

ФГАОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский  
университет»  
ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический  
университет».

На правах рукописи

Федоров Максим Вячеславович

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

1.6.7. Инженерная геология, мерзлотоведение и  
грунтоведение

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата геолого–минералогических наук

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

Пермь 2022

## Содержание

<b>ВВЕДЕНИЕ .....</b>	<b>4</b>
<b>ГЛАВА 1. Состояние изученности вопроса .....</b>	<b>9</b>
1.1 Состав, строение и свойства глин .....	9
1.1.1 Общие сведения о глинистых минералах.....	9
1.1.2 Строение и свойства каолинитов.....	15
1.1.3 Строение и свойства монтмориллонитов.....	18
1.2 Методы активации глинистых частиц.....	20
1.3 Адгезия глин и методы оценки сил адгезии .....	26
<b>ГЛАВА 2. Закономерности изменения сил адгезии глин, обработанных давлением .....</b>	<b>30</b>
2.1 Методика оценки сил адгезии атомно-силовым микроскопом (АСМ).....	30
2.1.1 Физические свойства исследуемых грунтов.....	30
2.1.2 Подготовка образцов.....	32
2.1.3 Измерения шероховатости и сил адгезии на поверхности частиц.....	35
2.2 Закономерности изменения сил адгезии глин, обработанных давлением ....	39
2.2.1 Общие закономерности изменения сил адгезии от давления .....	39
2.2.2 Оценка локального влияния давления на формирование сил адгезии.....	42
2.2.3 Влияние структуры породообразующих минералов каолинит и монтмориллонит на формирование сил адгезии.....	45
2.2.4 Сравнение полученных результатов с другими исследованиями.....	47
<b>ГЛАВА 3. Закономерности изменения структурных особенностей глин и адсорбционной воды на поверхности глинистых частиц.....</b>	<b>49</b>
3.1 Выбор и обоснование факторов, определяющих силу адгезии .....	49
3.2. Изменение микроструктуры глинистых минералов.....	50
3.2.1 Понятия структура и микроструктура глин .....	50
3.2.2 Методика анализа микроагрегатного состава и структуры глин .....	51
3.2.3 Результаты оценки показателей пористости структуры .....	53
3.3 Изменение морфологии (шероховатости) поверхности глинистых частиц при активации давлением.....	56
3.3.1 Шероховатость поверхности как структурный и энергетический показатель .....	56
3.3.2 Результаты оценки шероховатости поверхности.....	57

3.4	Изменение толщины и свойств пленки связанной воды на поверхности глинистых частиц.....	60
3.4.1	Формирование пленки связанной воды и ее основные свойства .....	60
3.4.2	Методика расчета толщины пленки связанной воды .....	62
3.4.3	Изменение толщины пленки связанной воды на поверхности глинистых частиц в зависимости от давления.....	64
3.5	Изменение фазового контраста поверхности глин, модифицированных высоким давлением.....	66
3.5.1	Фазовый контраст как показатель энергетического потенциала поверхности .....	66
3.5.2	Результаты оценки фазового контраста поверхности .....	70
<b>ГЛАВА 4. Формирование сил адгезии глин, обработанных давлением .....</b>		<b>73</b>
4.1	Влияние состава и структуры глин на формирование сил адгезии .....	73
4.1.1	Влияние площади удельной поверхности на формирование силы адгезии .....	73
4.1.2	Влияние дефектности на уровне частицы – шероховатости – $R_c$ на формирование силы адгезии.....	76
4.1.3	Влияние толщины пленки связанной воды на формирование силы адгезии.....	78
4.1.4	Влияние фазового контраста на формирование силы адгезии .....	79
4.1.5	Выделение ведущих показателей состава и структуры глин в формировании сил адгезии .....	81
4.2	Совместное влияние структуры и морфологии глин на формирование сил адгезии .....	84
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>		<b>91</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>		<b>94</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЯ .....</b>		<b>105</b>

## ВВЕДЕНИЕ

**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 – А. 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°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.

**Благодарность.** Автор выражает благодарность научному руководителю, доктору геолого-минералогических наук, профессору В.В. Середину, кандидату химических наук, доценту Н.А. Медведевой и кандидату технических наук М.Ф. Леоновичу – за ценные советы и рекомендации, полезные и своевременные консультации, способствующие повышению качества исследования. Особую благодарность автор выражает научному консультанту, кандидату физико-математических наук, доценту И.В. Лунегову за обучение работе на атомно-силовом микроскопе и дальнейшее кураторство лабораторных исследований. Отдельная благодарность доктору геолого-минералогических наук, профессору Б.М. Осовецкому и коллективу кафедры минералогии ПГНИУ, за предоставленный доступ и возможность проведения дополнительных исследований на приборах и устройствах сектора наноминералогии ПГНИУ. Также автор выражает благодарность за поддержку всему коллективу кафедры инженерной геологии и охраны недр ПГНИУ.

**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.

**Во введении** показана актуальность темы, сформулированы цели, задачи, объект и предмет исследования. Представлена научная новизна и 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. Описана методика подготовки проб глинистых грунтов для дальнейшего изучения на АСМ. Представлены результаты исследований сил адгезии глин различного минерального состава, модифицированных давлением.

**В третьей главе диссертации** рассмотрены закономерности изменения структурных особенностей глин и толщины слоя связанной воды на поверхности глинистых частиц. Исследовано изменение площади удельной поверхности, шероховатости образцов, толщины пленки адсорбированной жидкости. Произведена оценка энергетического потенциала глинистых минералов посредством оценки фазового контраста их поверхности.

**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 состава. Предложена схема формирования силы адгезии в модифицированных давлением глинах.

**В заключении диссертации** сформулированы основные выводы по результатам исследования.

## ГЛАВА 1. Состояние изученности вопроса

### *1.1 Состав, строение и свойства глин*

#### *1.1.1 Общие сведения о глинистых минералах*

Глинистыми в общегеологическом понимании принято считать образования элювиального и осадочного происхождения, в состав которых в качестве важнейших породообразующих минералов входят глинистые минералы [20]. К глинистым минералам относят минералы группы слоистых и слоисто-ленточных силикатов, размером не превышающих нескольких микрометров, которые характеризуются высокой дисперсностью и гидрофильностью, способностью к сорбции и ионному обмену. [25, 29].

В верхней части земной коры содержание глинистых пород может достигать 40-50% от общего состава пород, что говорит о широкой распространенности глинистых отложений [29]. Наличие глинистых пород в верхней части земной коры связано преимущественно с процессами химического выветривания пород, с дальнейшей седиментацией и последующим постседиментационным преобразованием. За счет перечисленных процессов формируются покровные толщи глинистых пород мощностью до нескольких метров.

Глинистые минералы имеют широкий диапазон химического состава и минералогического строения, что обусловлено весьма изменчивым влиянием условий образования, выветривания и переноса. Глинистые минералы образуются в результате диагенеза или выветривания других алюмосиликатов (обычно полевых шпатов) и встречаются в различных геологических отложениях – гидротермальных, остаточных или осадочных. Химические и физические свойства глин контролируют несколько факторов, в том числе: минералогия слоев; обменные межслоевые катионы; тип и количество попутных полезных ископаемых; наличие органических веществ и растворимых солей, а также распределение частиц по размерам.

Глинистые минералы характеризуются определённым набором специфических свойств:

- высокая дисперсность;
- наличие некомпенсированного электрического заряда на базальных поверхностях, за счет боковых сколов и т.д.;
- способность к изоморфным замещениям;
- адсорбционные свойства;
- ионообменные свойства;
- адгезионные свойства;
- анизотропия слоев или частиц.

В химическом составе глин преобладает оксид кремния ( $\text{SiO}_2$ ), содержание которого может превышать 70%. Также выделяются  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . Содержание оксида алюминия сопоставимо с содержанием оксида кремния лишь в некоторых глинах каолинового состава. Помимо указанных соединений, в глинах могут присутствовать оксиды Ti, Fe, Mn, Mg, Ca, Zn, Ni, Co, K, Na, S, а также органические вещества.

Широкая доступность и относительная дешевизна, позволяют использовать глины и глинистые минералы в качестве сырья в десятках отраслях промышленности. Строительство, сельское хозяйство, машиностроение, фармацевтика, рекультивация окружающей среды, пищевая промышленность и многие другие отрасли используют глины в качестве минерального сырья.

Существует множество обзорных статей и книг, которые охватывают всю область исследования глинистых материалов, включая изучение их поверхностного заряда, формирования двойного электрического слоя, процессов коагуляции и диспергации частиц, ионного обмена и сорбционных свойств. Большой вклад в изучение глин внесли советские ученые: В.А. Франк-Каменецкий, В.Д. Шутов, А.Г. Коссовская, Н.В. Белов и др. Исследования, проведенные В.А. Приклонским, В.В. Охотиным, В.Д. Ломтадзе, А.К. Ларионовым, Е.М. Сергеевым и др., заложили фундамент для таких наук как грунтоведение и механика грунтов. Большая роль в изучении природы и

микроструктуры глин, их особенностей и свойств, принадлежит плеяде ученых московского государственного университета: Е.М. Сергееву, В.Т. Трофимову, В.И. Осипову, В.Н. Соколову, В.А. Королеву. Из зарубежных исследований, внесших весомый вклад в изучение глин, следует отметить работы L. Pauling, R. Grim, K. Terzahi, R. Pusch и др.

Кристаллографическая структура состоит из регулярного повторения двумерных тетраэдрических и октаэдрических листов, образующих слои.

Кремнекислородный тетраэдр (рис. 1, слева) состоит из атома кремния и четырех равноудаленных атомов кислорода [21]. Тетраэдрические листы имеют общую формулу  $K_2O_5$ : К – катион, обычно  $Si^{4+}$ , где каждый катион окружен четырьмя атомами кислорода в тетраэдрической геометрии. Каждый тетраэдр связан с соседними тетраэдрами тремя общими углами (базальные атомы кислорода), образуя шестиугольную сетку. Четвертые углы (тетраэдрические вершинные атомы кислорода) образуют октаэдры с формулой  $MO_6$ , которые вместе образуют октаэдрический лист. Основание тетраэдра образуется тремя атомами кислорода – базальный кислород, при этом вершину тетраэдра образует четвертый атом кислорода – апикальный кислород.

