ МАКСИМ ВЯЧЕСЛАВОВИЧ**

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СИЛ АДГЕЗИИ  
ГЛИН, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ**

1.6.7. Инженерная геология, мерзотоведение  
и грунтоведение

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата геолого-минералогических наук

Пермь 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Пермский государственный национальный исследовательский университет» и в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет».

Научный руководитель: **Сердин Валерий Викторович**, доктор геолого-минералогических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Кутепов Юрий Иванович**, доктор технических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет», Лаборатория гидрогеологии и экологии, НЦ геомеханики и проблем горного производства, заведующий научно-исследовательской лабораторией

**Савинцев Иван Андреевич**, кандидат геолого-минералогических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уральский государственный горный университет», кафедра гидрогеологии, инженерной геологии и геоэкологии, доцент

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

Защита диссертации состоится «28» декабря 2022 г. в 14.00 часов на заседании диссертационного совета Пермского национального исследовательского политехнического университета Д ПНИПУ.03.22 по адресу 614990, г. Пермь, ул. Комсомольский проспект, 29, ауд. 345.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» (сайт <http://pstu.ru>).

Автореферат диссертации разослан «15» ноября 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д ПНИПУ.03.22,  
кандидат геолого-минералогических наук

К.А. Алванян

## Общая характеристика работы

**Актуальность темы.** Изучению свойств глинистых пород в геологии, в частности, в грунтоведении, уделяется огромное значение. Благодаря своим специфическим свойствам, глины используются в качестве сырья в сотнях промышленных процессов, при этом оставаясь широко доступным и недорогим материалом. Несмотря на высокую естественную активность глинистых минералов, человек пытается изменить ее в лучшую или худшую сторону, то есть управлять свойствами используемого материала. Поэтому среди отечественных и зарубежных ученых широкое применение получили разработки методов и способов модифицирования глин, их активации – улучшения технологических характеристик материалов. К таким методам можно отнести методы механической (дробление, воздействие давлений), физической (воздействие температурой, ультразвуковыми и ультрафиолетовыми волнами), химической (воздействие химическими реагентами), биологической и комплексной активации. Модифицирование глин может приводить к повышению их энергетических и сорбционных характеристик глин, что позволит создать технологии удаления катионных загрязнителей из водных растворов, промышленных сточных вод и газообразных выбросов. В современных условиях данная проблема приобретает особую актуальность.

**Степень разработанности темы.** Модифицированием глинистых грунтов химическими, физическими и комплексными методами активации занимались М.В. Григорьев, Б.К. Кара-Сал, Т.В. Сапелкина, Ж.А. Сапронова, S. Salem, F. Kooli, P. Komadel, L. Heller-Kallai, C. R. Kaze и др. Среди методов механической активации наибольшее применение нашли дробление и измельчение природных глин и воздействие на глины высоких давлений. Однако изучению данного вопроса посвящено исключительное количество работ, описывающих в основном исследования каолиновых глин. Среди советских ученых можно выделить Э.А. Гойло, А.Г. Коссовскую, В.Д. Шутова и В.А. Франк-Коменецкого, среди зарубежных – A. La Iglesia, K.J. Range, A. Weiss. Авторами сделаны выводы, что модифицирование глин приводит к изменению и перестройке кристаллической решетки минерала, повышению дефектности решетки и частиц, изменению размера частиц, повышению пористости и увеличению площади активной поверхности и т.д., что приводит к смене поверхностного заряда частиц.

**Цель работы** – изучение закономерностей изменения сил адгезии глинистых грунтов, модифицированных высоким давлением со сдвигом.

Достижение поставленной цели требовало решения следующих задач:

1. Изучить закономерности изменения сил адгезии глин, модифицированных давлением;
2. Выявить факторы, формирующие силы адгезии глинистых грунтов и закономерности их изменения, при обработке глин давлениями;
3. Изучить обособленное и совместное влияние структурных и морфологических особенностей глин на формирование силы адгезии.

**Научная новизна.** В работе впервые изучено формирование адгезионных свойств глин каолинового и монтмориллонитового состава, механически модифицированных давлением со сдвигом. Исследовано и доказано влияние толщины адсорбционного слоя и шероховатости поверхности частиц на формирование адгезионных свойств глин. Предложен метод оценки энергетического потенциала поверхности минералов с помощью атомно-силового микроскопа, посредством исследования шероховатости образца и вычисления фазового контраста поверхности.

**Практическая и теоретическая значимость.** Использование механической активации глин высоким давлением в качестве самостоятельной технологии или в комплексе с другими способами модифицирования, позволит создать материалы с определенными свойствами, то есть управлять свойствами глинистых грунтов. Выявленная закономерность повышения водоудерживающих свойств глин, при обработке их высоким давлением, может использоваться при формировании буровых и тампонажных растворов.

**Методы и методология исследования.** Исследования силы адгезии глинистых частиц, шероховатости и фазового контраста их поверхности проводились на атомно-силовом микроскопе MDT Ntegra Prima в контактных и полуконтактных методах сканирования. Показатели пористой структуры образцов глин, определялись методами низкотемпературной физической адсорбции газообразного азота в порах исследуемых материалов на анализаторе удельной поверхности ASAP 2020MP (Micrometrics, США) при температуре жидкого азота  $-196^{\circ}\text{C}$ . Минеральный и валовый химический состав исследуемых глин определялся рентгеноструктурным и рентгенофлуоресцентным анализами, соответственно. Анализ гранулометрического состава глин проводился на лазерном дифракционном анализаторе «Analysette 22 MicroTec plus». Статистическая обработка результатов проводилась корреляционными анализами Пирсона и Спирмена и анализом множественной регрессии.

### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Закономерности изменения силы адгезии глин, модифицированных высоким давлением.

2. Закономерности изменения структуры (удельная поверхность и пористость), морфологии (шероховатость поверхности) и энергетического потенциала (пленка связанной воды и фазовый контраст) глин, обработанных высоким давлением.

3. Оценка совместного влияния структурных особенностей (площадь удельной поверхности), морфологии (шероховатость) и энергетического потенциала (толщина пленки и фазовый контраст) на формирование сил адгезии.

**Достоверность научных результатов и выводов** обеспечивается большой выборкой, проведено более 1300 опытов в лаборатории. При обработке полученных данных использовался современный математический аппарат.

**Личный вклад автора.** Автором сформулированы цели и задачи исследований, проведены исследования по изучению шероховатости, фазового контраста и сил адгезии на атомно-силовом микроскопе. Автор принимал непосредственное участие в обработке результатов исследования с дальнейшим построением математических и графических моделей и формулировкой научных обобщений.

**Апробация работы.** Основные положения и результаты работы докладывались и обсуждались на конференциях и форумах: «Наука и глобальные вызовы XXI века» («Science and Global Challenges of the 21st Century»), Пермь, 2021 г.; «Геология в развивающемся мире», Пермь, 2016–2019 г., 2021 г.; «Современные технологии в строительстве. Теория и практика», Пермь, 2016 г.

**Публикации.** По материалам диссертационного исследования опубликовано 13 печатных работ: в том числе 4 статьи в журналах, входящих в перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ, 2 статьи в изданиях, индексируемых в Scopus/ Web of Science, 7 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

**Поддержка.** Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-35-90035 «Конкурс на лучшие проекты фундаментальных научных исследований, выполняемые молодыми учеными, обучающимися в аспирантуре («Аспиранты»)», срок реализации проекта 27.09.2020–27.09.2022.

**Объем и структура работы.** Полный объем диссертации составляет 112 страниц, состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературы, содержащего 93 наименования, и 5 приложений. Работа содержит 23 рисунка и 13 таблиц.

## Основное содержание диссертационной работы

**Во введении** показана актуальность темы и степень ее разработанности, сформулированы цели, задачи, объект и предмет исследования, представлена научная новизна и теоретическая практическая значимость полученных результатов.

**В первой главе диссертации** приведен обзор литературных источников, содержащий общие сведения о глинистых грунтах, с подробным описанием строения и свойств глин каолинового и монтмориллонитового составов. Рассмотрены методы активации глинистых грунтов и методы определения силы адгезии в глинах.

**Во второй главе диссертации** приведена методика оценки силы адгезии атомно-силовым микроскопом и представлены результаты исследований сил адгезии глин различного минерального состава, модифицированных давлением.

Результаты экспериментальных исследований представлены на рисунках 1–3 в виде диаграмм рассеяния между показателями силы адгезии и величины давления, воздействующего на исследуемый образец грунта. Для каолиновой глины при диапазоне давлений  $P=0-800$  МПа наблюдается повышение силы адгезии как на поверхности частиц, так и в пространстве между ними (рис. 1). Силы адгезии на поверхности частиц повысились с 0,26 до 0,76 нН. Пространство между частиц характеризовалось меньшей энергией – силы адгезии увеличились с 0,24 до 0,60 нН. В целом, поверхность частиц характеризовалась в 1,1–1,3 раза более высокой энергией, чем пространство между ними.

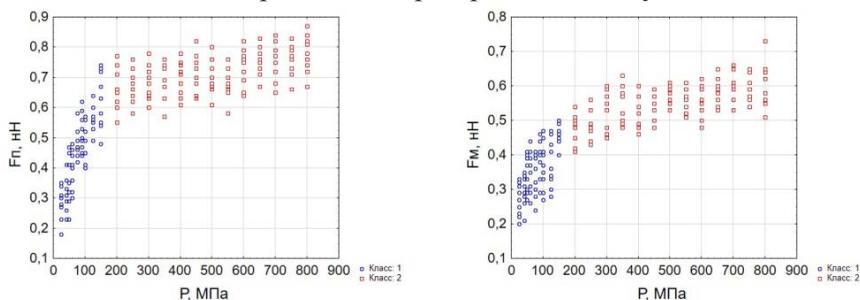


Рисунок 1 – Диаграмма рассеяния между показателями  $F_p$  и  $F_m$  от давления ( $P$ ) в каолиновой глине

В монтмориллонитовой глине изменение силы адгезии с ростом давления происходит иначе (рис. 2). При воздействии на глину давлений от 0 до 150–200 МПа, происходит практически линейное повышение сил адгезии от 0,32 до 0,61 нН и от 0,28 до 0,59 нН для адгезионных сил  $F_p$  и  $F_m$  соответственно. При давлениях  $P=150-800$  МПа силы адгезии начинают понижаться до  $\sim 0,40$  нН. В бентонитовой глине вид

диаграммы подобен монтмориллониту вид: при давлениях  $P=0-150$  МПа силы адгезии возрастают от 0,32 до 0,60 нН, но в интервале давлений  $P=200-800$  МПа силы адгезии уменьшаются до 0,35–0,40 нН (рис. 3).