Соединение тетраэдров друг с другом, ведет к образованию непрерывной трехмерной тетраэдрической сетки (рис.1, справа), в которой все базальные кислороды расположены в одной плоскости, а апикальные в другой [20].

В центре октаэдров располагается атом алюминия, реже атомы железа или магния, окруженные шестью атомами кислорода или гидроксильной группы  $OH^-$  (рис. 2, слева). Отдельные октаэдры соединяются посредством общих ребер в октаэдрическую сетку, при этом образуя две параллельные плоскости кислородными (гидроксильными) атомами крышек октаэдров (рис. 2, справа) [20].

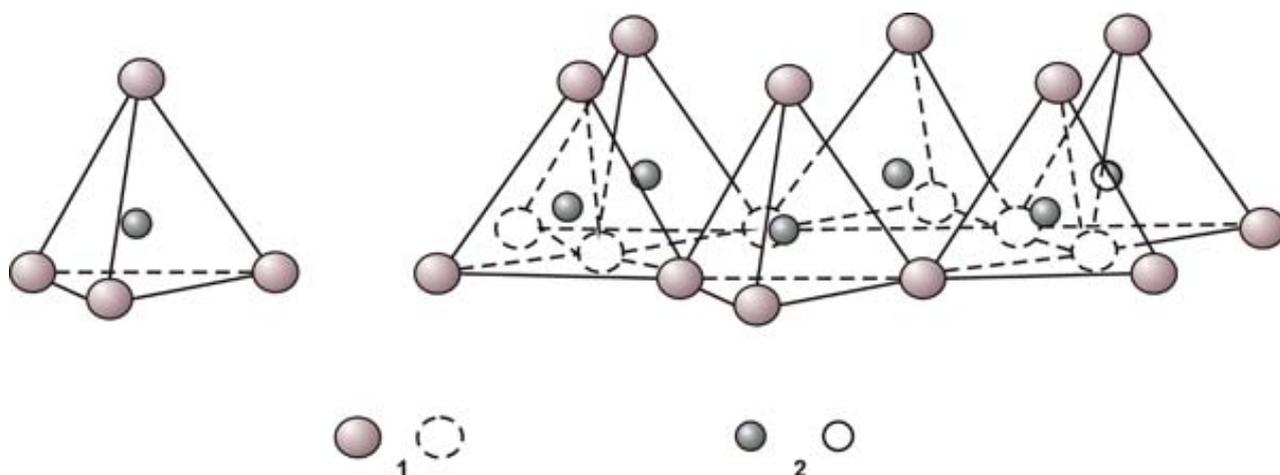


Рисунок 1. Строение кремнекислородного тетраэдра (слева) и тетраэдрической сетки (справа). 1 - атомы кислорода, 2 - атомы кремния

Тетраэдрические и октаэдрические сетки, благодаря сопоставимости размеров ячеек, совмещаются по оси  $c$ , образуя единый структурный слой.

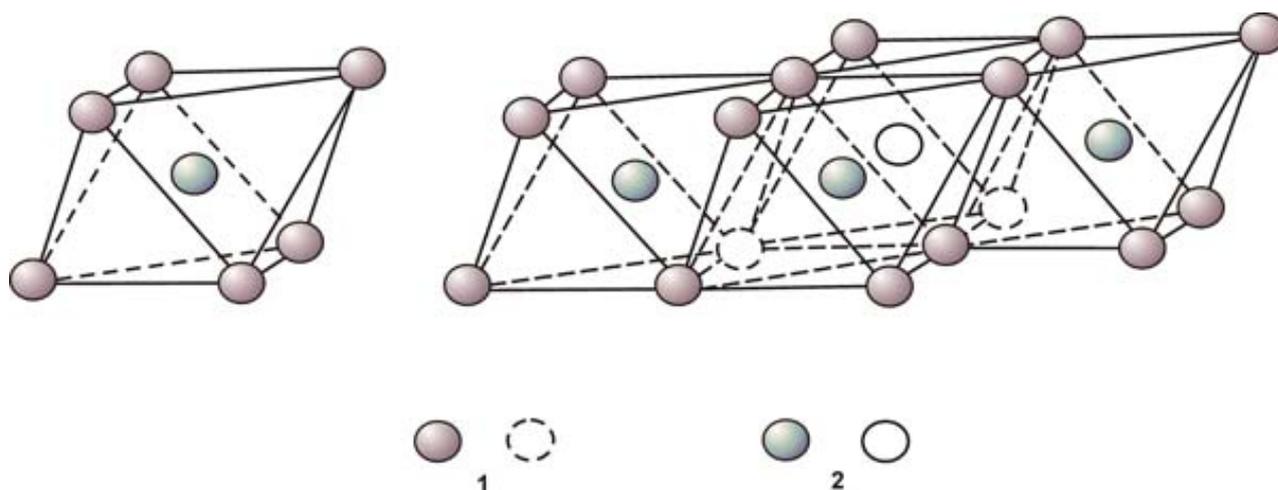


Рисунок 2. Строение октаэдра (слева) и октаэдрической сетки (справа). 1 - атомы кислорода или гидроксильной группы, 2 - атомы алюминия, магния и др.

Элементарные ячейки глинистых минералов образованы комбинациями октаэдрических и тетраэдрических пластин. В глинистых минералах 1:1 каждый слой состоит из одного тетраэдрического и одного октаэдрического листов. В глинистых минералах 2:1 каждый слой состоит из одного октаэдрического листа, зажатого между двумя тетраэдрическими листами. Расположение и состав октаэдрических и тетраэдрических листов могут различаться, чем и объясняется большая часть различий в физико-химических свойствах [43, 75]. Глинистые

минералы не имеют фиксированного стехиометрического состава, а определяются своей кристаллографией и пластовым зарядом. В зависимости от рассматриваемого глинистого минерала они имеют разные диапазоны химического состава, зависящие от типа и степени замещения, а также от идентичности межслоевых катионов.

В зависимости от типа строения структурного слоя выделяют несколько групп глинистых минералов:

- минералы группы каолинита-серпентина (элементарный структурный слой типа 1:1, основой которого является одна тетраэдрическая и одна октаэдрическая сетки);
- минералы группы смектитов (трехсеточный тип элементарных структурных слоев 2:1 – два тетраэдрических листа и один октаэдрический лист);
- минералы группы слюдистых минералов глин (также трехсеточный тип элементарных структурных слоев 2:1);
- минералы группы хлорита (четырёхэтажная структура элементарных слоев 2:1:1, состоящая из слоев типа 2:1, между которыми находятся бруситовые слои);
- минералы группы сепиолита-палыгорскита (слоисто-ленточный тип структурных слоев 2:1; переходный структурный тип от слоистых силикатов к ленточным);
- смешанослойные образования – минералы, в кристаллах которых чередуются слои разной структуры.

Помимо типа строения структурных слоев, большое количество различных групп и разновидностей глинистых минералов является следствием проявления изоморфных замещений в октаэдрических и тетраэдрических сетках [29]. Под изоморфизмом понимается замещение в кристаллических решетках минералов одних катионов другими близкими по размеру. Хотя изоморфизм приводит к изменению химического состава и свойств грунта, кристаллическая структура минерала остается неизменной [20]. Изоморфные замещения в октаэдрических и тетраэдрических позициях определяют суммарный заряд слоя в элементарной

ячейке, который затем может влиять на некоторые свойства, такие как набухание. С точки зрения того, какие атомы могут производить эти замены, катионы, такие как  $Al^{3+}$  и  $Fe^{3+}$ , могут находиться либо в тетраэдрических, либо в октаэдрических позициях, тогда как более крупные катионы, такие как  $Mg^{2+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Fe^{2+}$  и  $Mn^{2+}$ , имеют тенденцию занимать октаэдрические позиции [83].

Основные физико-химические свойства глинистых минералов связаны с наличием на их поверхности некомпенсированного электрического заряда. Заряд влияет на адсорбционную способность глин, ионный обмен, характерные электрокинетические и ряд других свойств. Электрический заряд принимает непосредственное участие в образовании микроструктуры глин, а также формирует структурные связи между глинистыми частицами [21].

Микроструктурные особенности глинистых минералов, основные физико-химические и физико-механические особенности глин обусловлены возникновением вокруг частиц двойного электрического слоя (ДЭС), образование которого происходит благодаря наличию электрического заряда частиц и зависит от знака заряда и его величины.

Согласно Королеву [13], формирование электрического заряда обусловлено следующими причинами:

- благодаря изоморфным замещениям в кристаллической решетке глин;
- протонизации/депротонизации поверхностей частиц;
- адсорбции ионов (отличных от  $H^+$  и  $OH^-$ ) из порового раствора.

Заряд, возникающий внутри структуры, обусловлен изоморфными замещениями. Его среднестатистическая величина для каждого минерала остается достаточно постоянной [20]. Так, в монтмориллоните, в результате изоморфных замещений на поверхностях структурных слоев, появляется некомпенсированный отрицательный заряд, равный 0,66 эв., а в гидрослюдах подобный заряд составляет 1,33 эв. У каолинита изоморфное замещение в тетраэдрических и октаэдрических сетках незначительно, поэтому базальные поверхности структурных слоев являются электронейтральными.

Заряд боковых сколов и структурных ступенек формируется за счет наличия на поверхности глинистых частиц особых (активных) центров в местах разрыва валентных связей Si–O–Si и OH–Al–OH. [20]. В каолиновых глинах, согласно исследованиям, проведенным [92, 93], формирование электрического заряда происходит благодаря разрыву связей Al–O–Al и Si–O–Si и изоморфным замещениям в кристаллической решетке. Энергетический заряд базальных поверхностей каолинита, Na-монтмориллонита, иллита и гиббсита, согласно [67] определяется также наличием дефектов кристаллов. Полученные авторами атомно-разрешенные изображения (001) базальных плоскостей глинистых минералов, позволили установить, что существуют области нарушенной кристалличности, связанные с вакансиями одного или нескольких атомов, островков вакансий, а также наличия атомных ступеней. Перечисленные дефекты также оказывают влияние на формирование электрического заряда поверхности минералов.

Аналогичным образом идет образование зарядов на структурных уступах, возникающих на внешних базальных поверхностях в процессе роста минерала. Концентрация поверхностных дефектов значительно превышает внутрикристаллическую. Поверхностные слои, в том числе активные энергетические центры, в наибольшей степени подвержены воздействию внешней среды, поэтому с них начинаются превращения в кристаллическом веществе, например, при термическом разложении [38].

Заряд боковых сколов непостоянный и может изменяться в значительных пределах в зависимости от pH раствора. В щелочной и нейтральной средах глинистые частицы будут характеризоваться отрицательным зарядом, в то время как в кислой среде заряд будет положительным [13].

### *1.1.2 Строение и свойства каолинитов*

Минералы группы каолинита изучены наиболее детально. Они распространены либо в виде мономинеральных пород (каолинов), либо являются

частью глинистых образований осадочного комплекса. Каолины образуются в верхней части кор выветривания гранитов, магматитов, гнейсов.

Наиболее широко распространенным минералом данной группы является каолинит. Каолинит, как и другие глинистые минералы, имеет слоистое строение, состоит из одной тетраэдрической и одной октаэдрической сетки. Вершины тетраэдров и октаэдров соединяются между собой в единый слой посредством водородных и молекулярных структурных связей (рис. 3) [20]. Водородная связь образуется между кислородными и гидроксильными атомами, находящимися на близком расстоянии. Энергия связи составляет 34–42 кДж/моль; а межплоскостное расстояние – 0,71 нм. Образование сложных тетра-октаэдрических сеток возможно благодаря сопоставимости размеров ячеек в направлениях осей *a* и *b*.

Толщина структурного слоя каолинита составляет 7,2 Å, а размеры кристаллов варьируют от 0,1 до 10 мкм.

Структурная формула каолинитов, при условии отсутствия изоморфизма, имеет вид  $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$ . Однако, исследования последних лет обнаружили незначительные изоморфные замещения в тетраэдрической и октаэдрической сетках, благодаря чему структурная формула может иметь другой вид. Исследования, проведенные [20] зафиксировали присутствие атомов титана внутри тетраэдрических сеток, а также атомов железа и магния среди октаэдрических катионов [20].

Благодаря относительно прочным водородным связям, возникающими между атомами кислорода тетраэдрической сетки и гидроксильными группами октаэдрической сетки, минералы каолинитовой группы не обладают внутрикристаллическим разбуханием, а их внутренняя поверхность кристалла не принимает участия в обменных реакциях.

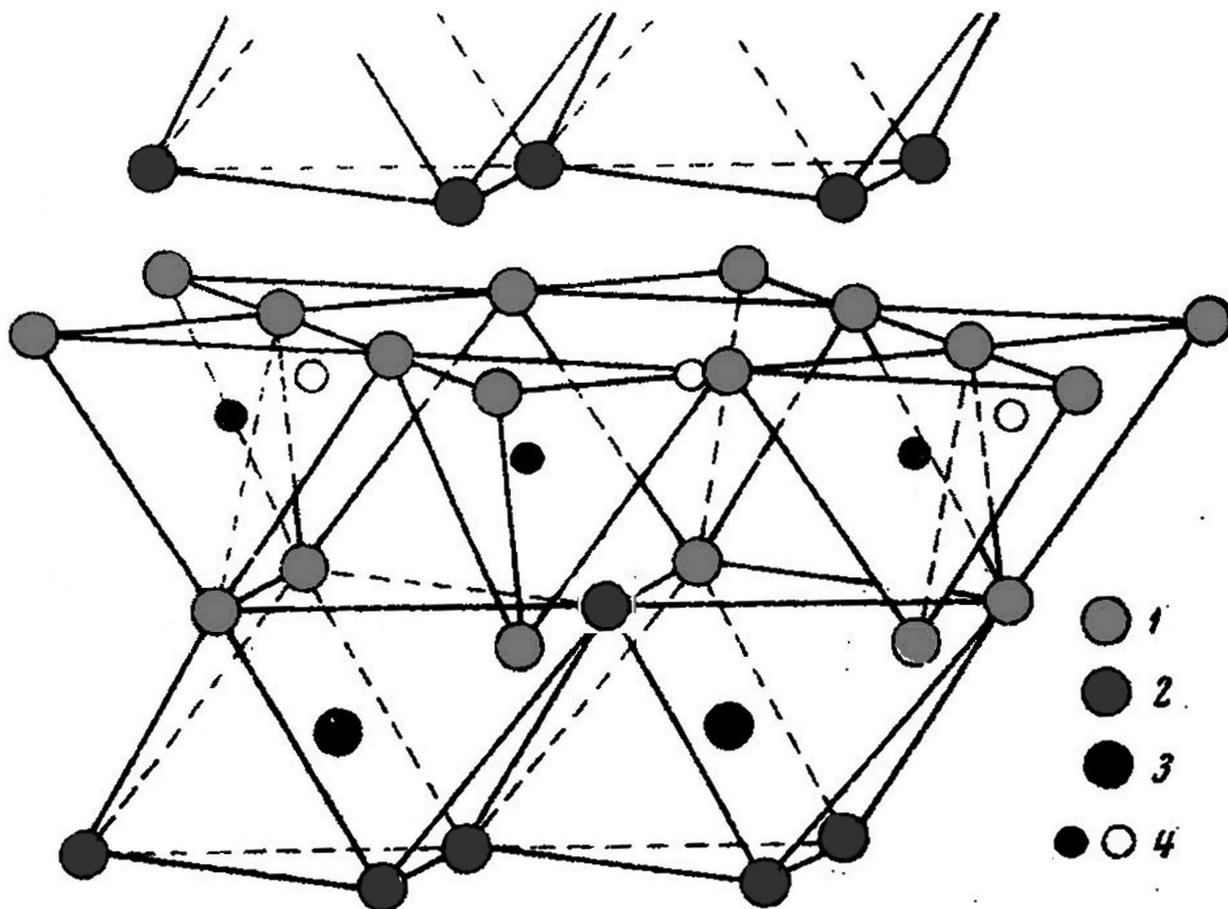


Рисунок 3 Структурный слой каолинита. 1 – кислороды тетраэдров, 2 – гидроксилы октаэдрических сеток, 3 – алюминий, 4 – кремний в ближних и дальних тетраэдрах

Поскольку изоморфное замещение в тетраэдрических и октаэдрических сетках незначительно, базальные поверхности структурных слоев являются электронейтральными. Энергией обладают лишь поверхности кристалла, в которых происходит разрыв связей  $\text{Si-O-Si}$  и  $\text{OH-Al-OH}$ . Благодаря образованию некомпенсированного заряда на боковых поверхностях, каолинит может сорбировать ионы и молекулы воды. Емкость поглощения каолинита достигает 15 мг-экв/100г.

Каолинит и каолиновые глины используется как сырье в фарфоровой промышленности, как наполнитель в бумажной индустрии, как связующее вещество в красках, лаках, строительном деле и др.

### 1.1.3 Структура и свойства монтмориллонитов

Монтмориллонит – глинистый минерал группы смектитов, которая объединяет высокодисперсные глинистые минералы, состоящих из 1 октаэдрической и 2 тетраэдрических сеток (рис. 4). Монтмориллониты образуются в результате выветривания основных магматических изверженных пород.

Толщина структурного слоя монтмориллонита составляет 9,4 Å. Внешние листы состоят из тетраэдрически координированного Si, а внутренний лист из октаэдрически координированного Al. Октаэдрические слои монтмориллонита заряжены отрицательно благодаря изоморфным замещениям  $Al^{3+}$  на  $Mg^{2+}$ , при этом изоморфные замещения в тетраэдрическом слое незначительны и проявляются в редких замещениях атомов кремния на атомы алюминия.

Суммарный отрицательный заряд поверхности проявляется в дефиците около 0,66 электронов заряда на элементарную ячейку. Он уравнивается катионами, такими как  $Na^+$  и  $Ca^{2+}$ , расположенными между слоями и окружающими их края. Согласно Трофимову, обменными катионами также являются катионы лития, калия, магния, а также молекулы воды [29]. Это и является источником катионообменной способности смектитовых глинистых минералов, в том числе и монтмориллонита. Если межслойный катион представляет собой преимущественно  $Na^+$ , его называют Na-монтмориллонитом (натриевая форма монтмориллонитов), а если он представляет собой преимущественно  $Ca^{2+}$ , его называют Ca-монтмориллонитом (кальциевая форма монтмориллонитов) [74].

Специфическая особенность смектитов заключается в их способности набухать в присутствии воды, благодаря адсорбции ее молекул, и постепенно отдавать сорбированную воду при нагревании [19, 24, 29].