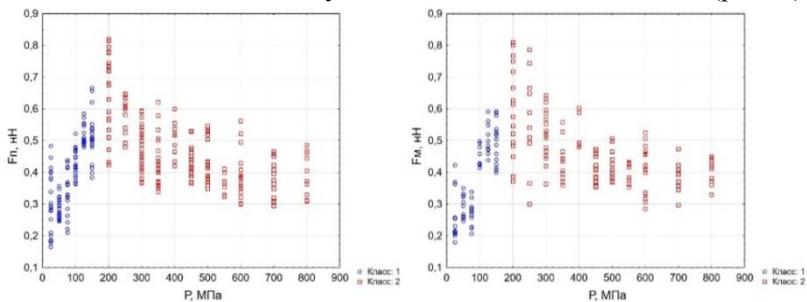


Рисунок 2 – Диаграмма рассеяния между показателями  $F_p$  и  $F_m$  от давления ( $P$ ) в монтмориллонитовой гле

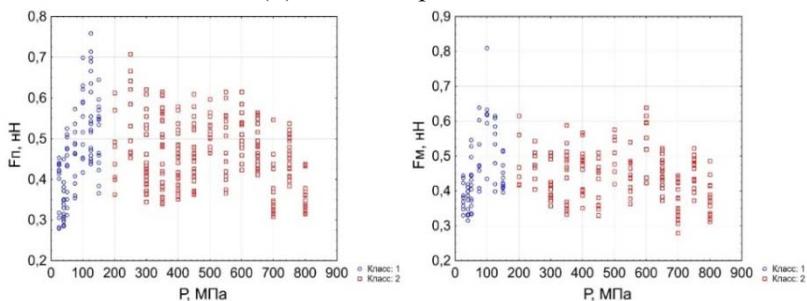


Рисунок 3 – Диаграмма рассеяния между показателями  $F_p$  и  $F_m$  от давления ( $P$ ) в бентонитовой гле

При давлениях  $P \sim 150$  наблюдается резкое изменение сил адгезионного взаимодействия и полученные выборки визуально подразделяются на две отдельные совокупности (классы). Для доказательства данного предположения проведен пошаговый дискриминантный анализ [Галкин, 2001], который показал, что правильность разделения на группы составляет 87, 92 и 97% для бентонитовой, монтмориллонитовой и каолиновой глин соответственно.

Результаты корреляционного анализа показали, что между исследуемыми показателями существуют статистические связи (таблица 1). Причем в первом классе связь между исследуемыми показателями сильнее (теснее), чем во втором классе.

Таким образом:

- давление  $P \sim 150$  МПа является критическим, при котором замечено изменение условий формирования энергетического потенциала, которое проявляется в изменении силы адгезии;

- при активации глинистых грунтов давлением величина силы адгезии определяется минеральным составом исследуемых глин – в глинах каолинового и монтмориллонитового состава изменение силы адгезии идет разнонаправленно;
- энергетический потенциал поверхности глинистых частиц в 1,1–1,3 раза превышает энергетику пространства между частицами.

Таблица 1 – Корреляционная матрица для показателя сила адгезии\*

Показатели	Класс 1			Класс 2		
	Р, МПа	Гп, нН	Гм, нН	Р, МПа	Гп, нН	Гм, нН
<b>Каолиновая глина</b>						
Р, МПа	1,00	0,85	0,66	1,00	0,51	0,65
Гп, нН	0,85	1,00	0,85	0,51	1,00	0,78
Гм, нН	0,66	0,85	1,00	0,65	0,78	1,00
<b>Монтмориллонитовая глина</b>						
Р, МПа	1,00	0,78	0,82	1,00	-0,59	-0,58
Гп, нН	0,78	1,00	0,88	-0,59	1,00	0,86
Гм, нН	0,82	0,88	1,00	-0,58	0,86	1,00
<b>Бентонитовая глина</b>						
Р, МПа	1,00	0,83	0,54	1,00	-0,33	-0,29
Гп, нН	0,83	1,00	0,83	-0,33	1,00	0,86
Гм, нН	0,54	0,83	1,00	-0,29	0,86	1,00

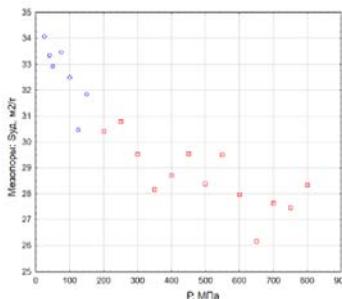
\*Выделение цифры красным цветом в данной и последующих матрицах означает наличие корреляционной связи между двумя показателями

**В третьей главе диссертации** исследовано изменение площади удельной поверхности, шероховатости и фазового контраста образцов, толщины пленки адсорбированной жидкости в зависимости от величины активирующего давления. Произведена оценка энергетического потенциала глинистых минералов посредством оценки фазового контраста их поверхности.

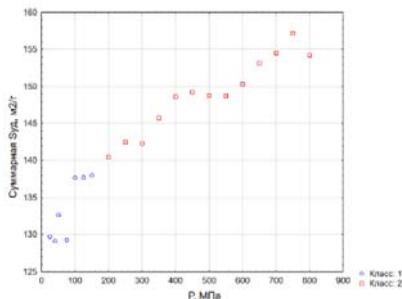
*Площадь удельной поверхности.* Анализ влияния давления на изменение площади удельной поверхности каолинита (рис. 4, слева) показал уменьшение площади с 34 до 28 м<sup>2</sup>/г. Кроме того, объем пор с ростом давления падает, размер пор уменьшается с 16,4 нм до 13,2 нм. Микропоры размером менее 1 нм в каолиновой глине не обнаружены.

Таким образом, с возрастанием давления в каолиновой глине преобладают процессы агрегации частиц, вследствие чего уменьшается площадь удельной поверхности.