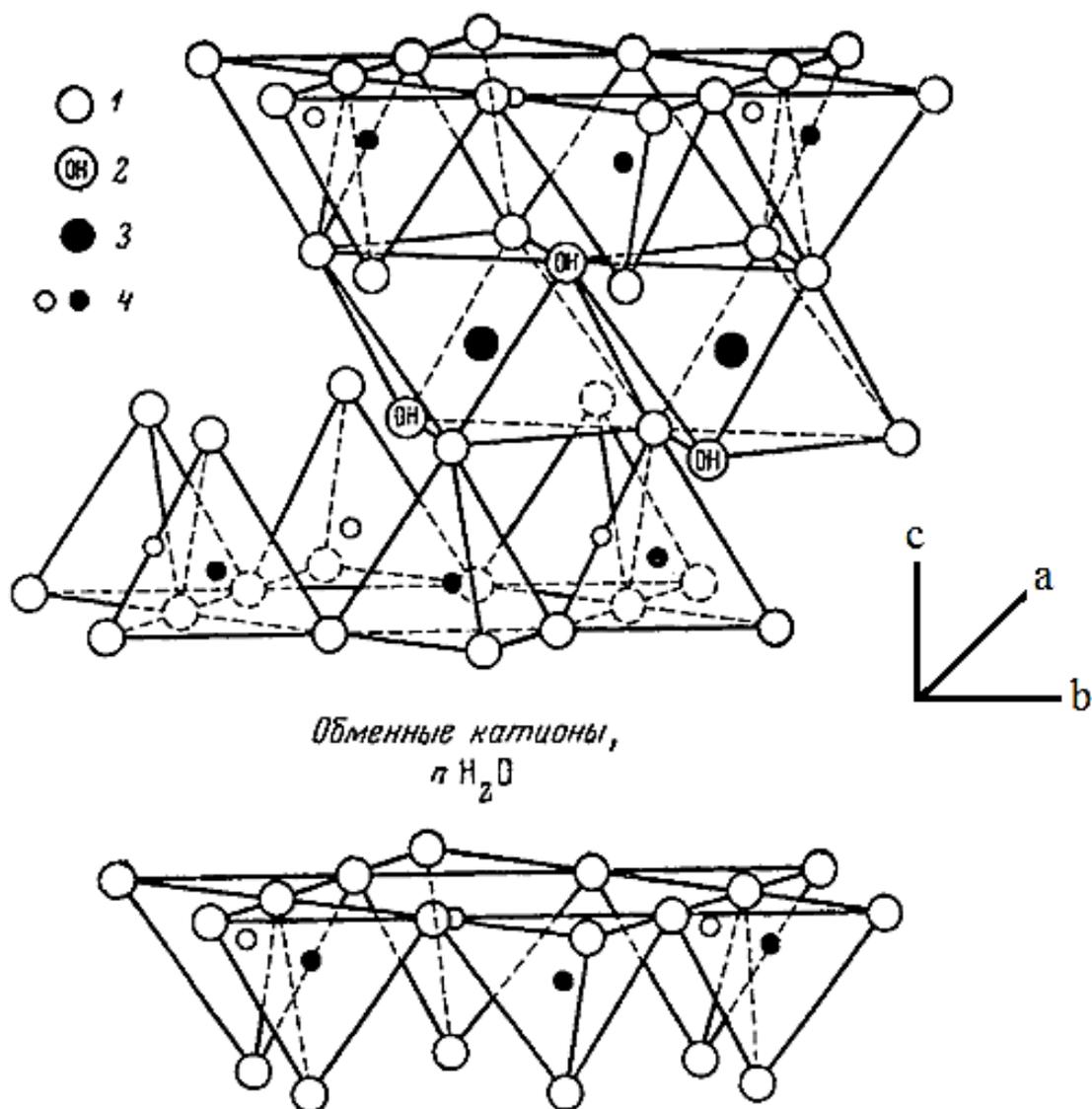


Рисунок 4. Структурный слой монтмориллонита 1 – кислород; 2 – гидроксилы; 1 – алюминий, железо, магний; 4 – кремний, иногда алюминий

Между слоями монтмориллонита образуется слабая молекулярная связь, поэтому его кристаллическая структура раздвижная. Молекулярная связь, представляющая собой Ван-дер-Ваальсовы силы притяжения, возникает между базальными поверхностями тетраэдрических сеток, с кислородом на вершинах. Энергия такой связи слабая, не превышает 8–12 кДж/моль.

Монтмориллонит характеризуется внутрикристаллическим набуханием, которое представляет собой увеличение межслоевого пространства за счет внедрения в него обменных катионов и молекул воды. Межслоевое расстояние

между пакетами по оси  $c$  может составлять от 0.96 нм и ограничивается полным разделением слоев.

Внутрикристаллическое набухание определяется обменными катионами и в большей степени характерно для Na-монтмориллонитов, и в меньшей степени для Са- монтмориллонитов [20].

Высокая дисперсность монтмориллонита, высокая площадь активной поверхности, в совокупности с спецификой кристаллического строения, формируют тем самым высокую сорбционную активность – способность удерживать на поверхности различные ионы и вещества. Так, ёмкость поглощения у монтмориллонита составляет 80-150 мг-экв/100г.

Практическое применение монтмориллонит нашел во многих отраслях промышленности: нефтяной – при очистке нефти; текстильной и химической – при удалении и снижении концентрации масел и жиров; фармацевтической и косметической – при изготовлении универсальных сорбентов; а также ряде других отраслей.

Монтмориллонит и другие минералы группы смектитов являются наиболее важным минералогическим компонентом монтмориллонитовых и бентонитовых глин, где их содержание может превышать 90%.

Бентонит незаменим при бурении скважин и переходов в качестве основного компонента буровых растворов. Такие растворы используют для удаления обломков, крошки и прочих загрязнений из забоев.

### ***1.2 Методы активации глинистых частиц***

Для улучшения технологических характеристик природных глин, активно разрабатываются методы и способы их активации: механической (дробление и воздействие давлениями), физической (воздействие температурами, ультразвуковыми и ультрафиолетовыми волнами), химической (воздействие химическими реагентами), биологической (воздействие бактериями) и др., а также комплексы перечисленных методов. Модифицирование глин приводит к изменению и перестройке кристаллической решетки, повышению дефектности

минералов, изменению размера частиц, пор и площади активной поверхности и т.д., что приводит к вариациям энергетического заряда частиц. Рассмотрим наиболее распространенные методы активации глин.

***Механическая активация.*** Механическая обработка используется для повышения реакционной способности глинистых минералов за счет изменения структуры и агрегации. Среди методов механической активации наибольшее применение нашли дробление и измельчение природных глин и воздействие на глины стрессовых давлений.

Изучению физико-химических свойств каолинита, модифицированного давлением, посвящено ограниченное количество работ. Среди советских ученых можно выделить Э.А. Гойло, А.Г. Коссовскую, В.Д. Шутова, В.В. Болдырева и В.А. Франк-Коменецкого, среди зарубежных – А. La Iglesia, К.К. Range, А. Weiss.

Так, в работе La Iglesia [68] установлено, давление свыше 4 МПа в каолиновой глине приводит к увеличению энергетического потенциала за счет существенных преобразований размера области когерентного рассеивания  $d_{001}$ .

При активации каолиновой глины давлениями до 1320 МПа, по мнению Galan и др. [49], в тетраэдрических и октаэдрических сетках формируются структурные изменения – дефекты, способствующие увеличению поверхностного заряда.

Стрессовое давление величиной 15-23 кбар, по мнению Гойло [4], формирует разупорядоченность микроструктуры каолиновой глины. К подобным выводам пришли Болдырев [2] и др, Франк-Каменецкий и др. [32, 33]. Влияние давлений не может не сказываться на микроструктуре и кристаллическом строении глинистой частицы [2]. Происходит вынос атомов из своих позиций в кристаллической решетке минералов, прокатка и сдвиг тетраэдрических и октаэдрических листов, изменение межатомных расстояний и углов и ряд других дефектов. Перечисленные изменения микроструктуры и кристаллического строения могут приводить к трансформации каолинита, например, в диккит, калиево-полевые шпаты и др. [36, 37, 47, 48, 61, 66, 80, 81].

*Химическая активация.* Химическая обработка также используется для повышения реакционной способности глинистых минералов. Этот процесс наиболее широко используется для смектитов, который вызывает дегидроксилирование (выведение из октаэдрической сетки минералов гидроксильной группы  $\text{OH}^-$ ) и растворение октаэдрического листа, а также превращает тетраэдрический лист в «трехмерный каркас из протонированного аморфного кремнезема» [62]. Это увеличивает адсорбционную способность за счет увеличения площади удельной поверхности, делая структуру более неупорядоченной, а также увеличивает отношение кремния и алюминия в глине за счет растворения октаэдрического листа [63]. Более высокая доля замещений в октаэдрическом слое связана с более обширным растворением и аморфизацией. Степень этого процесса зависит от химического состава октаэдрического листа; концентрации модифицирующего раствора и продолжительности времени его воздействия. Растворение октаэдрического листа происходит через ребра слоев, хотя для некоторых монтмориллонитов растворение может происходить и через межслоевые грани [88]. Хотя между двумя процессами нет прямой конкуренции, следует отметить, что эта степень аморфизации выше, чем достижимая при термической обработке.

Наиболее распространенными методами химической активации являются кислотная и щелочная обработка. Нарастающей тенденцией является последовательное сочетание различных процессов, таких как кислотная обработка с последующим прокаливанием или прокаливанию с последующей механической обработкой.

Кислотная активация – это химическая обработка, традиционно используемая для глин, обычно бентонитов, в соляной или серной кислоте, и других химических растворах, для получения частично растворенных материалов с улучшенными поверхностными свойствами, подходящими для новых применений или демонстрирующих новые интересные свойства: повышенную площадь удельной поверхности, пористость и поверхностную активность.

Salem и др. (2015) [82] подробно исследовали адсорбционные свойства модифицированной кислотой природной глины. Было оценено влияние нескольких факторов, таких как тип кислоты, концентрация и время воздействия кислоты на глины, на пористую структуру адсорбента. В присутствии серной кислоты наблюдалось уменьшение примерно на 0,27 нм расстояния между слоями монтмориллонита из-за протонирования слоев. Получены обнадеживающие результаты по снижению содержания адсорбента при регенерации отработанного смазочного масла. Для регенерации отработанного моторного масла порошком активного Са-бентонита были приготовлены пористые адсорбенты путем подкисления растворами азотной и серной кислот. Оптимальными свойствами для адсорбции метиленового голубого глинами, активированными в присутствии азотной и серной кислот, являются площади удельной поверхности 109 и 89 м<sup>2</sup>/г соответственно. Изменение значений площади удельной поверхности (полученных из изотерм адсорбции N<sub>2</sub>), при обработке кислотой связано с образованием новых нанопор размером 10–12 нм [82].