Для бентонитовой глины (рис. 4, справа) выявлено, что общая площадь удельной поверхности возрастает со 130 до 155 м<sup>2</sup>/г. С ростом давления объем пор в глине падает, а размер уменьшается с 4,2 нм до 3,1 нм. При этом обнаружены микропоры размером менее 1 нм. Площадь удельной поверхности микропор возрастает с 31% до 46%.



каолиновая глина



бентонитовая глина

Рисунок 4 – Изменение площади удельной поверхности от величины давления в каолиновой и в бентонитовой глинах

Таким образом, с возрастанием давления в бентонитовой глине преобладают процессы диспергации частиц, заключающиеся в формировании в глине фракции  $<0,1$  мкм, увеличением внутриагрегатной микропористости и общей площади удельной поверхности.

*Морфология – шероховатость поверхности.* Исследования шероховатости проводилось на всех образцах глин, обработанных высоким давлением. На рисунке 5 представлены отсканированные на АСМ поверхности каолиновой глины, уплотненные под различными нагрузками. Так, на образец, уплотненный под нагрузкой 50 МПа, средняя шероховатость поверхности  $R_a$  составила 86,7 нм, а при 750 МПа – 147,33 нм. Увеличение давления на глины вызывает рост величины шероховатости и амплитуды высоты ( $H_{max}$ ).

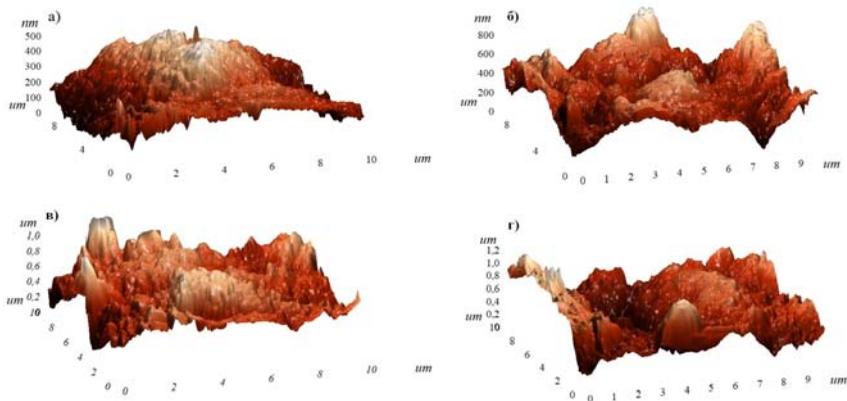


Рисунок 5 – Шероховатость образцов каолиновой глины при давлениях: а) 50 МПа ( $H_{max}=589,6$  нм;  $R_a=86,7$  нм); б) 125 МПа ( $H_{max}=937,9$  нм;  $R_a=106,58$  нм); в) 300 МПа ( $H_{max}=1151,5$  нм;  $R_a=124,6$  нм); д) 750 МПа ( $H_{max}=1225,6$  нм;  $R_a=147,33$  нм)

По результатам исследований выяснилось, что шероховатость образцов глин, модифицированных давлением, изменяется единообразно в глинах различного минерального состава, причем при увеличении давления уплотнения дисперсия результатов возрастает.

*Толщина пленки связанной воды.* Наличие связанной воды на поверхности глинистых частиц оказывает влияние на физические, химические и технические свойства глин.

Расчет толщины пленки связанной воды на поверхности образцов основывался на данных о количестве воды, адсорбированной на единице площади образцов. Результаты расчетов показали, что толщина пленки связанной воды увеличивается с ростом давления. Для каолиновой глины она изменяется от 2,5 нм при отсутствии предварительного уплотнения до 8,6 нм при давлении 800 МПа. В бентонитовой глине – от 3,8 до 8,5 нм при давлениях от 0 и 800 МПа соответственно.

*Фазовый контраст поверхности глин как показатель энергетического потенциала поверхности.* Энергетическая неоднородность поверхности образца, характеризующаяся перепадами энергетического потенциала поверхности, в процессе сканирования фиксируется атомно-силовым микроскопом в виде фазового контраста, возникающем в колебательном контуре зонда АСМ. Величина фазового контраста позволяет косвенно оценить энергетический потенциал поверхности в каждой точке образца.

Влияние стрессового давления со сдвигом на изменение фазового контраста поверхности представлено на рисунке 6. Для каолиновой глины наблюдается уменьшение величины сдвига фазы с ростом давления в среднем от 20° до 8°. В монтмориллонитовой и бентонитовой глинах при давлениях  $P < 150$  МПа угол фазового сдвига падает, а при давлениях свыше 150 МПа – возрастает.

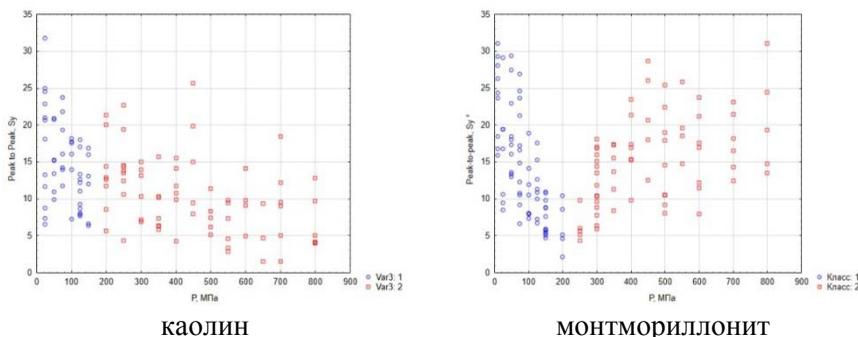


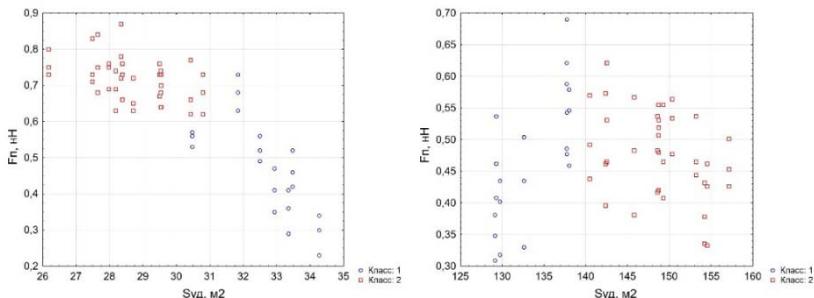
Рисунок 6 – Изменение амплитуды колебания угла сдвига фазы ( $\Phi$ , °) от величины давления на глины

Для глин монтмориллонитового состава, при величине давления  $P=150\text{--}200$  МПа, поверхность образцов характеризуется наибольшей энергетической активностью. Об этом свидетельствуют минимальные значения величины сдвига фазы  $\Phi^\circ$ . В каолиновой глине минимальные значения сдвига фазы достигаются при давлениях  $P=500\text{--}800$  МПа. Данные выводы дополняют сведения о формировании на поверхности частиц пленки связанной воды и формировании сил адгезии.

Таким образом, доказано влияние давления на изменение микроструктуры, шероховатости и энергетического потенциала на поверхности глинистых частиц.

**В четвертой главе диссертации** изучено частное и совместное влияние структурных особенностей глин и толщины пленки адсорбированной жидкости на формирование силы адгезии глин каолинового и монтмориллонитового составов. Предложена схема формирования силы адгезии в модифицированных давлением глинах.

*Влияние структурных особенностей на формирование силы адгезии.* Зависимость между исследуемыми переменными определялась посредством применения корреляционного анализа по средним арифметическим значениям каждого исследуемого показателя. В качестве показателя, характеризующего структурные особенности глин, была выбрана площадь удельной поверхности глин, так как ее можно назвать комплексной характеристикой, учитывающей размер и форму частиц, и их пространственное соотношение. Диаграммы рассеяния приведены на рисунке 7. В каолиновой глине повышение площади удельной поверхности приводит к уменьшению сил адгезии. В бентонитовой глине, наоборот, силы адгезии повышаются при увеличении площади активной поверхности при давлениях  $P=0\text{--}150$  МПа. При дальнейшем увеличении давления подобная зависимость не выявляется, наблюдается лишь тенденция к обратной связи между исследуемыми показателями.

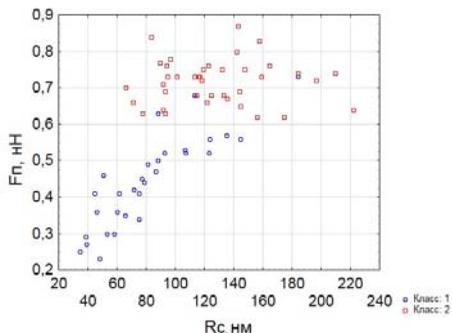


Каолиновая глина

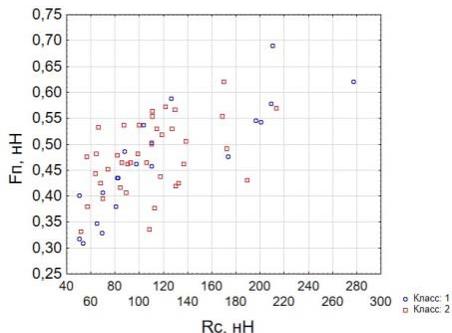
Бентонитовая глина

Рисунок 7 – Изменение сил адгезии ( $F$ ) от площади удельной поверхности ( $S$ ) на поверхности глинистых частиц

*Влияние дефектности (шероховатости) поверхности частицы ( $R_c$ ) на силу адгезии.* Диаграммы рассеяния приведены на рисунке 8. По результатам корреляционного анализа для всех исследуемых глин при воздействии давлений от 0 до 150 МПа наблюдаются значимые коэффициенты корреляции. При давлениях свыше 150 МПа статистические связи между исследуемыми показателями пропадают. Вероятно, при больших давлениях уменьшается интенсивность процессов диспергации и агрегации частиц, при этом повышение электрического заряда в энергетических центрах затухает. Это приводит к формированию выдержанных значений силы адгезии при высоких давлениях, хотя и с большой дисперсией результатов.



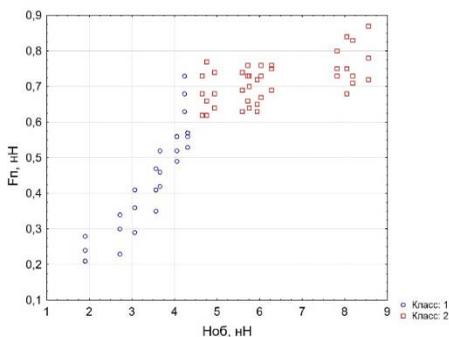
Каолиновая глина



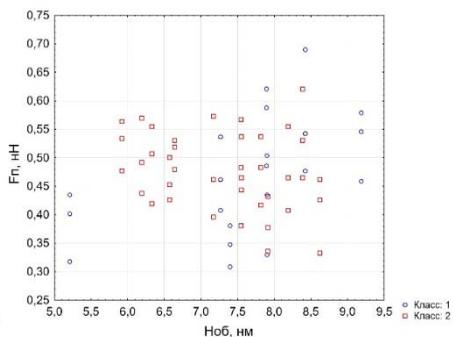
Бентонитовая глина

Рисунок 8 – Изменение сил адгезии от шероховатости поверхности глинистых частиц

*Влияние толщины пленки связанной воды на силы адгезии.* Диаграммы рассеяния между исследуемыми показателями представлены на рисунке 9.