Комплексный подход к исследованию кислотной активации глин прослеживается в работах Кооли и соавторов. Kooli and Jones (1997) [64] активировали кислотой природный сапонит при комнатной температуре, а также при температуре 90°C с различными соотношениями кислота/глина. Полученные продукты анализировали с помощью рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии и термогравиметрии. Результаты показали, что выщелачивание Mg из октаэдрических слоев усиливалось при увеличении соотношения кислоты и глины и повышении температуры, при которой осуществлялся процесс. Текстуальные свойства сильно коррелировали с присутствием фазы некристаллического кремнезема, образовавшейся в процессе кислотной активации. Кооли и др. (2005) [65] сообщили об интеркаляционных свойствах активированных кислотой монтмориллонитов: кислотная активация вызвала уменьшение числа центров катионного обмена и улучшила расслоение силикатных листов при более высоких значениях pH. Базальное расстояние увеличилось с 1,54 до 3,80 нм в зависимости от концентрации кислоты.

В работе М. Најјажі [53] исследовали адсорбцию метиленового голубого (МГ) и ионов цинка на природном и активированном кислотой бентоните. Активация производилась раствором соляной кислоты концентрацией 6,7 моль-экв/л. при температуре 25°C. Адсорбционная способность ионов МГ и Zn природным бентонитом составляла около 2,2 и 1,1 ммоль/г, а наиболее подходящими изотермными моделями были модели Гаркинса-Юры и Ленгмюра. Кислотная активация бентонита снижала максимальное поглощение ионов МГ и Zn на 30 и 95%, а наиболее подходящими моделями изотерм были модели Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича для ионов МГ и Zn соответственно. Снижение адсорбции было связано с частичным разрушением частиц монтмориллонита и образованием аморфного кремнезема.

**Физическая активация.** Среди ряда физических обработок, повышающих энергетическую активность глин, термическая обработка является наиболее распространенным способом повышения реакционной способности глинистых минералов. Термическая обработка заключается в нагревании глинистого минерала до определенной температуры, с целью уменьшения координационного числа атомов  $Al^{3+}$  в октаэдрическом листе, что делает минералы более активными [60, 73]. Точный характер структурных изменений зависит от множества факторов, в том числе: скорости нагревания, температуры и времени воздействия, окислительной или восстановительной обстановке и скорости охлаждения. Преобразование также зависит от размера частиц грунта, минерального состава глины, степени упорядоченности, а также количество и тип акцессорных минералов [55, 56].

Наиболее частым глинистым минералом, используемым для термической активации, является каолинит. Полное дегидроксилирование каолинита, по данным [42] происходит в интервале температур 650–700°C. В результате потери  $OH^-$  происходит ряд изменений: координационное число атомов Al в октаэдрическом листе снижается с 6-кратной до 5-, 4-, а иногда и 3-кратной координации [73]; происходит отслоение слоев, изменение первоначального

размера, формы и контура структурных пакетов, вызванное миграцией Al в свободные места в результате потери гидроксильных групп OH<sup>-</sup>; по данным [54] удельная площадь поверхности каолиновых глин при обжиге уменьшается в 1,2-1,5 раза. Исследования, проведенные Padilla-Ortega, E. и др [76], показали уменьшение площади удельной поверхности бентонита и сепиолита при термической обработке. Так, S<sub>уд</sub> природного бентонита уменьшилась с 41,7 до 1,62 м<sup>2</sup>/г при активации температурой 900°C, а площадь удельной поверхности сепиолита уменьшилась с 194,0 до 36,80 м<sup>2</sup>/г при той же температуре. Увеличение площади удельной поверхности было выявлено для вермикуллита – с 15,20 до 91,20 м<sup>2</sup>/г. При этом, для всех минералов выявлено увеличение среднего диаметра пор в 1,5 – 4 раза. Воздействие температур в 400–600 °С, по мнению Кара-Сал и др. [9], приводит к образованию на поверхности глинистых минералов высокоэнергетических центров, увеличивающих их сорбционную способность.

Для монтмориллонита общие принципы дегидроксилирования такие же, как и для каолинита – потеря гидроксильной группы OH<sup>-</sup> приводит к уменьшению координации Al<sup>3+</sup> с 6 до 5 и 4 [44, 60].

Помимо термической обработки, часто используют методы воздействия на глины ультразвуковых и ультрафиолетовых волн. При воздействии на глины ультрафиолетовых волн происходит вынос из октаэдрической сетки ионов алюминия, за счет ослабления структурных связей в кристаллической решетке минералов, тем самым сорбционная способность глин повышается в 1,3 раза. [23]. Подобный эффект также наблюдается при ультразвуковой активации, однако при такой обработке дополнительная энергия образуется за счет разрушения и диспергации частиц [14, 18].

**Комплексная активация.** Нарастающей тенденцией модифицирования глин является последовательное сочетание различных методик, например, кислотная обработка с последующим прокаливанием или прокаливании с последующей механической обработкой. В работе Alexander J.A. и др. [39] показано, что у обработанного прокаливанием и соляной кислотой бентонита,

площадь удельной поверхности снижается с 23,5 до 17,1 м<sup>2</sup>/г, однако при этом адсорбция метилен-голубого увеличивается с 45,8 мг/г до 59,4 мг/г. Авторы делают выводы об увеличении энергетического потенциала поверхности бентонита при его активации высокими температурами и дальнейшей обработке кислотой. Для галлуазита активация непрокаленного галлуазита раствором NaOH привела к некоторым структурным изменениям, однако адсорбционная способность продукта изменилась незначительно [90], хотя это, вероятно, было связано с коротким временем синтеза – 1 час при температуре всего 50 °С. Исследования, проведенные Kaze и др. [59] показали, что воздействия на галлуазит высоких температур от 550 до 800°С с последующей активацией раствором NaOH приводит к образованию энергетически активного геополимера, с увеличенным соотношением Na/Al. Геополимер показал наилучшие результаты, включая высокую прочность на сжатие до 27,5 МПа и максимальную плотность 1790 кг/м<sup>3</sup>, при минимальных значениях водопоглощения (7,53%) и пористости (27%), вероятно, за счет большей степени растворения глинозема и кремнезема в процессе геополимеризации, образующих протяженную алюмосиликатную сетку и заполняющих все пустоты матрицы. По мнению авторов, полученный геополимер подходит для строительных материалов, а также может заменить портландцемент в некоторых практических применениях.

### ***1.3 Адгезия глин и методы оценки сил адгезии***

Рассмотренные ранее особенности строения глинистых частиц формируют их основные физико-химические свойства, к которым относятся процессы коагуляции и диспергации частиц, ионный обмен и сорбционные свойства, а также адгезионные свойств глин.

Под адгезией (от лат. *adhaesio* – прилипание, сцепление) понимается межмолекулярное взаимодействие, прилипание разнородных, находящихся в контакте тел друг к другу, за счет электростатических сил. Адгезия может охарактеризоваться работой, которую необходимо приложить, для отрыва одной поверхности от другой [9, 34]. Поверхности тел, образующегося молекулярного

контакта, называют субстратами, а вещества, обеспечивающие соединение – адгезивами.

Величина адгезии определяется свойствами поверхностей и природой тел, вступающих в контакт, а также площадью их взаимодействия. При наличии электрического заряда на одной или обеих поверхностях, между контактирующими телами формируется донорно-акцепторная связь, увеличивая межмолекулярное притяжение и силы взаимодействия. Подобный эффект может возникать при образовании между адгезивом и субстратом прочной химической связи. Адгезия может увеличиваться вплоть до момента, когда граница раздела фаз становится размытой, и атомы и молекулы контактирующих тел начинают взаимно проникать друг в друга. В этом случае, возникает химическая связь в пределах одной фазы. Подобное явление получило название когезия.

Минимальные значения адгезия принимает при контакте твердых, шероховатых тел, так как площадь контакта здесь обусловлена отдельными выступами шероховатой поверхности. При контакте твердого тела с жидкостью, адгезия, напротив, способна достичь высокого значения, благодаря взаимодействию по всей соприкасающейся площади.

Адгезия в грунтах, как и адсорбция, осуществляется за счет уменьшения свободной поверхностной энергии системы. Причинами адгезии частиц грунта могут быть те же силы, которые ответственны за структурообразование грунтов, т.е. силы молекулярного притяжения, кулоновские силы, капиллярная сила, а также в ряде случаев – химическая связь [9, 15].

Количественные измерения адгезии весьма затруднительны, хотя и очень важны для определения свойств материалов. Стоит отметить, что оценка адгезионных сил взаимодействия проводится, в основном, для промышленных материалов и покрытий. Для контроля прочности взаимодействия подложек и покрытий разработаны различные методы оценки адгезии. В промышленных отраслях используют методы нанесения сетки царапин, крацевания, изгиба, растяжения и т.д. [5]. Основной недостаток данных методов заключается в невозможности количественного определения адгезионного взаимодействия. Для

определения количественных показателей адгезии применяют методы прямого отрыва пленки от подложки [85], либо их сдвига [84]. Однако данные методы применяются лишь для тонких покрытий.

Адгезию толстых покрытий исследуют методом штифтов [7, 15, 85]. На конусообразный штифт и матрицу наносят исследуемое покрытие. Штифт помещается в отверстие матрицы, и прикладывают нагрузку. Под действием приложенной нагрузки, происходит отрыв пленки от поверхности штифта. Силу адгезионного взаимодействия оценивают по формуле:  $\sigma = F/\pi r^2$ , где  $F$  – сила отрыва, а  $r$  – радиус торца штифта.

Распространенным методом оценки адгезии покрытий является склерометрия, или метод царапания [15, 34, 51]. Система состоит из царапающего устройства, напоминающего коромысло с заострением (индентор). Прочность сцепления определяется при сцарапывании пленки и определяется нагрузкой, подаваемой на острие для начала процесса.