Каолиновая глина



Бентонитовая глина

Рис. 9 – Изменение сил адгезии ( $F$ ) от толщины пленки адсорбированной ( $H_{об}$ ) воды на поверхности глинистых частиц

В каолиновой глине увеличение толщины адсорбционного слоя приводит к повышению силы адгезии. Это подтверждают значимые коэффициенты корреляции (0,93 и 0,87 для  $F_p$  и  $F_m$ , соответственно, при диапазоне давлений  $P=0-150$  МПа; 0,95 и 0,89 – при давлениях от 150 до 800 МПа). В бентонитовой глине статистической связи между исследуемыми показателями не выявлено. Вероятно, в данном интервале исследований формирование силы адгезии происходит при совокупном влиянии энергетического потенциала глинистых частиц, их размера и дефектности.

*Влияние фазового контраста на формирование силы адгезии.* Результаты исследований показали, что с уменьшением величины фазового контраста поверхности сила адгезии возрастает, что подтверждается наличием статистических связей между  $F$  и  $\Phi$ . Причем в интервале давлений  $P=0-150$  МПа роль фазового контраста более существенна, чем при более высоких нагрузках.

*Выделение ведущих показателей в формировании силы адгезии.* Оценка статистической значимости влияния каждого фактора с последующим выделением наиболее существенного показателя производилась посредством проведения ранговой корреляции Спирмена. Результаты ранговой корреляции приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты расчета ранговой корреляции

Каолиновая глина $P=25-150$ МПа						
	$F_p$ , нН	$F_m$ , нН	$R_c$ , нм	Ноб, нН	$S_a$ , м <sup>2</sup> /г	$\Phi$ , °
$F_p$ , нН	1,00	0,93	0,97	0,96	-0,86	-0,86
$F_m$ , нН	0,93	1,00	0,88	0,93	-0,93	-0,93
Каолиновая глина $P=200-800$ МПа						
$F_p$ , нН	1,00	0,86	-0,39	0,93	-0,74	-0,55
$F_m$ , нН	0,86	1,00	-0,63	0,90	-0,80	-0,80
Бентонитовая глина $P=25-150$ МПа						
	$F_p$ , нН	$F_m$ , нН	$R_c$ , нм	Ноб, нН	$S_a$ , м <sup>2</sup> /г	$\Phi$ , °
$F_p$ , нН	1,00	0,82	0,75	0,54	0,75	-0,46
$F_m$ , нН	0,82	1,00	0,32	0,14	0,32	-0,14
Бентонитовая глина $P=200-800$ МПа						
$F_p$ , нН	1,00	0,86	-0,39	0,93	-0,74	-0,55
$F_m$ , нН	0,86	1,00	-0,63	0,90	-0,80	-0,80
Монтмориллонитовая глина $P=25-150$ МПа						
	$F_p$ , нН	$F_m$ , нН	$R_c$ , нм	Ноб, нН	$S_a$ , м <sup>2</sup> /г	$\Phi$ , °
$F_p$ , нН	1,00	0,77	0,66	-	-	-0,89
$F_m$ , нН	0,77	1,00	0,77	-	-	-0,80
Монтмориллонитовая глина $P=200-800$ МПа						
$F_p$ , нН	1,00	0,94	-0,11	-	-	-0,62
$F_m$ , нН	0,94	1,00	-0,21	-	-	-0,79

Полученные коэффициенты ранговой корреляции характеризуют значимость отдельных факторов в формировании сил адгезии глин. Так, при давлениях  $P=25-150$  МПа в каолиновой глине каждый исследуемый показатель является значимым, а при возрастании давлений до  $P=200-800$  МПа ввиду увеличения дисперсии в результате шероховатости данный показатель утрачивает свою значимость в формировании адгезионных свойств. При этом ведущим фактором в формировании сил адгезии, в соответствии с анализом ранговой корреляции, можно назвать толщину пленки адсорбированной воды.

Выявлено, что влияние каждого фактора проявляется разнонаправленно, при этом ведущие показатели состава и структуры глин изменяются в зависимости от минерального состава исследуемых глин и давления активации. Для более детального анализа необходимо оценить совместное влияние данных показателей на формирование силы адгезии.

Анализ **совместного влияния** структурных и морфологических параметров глин, на формирование их адгезионных свойств проводился с помощью множественной линейной регрессии. При оценке совокупного влияния структурных и морфологических параметров на формирование силы адгезии глин, последняя являлась моделируемым показателем ( $y$ ), а регрессорами ( $x_1, x_2, x_3, x_4$ ) служили площадь удельной поверхности ( $S$ ), шероховатость поверхности ( $R_c$ ), толщина пленки связанной воды ( $H_{об}$ ) и фазовый контраст поверхности ( $\Phi^\circ$ ). Доверительный интервал  $p$  при проведении анализа составлял 0,95. Результаты множественной линейной регрессии представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты множественной линейной регрессии

Глина	Класс	Уравнение регрессии	Остатки	Погрешность, %	$R^2$
Каолиновая	1	$F_{п} = -0.151 + 0.00135R_c + 0.1367H_{об}$	0.001540	0.332613	0.858
		$F_{м} = 0.1234 + 0.001R_c + 0.041H_{об}$	-0.001523	-0.42542	0.735
	2	$F_{п} = 0.393 + 0.0056H_{об} + 0.0018\Phi$	0.005268	0.734728	0.587
		$F_{м} = 0.221 + 0.0393H_{об} + 0.0083\Phi$	0.008666	1.575636	0.540
Бенгитовая	1	$F_{п} = 0.3096 + 0.00134R_c$	0.002024	0.431557	0.703
		$F_{м} = 0.3284 + 0.0011R_c$	-0.003175	-0.69022	0.633
	2	$F_{п} = 0.5311 + 0.000748R_c - 0.0184H_{об}$	0.005445	1.139121	0.746
		$F_{м} = 0.6023 + 0.00049R_c - 0.0267H_{об}$	0.008885	1.931522	0.758
Монтмориллонитовая	1	$F_{п} = 0.386 + 0.001379R_c - 0.01016\Phi$	0.000580	0.1491	0.765
		$F_{м} = 0.381 + 0.00145R_c - 0.0126\Phi$	0.010712	3.00056	0.733
	2	$F_{п} = 0.44725 + 0.0012R_c - 0.01165\Phi$	0.000000	0.00	0.648
		$F_{м} = 0.46775 + 0.0009R_c - 0.00925\Phi$	0.000001	0.000214	0.597

Таким образом, в результате анализа множественной регрессии получены прогнозные уравнения, учитывающие только ведущие показатели в формировании адгезионных свойств глин при определенных условиях. Все уравнения являются значимыми, погрешность прогноза силы адгезии от факторов не превышает 3%.

При модифицировании давлением каолиновой глины ведущим фактором в формировании адгезионных свойств является толщина пленки связанной воды. При давлениях от 25 до 150 МПа на формирование адгезии также влияет шероховатость поверхности глинистых частиц, а при давлениях 200–800 МПа значимым становится фазовый контраст поверхности. В глинах монтмориллонитового состава (бентонитовая и монтмориллонитовая глины) ведущими факторами в формировании сил адгезии являются шероховатость и фазовый контраст поверхности.

### **Заключение**

В работе изучалось формирование адгезионных свойств глин каолинового и монтмориллонитового состава, механически модифицированных давлением со сдвигом. Изучено изменение силы адгезии глин каолинового и монтмориллонитового составов, в зависимости от величины активирующего давления. Исследовано влияние толщины адсорбционного слоя, площади удельной поверхности, шероховатости и фазового контраста на формирование адгезионных свойств глин с выделением ведущих факторов в формировании силы адгезии глин, различного минерального состава. Предложен метод оценки энергетического потенциала поверхности минералов с помощью атомно-силового микроскопа, посредством исследования шероховатости образца и вычисления фазового контраста поверхности.

На основании представленных результатов исследования можно сделать следующие выводы:

1. Активирующее давление  $P \sim 150$  МПа является критическим, при котором происходит смена условий формирования силы адгезии глинистых частиц;
2. Активирующее давление  $P = 800$  МПа повышает силы адгезии каолиновой глины практически в 3 раза: с 0,29 нН до 0,78 нН;
3. Максимальная величина сил адгезии в глинах монтмориллонитового состава достигается при  $P = 150$  МПа, причем увеличение силы адгезии по сравнению с не активированными образцами происходит более чем в 2 раза (с 0,32 до 0,65 нН и с 0,3 до 0,61 нН в монтмориллонитовой и бентонитовой глинах, соответственно);
4. С возрастанием давления в каолиновой глине преобладают процессы агрегации частиц, вследствие чего уменьшается площадь удельной

поверхности с 34 до 28 м<sup>2</sup>/г. В бентонитовой глине преобладают процессы диспергации частиц, заключающиеся в формировании в глине фракции <0,1 мкм, а также увеличением общей площади удельной поверхности с 130 до 155 м<sup>2</sup>/г;

5. шероховатость образцов глин, обработанных давлением, изменяется однообразно в глинах различного минерального состава, причем при увеличении давления уплотнения, дисперсия результатов возрастает;

6. Активация глин давлением до 800 МПа вызывает рост толщины пленки связанной воды в каолиновой глине с 2,8 до 8,7 нм, а в бентонитовой глине с 3,6 до 9,2 нм.

7. При воздействии давлений изменяется энергетический потенциал поверхности, который можно косвенно оценить, изучив фазовый контраст поверхности, причем, чем меньше фазовый контраст, тем большей энергией обладает поверхность;

8. Ведущую роль на формирование силы адгезии глинистых грунтов при их активации высокими давлениями оказывают шероховатости и толщины пленки адсорбированной воды

Полученные в ходе работы результаты изменения силы адгезии в глинах, изменения структурных и морфологических особенностей глин позволяют разработать схему формирования адгезионных свойств глин, при их модифицировании высокими давлениями:

1) воздействие сжимающих обойм вызывает уплотнение структуры за счет уменьшения пор. При невозможности дальнейшего уплотнения за счет сил трения, возникающих между частицами, в структуре глин происходит формирование различного вида дефектов;

2) формируются дефекты на уровне коллоидов и крупных частиц: в каолиновой глине происходит агрегация частиц – объединение частиц в более крупные агрегаты; в глине монтмориллонитового состава (бентонит) происходит диспергация – измельчение частиц. Данные процессы формируют площадь активной поверхности и шероховатость частиц, от которых, зависит формирование активных энергетических центров;

3) формируются дефекты на уровне кристаллитов: сколы, разломы и микротрещины на боковых гранях тетраэдрических и октаэдрических листов, их прокатка и сдвиги друг относительно друга;