Особое место среди методик определения сил адгезии занимает атомно-силовая микроскопия (АСМ) – подвид зондовой микроскопии, который позволяет оценить межмолекулярные силы взаимодействия поверхности исследуемого образца и острого кремниевого наконечника (зонда). Атомно-силовая микроскопия широко используется в материаловедении и химических исследованиях с момента ее изобретения в 1980-х годах. Это относительно новый инструмент для геолого-геофизических исследований, который очень эффективен для определения характеристик поверхности в микро- и наномасштабах с разрешением вплоть до атомарного масштаба. Одним из основных преимуществ этого метода микроскопии является то, что он может выполнять непрерывные неразрушающие измерения на поверхности образца. Поверхностные исследования дают важную структурную информацию о геологических материалах, особенно в минералогических науках о Земле. АСМ-изображение позволяет отображать и записывать информацию о поверхности и улучшает понимание морфологии и механических свойств геологических материалов и особенно полезно для материалов, которые демонстрируют сильную

неоднородность. В отличие от некоторых методов электронной микроскопии, которые требуют условий вакуума в камере для образцов, АСМ может наблюдать образцы в воздухе, вакууме и жидкости с пространственным разрешением до 0,1 нм и вертикальным разрешением вплоть до 0,01 нм и, следовательно, имеет доступ к атомарному масштабу

Атомно-силовая микроскопия основана на измерении сил межатомных связей исследуемого вещества и зонда АСМ [17]. Зонд, представляющий собой острую иглу, с радиусом наконечника в несколько нанометров, расположен на упругой консоли (кантилевер). По мере приближения исследуемой поверхности, зонд начинает чувствовать энергетику поверхности, возникают силы притяжения, которые заставляют кантилевер изгибаться. При достижении достаточного значения силы взаимодействия, зонд делает резкий скачок к поверхности и прилипает к ней под действием молекулярных сил. Дальнейшее приближение исследуемой поверхности к зонду, заставляет упругую консоль прогибаться в противоположном направлении. Таким образом достигается максимально возможное взаимодействие зонда с поверхностью образца. При отводе поверхности от зонда, необходимо приложить силу, которая будет превышать энергию взаимодействия. Данная сила соответствует силе адгезии и определяется по закону Гука [16].

## ГЛАВА 2. Закономерности изменения сил адгезии глин, обработанных давлением

### 2.1 Методика оценки сил адгезии атомно-силовым микроскопом (АСМ)

#### 2.1.1 Физические свойства исследуемых грунтов

Объектом исследования являются четвертичная бентонитовая глина Курганского месторождения, четвертичная каолиновая глина Нижне-Увельского месторождения Челябинской области и аргиллитоподобная монтмориллонитовая глина шешминского горизонта татарского отдела пермской системы Лобановского месторождения.

Предметом исследования является энергетический заряд поверхности глинистых частиц, оцененный посредством измерения силы адгезии.

На начальном этапе исследований были изучены минеральный, химический и гранулометрический составы исходных глинистых грунтов.

Минеральный состав глин определялся рентгеноструктурным анализом, в соответствии с методикой МП-04/РФ-2015 "Рентгенографический полуколичественный фазовый анализ глинистых горных пород", применяемым в Секторе наноминералогии ПГНИУ, под руководством профессора Б.М. Осовецкого. Рентгеноструктурный анализ выполнялся с применением рентгеновского порошкового дифрактометра D2 Phaser (фирма «Bruker», ФРГ) с Ni-фильтром и медным излучением  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1,54060 \text{ \AA}$ ), и линейным детектором (LYNXEYE). Условия съемки: расходящаяся щель 0,2 мм, вторичная и первичная щели Соллера составляли  $2,5^\circ$ ; значения углового диапазона во время съемки варьировались от  $3,5$  до  $60^\circ 2\theta$ ; скорость набора импульсов в каждой точке 1,0 с; шаг –  $0,02^\circ$ .

Обработка кривых и качественный анализ выполнялись с помощью программы Diffraс.Eva. Для поиска минеральных фаз использовалась база данных порошковой дифрактометрии – PDF-2 (выпуск 2010 года).

По результатам рентгеноструктурного анализа в каолиновой глине наблюдается преобладание каолинита – 76,7%, а также монтмориллонита – 15,6%

(таблица 1). В монтмориллонитовой и бентонитовой глинах наблюдается преобладание монтмориллонита (75,0% и 88,0% соответственно). Содержание кварца в глинах изменяется от 7,6% в каолине, до 11,4% в бентоните. Среди аксессуарных минералов выделены иллит, калиево-полевые шпаты, плагиоклазы и кальцит. Исследование изменения минерального состава глин при воздействии давлений представлено в работе [35].

Таблица 1 – Минеральный состав глин

№ п/п	Минерал	Содержание минерала (%) в грунтах		
		Челябинская каолиновая глина	Курганская бентонитовая глина	Лобановская аргиллитоподобная монтмориллонитовая глина
3	Каолинит	76,7	0,9	3,6
2	Монтмориллонит	15,6	88,0	75,0
1	Кварц	7,6	8,1	11,4
8	Иллит	-	0,9	-
5	Альбит	-	-	6,7
7	Плагиоклазы	-	1,2	-
4	КПШ	0,1	0,3	-
6	Кальцит	-	0,6	3,3
	Сумма	100	100	100

Анализ гранулометрического состава глин проводился с помощью лазерного дифракционного анализатора «Analysette 22 MicroTec plus» с блоком диспергирования в жидкости – Wet Dispersion Unit. По результатам гранулометрических исследований, в представленных образцах монтмориллонитового состава выявлено высокое содержание частиц, размером 5-50 мкм (пылеватая фракция). В каолиновой глине, напротив, преобладает глинистая фракция (таблица 2). Подробные результаты исследования гранулометрического состава бентонитовых глин представлены в работе [1].

Таблица 2 – Гранулометрический состав глин

Глина	Размер фракций (мкм) и их содержание, мас., %						
	5-50	2-5	1-2	0,5-1	0,2-0,5	0,1-0,2	<0,1
Каолиновая	6,42	41,22	30,10	14,8	5,54	1,22	0,70
Бентонитовая	51,99	27,98	13,19	5,55	1,08	0,11	0,10
Монтмориллонитовая	37,11	32,95	17,73	8,30	2,66	0,77	0,48

Изучение валового химического состава исследуемых глин производилось в секторе наноминералогии ПГНИУ рентгенофлуоресцентным анализом с использованием волнодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра S8 Tiger фирмы «BRUKER» (ФРГ). На первом этапе исследования, с помощью высокотемпературной электропечи ПЛ 10/12,5 (НакалПром, Россия), определялись потери при прокаливании (ППП). Далее определялось количественное содержание элементов в оксидной форме. Результаты валового химического состава исследуемых глин приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Валовый химический состав глин

Глина	Содержание, %										
	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O	TiO	Ca	Mg	Mn	K <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O	ППП
Бентонитовая	59,1	7,45	18,5	0,99	2,10	1,15	0,04	0,6	0,33	0,00	9,64
Каолиновая	59,4	2,42	25,45	1,73	0,31	0,31	0,01	0,4	0,29	0,02	9,49
Монтмориллонитовая	51,0	9,37	12,06	0,85	4,72	3,8	0,2	1,6	1,06	0,13	15,1

### 2.1.2 Подготовка образцов

На первом этапе подготовки образцов производилось обогащение глины путем ее отмучивания в воде. Сущность метода заключается в разделении крупных и тяжелых частиц, имеющих высокую скорость оседания, от мелких глинистых частиц, характеризующихся малым размером и более низкой скоростью оседания, и декантации (слива) жидкости с не осевшими частицами (рис. 5). Отмучивание производилось для получения частиц исключительно глинистой фракции. Полученный взмученный раствор отстаивался 3 суток, до получения осадка, который высушивался при комнатной температуре и

растирался песком с резиновым наконечником до получения своеобразного порошка.

На втором этапе подготовки образцов, полученный глинистый порошок уплотняли под определенным давлением. В рабочую зону (рис. 6 поз.3) устройства, представляющую собой конусообразный штифт, с диаметром 1 см, и неподвижную матрицу, выполненных из твердосплавного металла, помещали навеску отмученного грунта массой 0,2 г. Площадь сжатия определялась площадью штифта и матрицы и составляла 0,785 см<sup>2</sup>. Давление на штифт подавалось через центровочный шарик (рис. 6 поз.5), с помощью прессы марки ПЛГ-20.

Для каждой отдельной навески глинистого грунта использовалось определенное значение давления сжатия – от 10 до 800 МПа; шаг составлял от 10 МПа (при низких значениях давлений) до 50 МПа (при давлениях свыше 150 МПа). Уплотнение грунта под нагрузкой осуществлялось в течение 1 минуты, после чего штифт поворачивали относительно матрицы на 90°, не уменьшая уплотняющее давление. Поворот штифта использовался для усиления эффекта воздействия сжимающих обжимов на грунт.

Таким образом, полученные после активации давлением образцы глины имели формы тонких «таблеток», и характеризовались массой приблизительно 0,2 г, площадью около 0,785 см<sup>2</sup> и диаметром около 1 см (рис. 6).

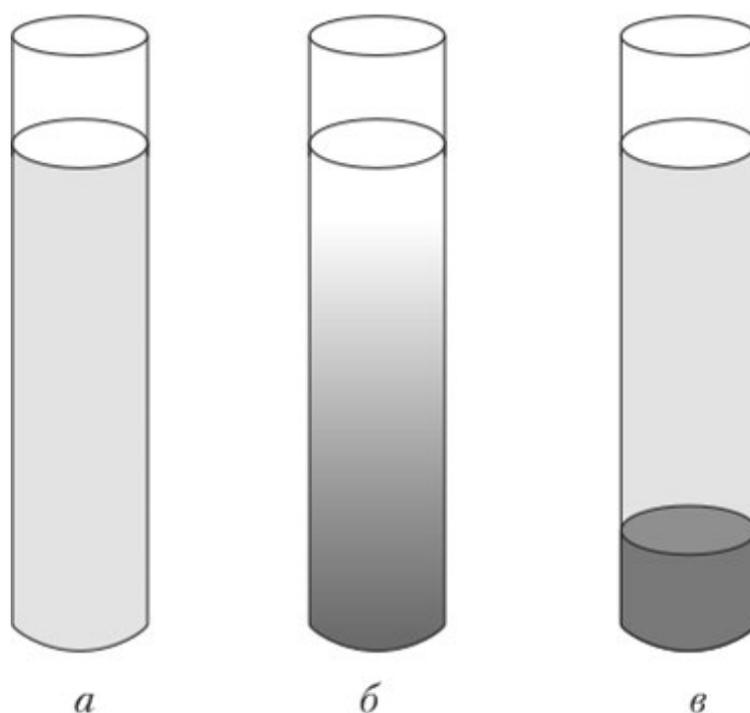


Рисунок 5 Методика отмучивания: а) взмученный глинистый коллоидный раствор; б) постепенное оседание крупных и тяжелых частиц в течение 12 мин; в) декантация жидкости с глинистыми, не осевшими частицами

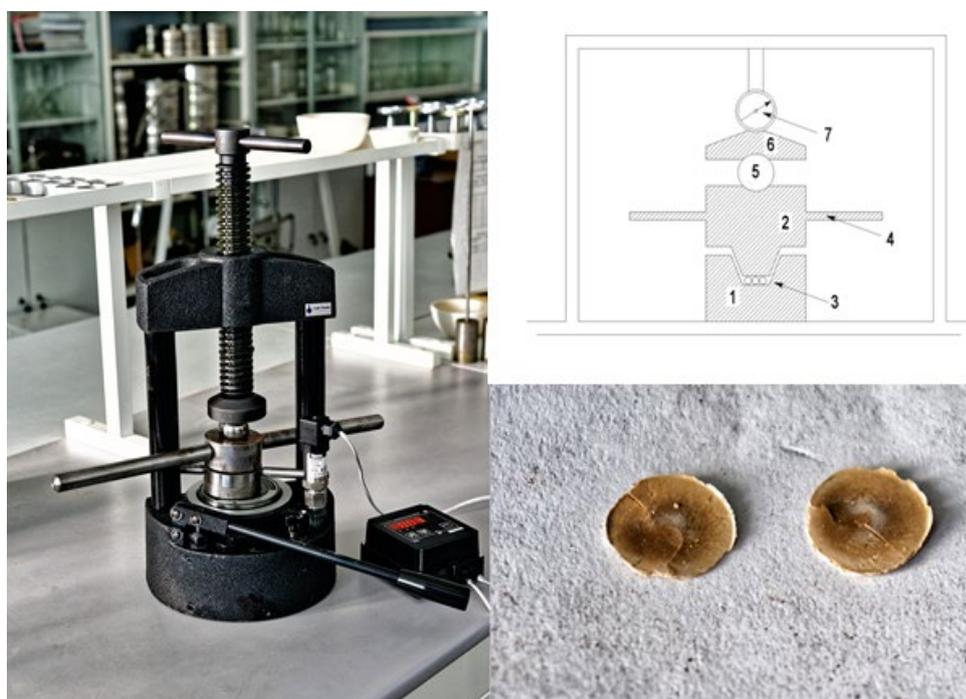


Рисунок 6 Уплотняющее устройство (слева) со схемой прибора и полученные образцы каолиновой глины, активированных давлением в 300 МПа: 1 - неподвижная матрица с зоной сжатия грунта (3); 2 - подвижный штифт; 4 - ручки для поворота штифта; 5 - центровочный шарик; 6 - пресс; 7 - фиксатор давления активации

### *2.1.3 Измерения шероховатости и сил адгезии на поверхности частиц*

Изучение силы адгезии уплотненных под определенной нагрузкой образцов глины проводилось с помощью атомно-силового микроскопа NT-MDT NTEGRA Prima (Россия). Микроскоп также использовался для получения топографии образцов, с последующей оценкой шероховатости, и для оценки физических свойств поверхности (локальной плотности, пористости, жесткости образца, наличия или отсутствия избыточного заряда поверхности, толщины и свойств пленки связанной воды), которые оценивались посредством анализа фазового контраста поверхности.

Для количественного анализа полученных результатов использовалось специализированное программное обеспечение Nova 1.1.1 Revision 14785 NT-MDT Tech.

Сканирование образцов активированных давлением глин производилось в полуконтактном режиме работы АСМ с поддержанием постоянной силы взаимодействия зонда с поверхностью образцов. В данном режиме зонд АСМ находится в несколько десятых нанометров от поверхности образца. Сила отталкивания, возникающая между наконечником иглы и поверхностью, не позволяет зонду коснуться поверхности. Таким образом, сканируемый образец находится в мягком физическом контакте с зондом АСМ, что вынуждает зонд повторять топографию поверхности при сканировании. С помощью системы обратной связи в режиме реального времени строились профили микрорельефа образцов, объединение которых позволяет построить 2D и 3D модели поверхности образца. Для сканирования топографии образца использовались зонды GOLDEN Silicon Probes NSG10, производства NT-MDT. Характеристики используемых зондов представлены в таблице 4.

В результате сканирования, в режиме реального времени, получались изображения топографии поверхности образца в поле зрения 10x10 мкм и 2x2 мкм (рис. 7). Каждое сканируемое изображение содержит 65 536 точек измерения абсолютных отметок. Минимальное значение высоты принималось за 0 нм.

Таблица 4– Физические свойства зондов

Серия кантилевера	Радиус наконечника, нм	Резонансная частота, кГц			Жесткость, Н/м			Использование
		min	typical	max	min	typical	max	
NSG10	25	140	240	390	3,1	11,8	37,6	топография, фазовый контраст
CSG10	25	8	22	39	0,01	0,11	0,5	сила адгезии

В результате сканирования, в режиме реального времени, получались изображения топографии поверхности образца в поле зрения 10x10 мкм и 2x2 мкм (рис. 7). Каждое сканируемое изображение содержит 65 536 точек измерения абсолютных отметок. Минимальное значение высоты принималось за 0 нм.

На протяжении всего комплекса исследований, при изучении топографии образцов использовались одинаковые зонды серии NSG10, имеющие одинаковые заводские характеристики (табл. 4). Исследования проводились при прочих равных условиях, когда скорость сканирования образцов (0,25 Гц) и скорости отвода и подвода зонда (0,35 мм/сек) оставались постоянными. Таким образом, изменения топографии и силы адгезии исследуемых образцов связаны с изменением их структурных особенностей и величины приложенного на образцы давления.

На заключительном этапе изучения топографии образца рассчитывалась его шероховатость по формуле [57]:

$$Rc = \sum_{j=1}^N |rj| \quad (1)$$

где:  $\sum_{j=1}^N |rj|$  – сумма измерений неровностей поверхности образца;

N – количество точек измерений, равное 65 536 шт.

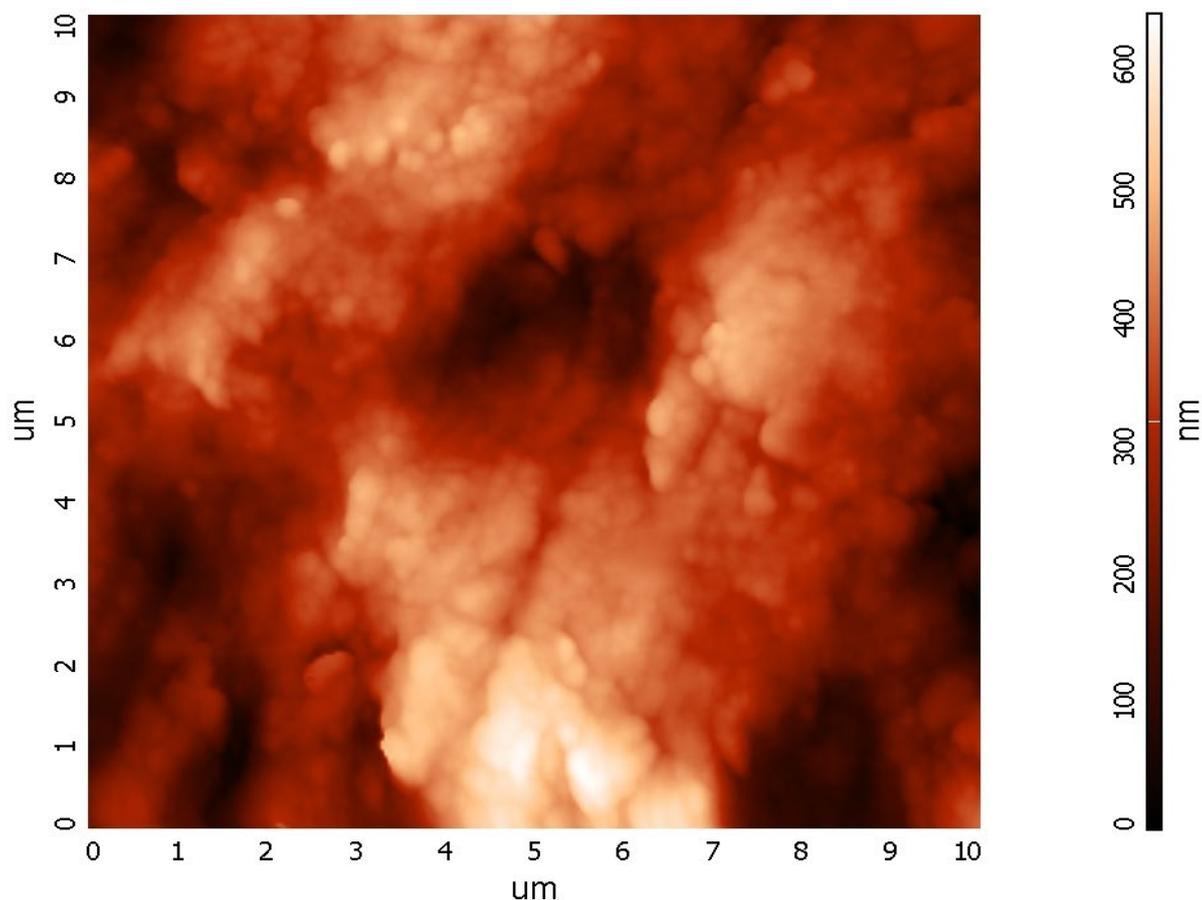


Рисунок 7. Топография монтмориллонита, уплотненного под давлением 100 МПа, в 2D виде (размер области сканирования 10x10 мкм)

После изучения шероховатости образца исследовался энергетический потенциал поверхности, посредством определения силы адгезии между наконечником кремниевого зонда атомно-силового микроскопа и поверхностью образцов. Силы адгезии изучались непосредственно на поверхности глинистых частиц ( $F_n$ ), а также между зондом и пространством между частицами ( $F_m$ ).