4) на уровне кристаллической решетки дефекты проявляются в виде разрывов химических связей между атомами Al–O–Al и Si–O–Si, наличия вакансий одного или нескольких атомов, наличия межузельных атомов, нарушении межатомных расстояний и углов, выноса атомов алюминия и кремния из октаэдрических и тетраэдрических слоев и последующих изоморфных замещений в кристаллической решетке и т.д;

5) совокупность структурных дефектов формирует суммарный электрический заряд, который высвобождается на поверхности частиц и коллоидов. С учетом параллельных процессов диспергации и агрегации частиц, данный заряд распределяется по поверхности частиц с формированием активных энергетических центров;

6) компенсация отрицательного заряда глинистых частиц и коллоидов происходит благодаря адсорбции паров воды из воздуха на их поверхности и дальнейшего формирования сплошного адсорбционного слоя воды – прочносвязанной воды. Остаточный заряд поверхности реализуется в виде формирования рыхлосвязанной воды;

7) силы адгезии, оцененные посредством измерения силы взаимодействия кремниевого зонда АСМ с поверхностью глинистых частиц, определяются совокупным влиянием шероховатости поверхности, фазового контраста поверхности, толщины пленки адсорбированной воды и площади удельной поверхности. При этом, ведущим фактором в формировании адгезионных свойств в каолиновой глине является толщина пленки связанной воды; в монтмориллонитовой глине – шероховатость и фазовый контраст поверхности; в бентонитовой глине при давлениях до 150 МПа – шероховатость поверхности, а при давлениях свыше 150 МПа – шероховатость поверхности совместно с толщиной пленки связанной воды.

### Список работ, опубликованных по теме диссертации

#### Статьи, опубликованные в изданиях ВАК РФ:

1. Закономерности изменения сил адгезии на поверхности частиц каолининовой глины, подверженной сжатию / Середин В.В., **Федоров М.В.**, Лунегов И.В., Медведева Н.А.// Инженерная геология. – 2018. – Т. 13. – № 3. – С. 8–18.
2. Изменение сил адгезии на поверхности частиц при обработке монтмориллонитовой глины высоким давлением / **Федоров М.В.**, Лунегов И.В., Медведева Н.А., Леонович М.Ф., Растегаев А.В.// Вестник ПНИПУ. Геология. Нефтегазовое и горное дело. – 2019. – Т. 19. – № 1. – С. 26–38.
3. Изменение сил адгезии монтмориллонитовой и каолиновой глин, обработанных стрессовым давлением / Середин В.В., Лунегов И.В., **Федоров М.В.**, Медведева Н.А.// Инженерная геология. – 2019. – Т. 14. – № 2. – С.
4. Формирование энергетических свойств поверхности глинистых частиц, модифицированных высоким давлением / **Федоров М.В.**, Середин В.В., Лунегов И.В.// Вестник Пермского университета.

Геология. – 2021. – Т. 20. – № 1. – С. 33–48. – DOI 10.17072/psu.geol.20.1.33.

**Статьи, опубликованные в изданиях, индексируемых в базе Scopus/ Web of Science:**

5. Changes in adhesion force on kaolin under pressures / V. Seredin, **M. Fyodorov**, I. Lunegov, V. Galkin // AIP Conference Proceedings: 28th Russian Conference on Mathematical Modelling in Natural Sciences. – 2020. – Vol. 2216. – doi:10.1063/5.0003673.

6. Change in the adhesion force of clay soils modified by hydrochloric acid and pressure / **M.V. Fyodorov**, V.V. Seredin, I.V. Lunegov // Lecture Notes in Networks and Systems. – 2022. – Vol. 342. – pp. 236–244. – doi: 10.1007/978-3-030-89477-1\_23.

**Статьи, опубликованные в других изданиях:**

7. Оценка ван-дер-ваальсовских сил на поверхности глинистой частицы. / **Федоров М.В.**, Анюхина А.В., Середин В.В., Лунегов И.В. Современные технологии в строительстве. Теория и практика. 2017. Т. 1. С. 297-301.

8. Влияние гранулометрического состава глин на изменение сил адгезии. / **Федоров М.В.**, Анюхина А.В. // Сборник: Геология в развивающемся мире. – Пермь: ПГНИУ, 2018. – С. 131-134.

9. Изменения содержания воды в глинах при высоких давлениях / Анюхина А.В., **Федоров М.В.** // Сборник: Геология в развивающемся мире – Пермь: ПГНИУ, 2017. С. 76-77.

10. Фазовый контраст при исследовании глин методами атомно-силовой микроскопии / И. В. Лунегов, А. А. Маматова, В. В. Середин, **М. В. Федоров** // Физика для Пермского края. – Пермь: ПГНИУ, 2020. – С. 260-264.

11. Влияние дефектности структуры каолина на формирование сил адгезии / **М. В. Федоров**, А. В. Анюхина // Сборник: Геология в развивающемся мире. – Пермь: ПГНИУ, 2019. – С. 376-378.

12. **Федоров, М. В.** Исследование силы адгезии частиц монтмориллонитовой глины, активированных кислотой и давлением // Сборник: Геология в развивающемся мире. – Пермь: ПГНИУ, 2021. – С. 267-270. – EDN NOSWBM.

13. **Федоров М. В.** Исследование адгезионной силы в каолиновой глине методом атомно-силовой микроскопии // Сборник: Геоэкология, инженерная геодинамика, геологическая безопасность. – Пермь, ПГНИУ, 2018. – С. 281-287.