Метод силовой спектроскопии заключается в непосредственном взаимодействии зонда с поверхностью образца, в контактном режиме АСМ, и построением графиков зависимости сила-расстояние (forces-distance curves) между зондом и поверхностью (рис. 8).

При попадании зонда в область действия сил притяжения, происходит изгиб консоли зонда в направлении к поверхности (рис. 8а). При дальнейшем приближении к поверхности, увеличивающиеся силы притяжения, вынуждают зонд совершить «скачок» к изучаемой поверхности. Данный скачок проявляется

на графике сила-расстояние в виде характерного «носика» (рис. 8). Дальнейшее приближение исследуемой поверхности к зонду, заставляет упругую консоль прогибаться в противоположном направлении (рис. 8б). Таким образом достигается максимально возможное взаимодействие зонда с поверхностью образца. Энергия поверхности вызывает прилипание и удерживание зонда, соответственно, чтобы оторвать зонд от поверхности, нужно приложить силу, превышающую удерживающую. Из кривой сила-расстояние при отводе зонда (красная кривая) величина силы отрыва  $F$  рассчитывается по следующей формуле [10]:

$$F = \Delta Height \times k$$

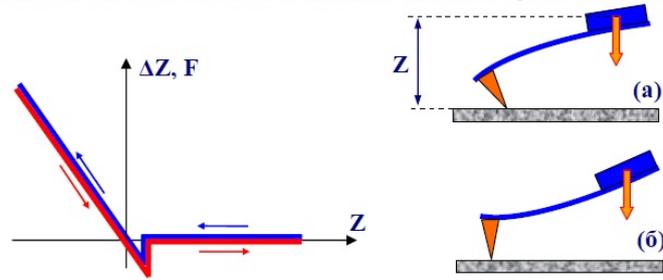
2)

где:  $\Delta Height$  – максимальное отклонение кантилевера при отводе [11, 44]

$k$  – жесткость кантилевера, принимаемая в расчетах  $k = 0,01 \text{ Н/м}$ ;

Таким образом, сила, требуемая для отрыва наконечника зонда от поверхности, соответствует силе адгезии. Отрыв зонда от поверхности с последующим вычислением силы адгезии проводилось минимум в 8 точках на поверхности частицы и в пространстве между частицами. Минимальное и максимальное значение силы адгезии для каждой величины уплотнения удалялось из выборки с целью увеличения надежности полученных результатов.

Схема подвода-отвода зонда АСМ к поверхности образца



Кривая отвода зонда от поверхности образца



Рисунок 8 Схема подвода-отвода зонда АСМ к поверхности образца с характерными изгибами консоли зонда (а, б), с кривой зависимости силы взаимодействия зонда с поверхностью образца от расстояния между ними при отводе зонда от поверхности (forces-distance curves)

## 2.2 Закономерности изменения сил адгезии глин, обработанных давлением

### 2.2.1 Общие закономерности изменения сил адгезии от давления

Результаты экспериментальных исследований представлены на рисунках 9-11 в виде диаграмм рассеяния между показателями силы адгезии и величины давления, воздействующего на исследуемый образец грунта. Силы адгезии определены между наконечником кремниевого зонда АСМ и поверхностью глинистых частиц ( $F_p$ ) и наконечником зонда и пространством между глинистыми частицами ( $F_m$ ).

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. 9). Силы адгезии на поверхности частиц повысились с 0,26 до 0,76 нН, то есть практически в 3 раза. Пространство между частиц характеризовалась 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.

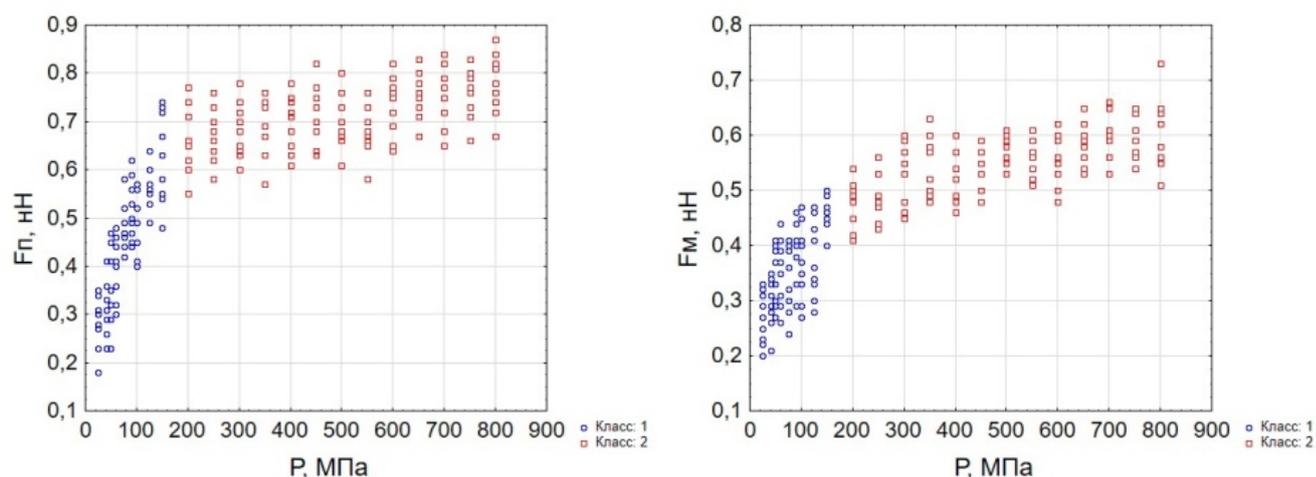


Рисунок 9 Диаграмма рассеяния между показателями сил адгезии на поверхности частиц ( $F_p$ , слева) и в пространстве между ними ( $F_m$ , справа) от давления ( $P$ ) в каолиновой глине

Кроме того, визуально, полученная выборка подразделяется на две отдельные совокупности (класса): первый класс соответствует интервалу давлений  $P \leq 150$  МПа, при которых происходит резкое увеличение сил адгезионного взаимодействия с ростом давления; второй класс соответствует диапазону давлений от 150 до 800 МПа, при которых возрастание силы адгезии затухает и поле корреляции начинает выполаживаться. Для удобства на диаграммах рассеяния данные интервалы давлений разделены цветом. Статистическое обоснование правильности разделения выборки на классы представлено в п. 2.2.2.

В монтмориллонитовой глине изменение силы адгезии с ростом давления происходит иначе (рис. 10). 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 адгезионного взаимодействия на поверхности частиц и в пространстве между ними, соответственно. По мере дальнейшего возрастания

давления уплотнения от 150-200 до 800 МПа силы адгезии начинают понижаться до  $\sim 0,40$  нН.

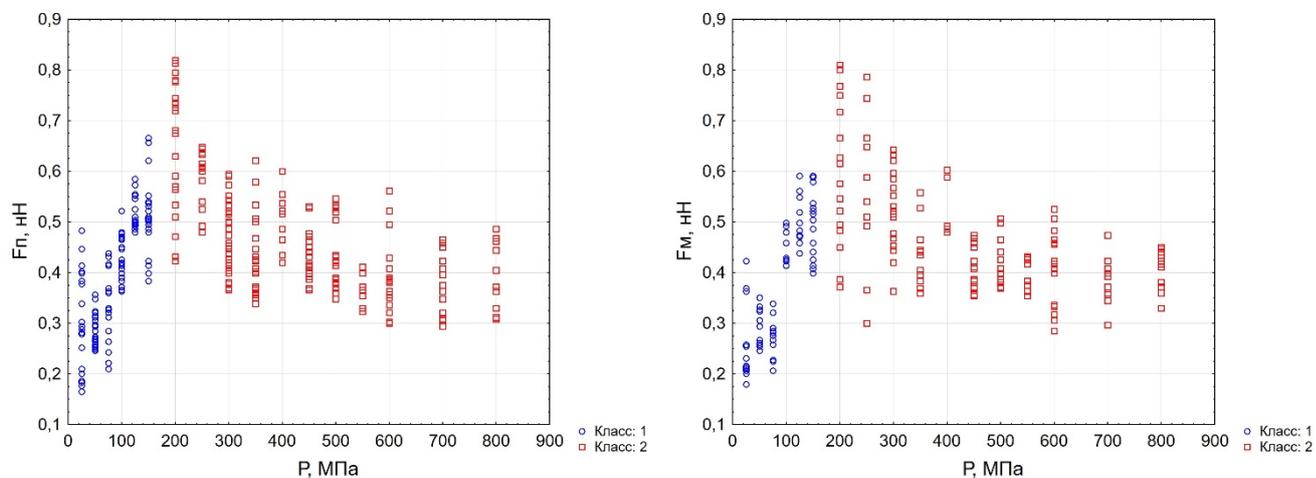


Рисунок 10 Диаграмма рассеяния между показателями сил адгезии на поверхности частиц ( $F_p$ , слева) и в пространстве между ними ( $F_m$ , справа) от давления ( $P$ ) в монтмориллонитовой глине

В бентонитовой глине диаграмма рассеяния имеет подобный вид: при давлениях  $P=0-150$  МПа силы адгезии также возрастают от 0,32 до 0,60 нН, при это в интервале давлений 200-800 МПа силы адгезии уменьшаются до 0,35-0,40 нН (рис. 11).

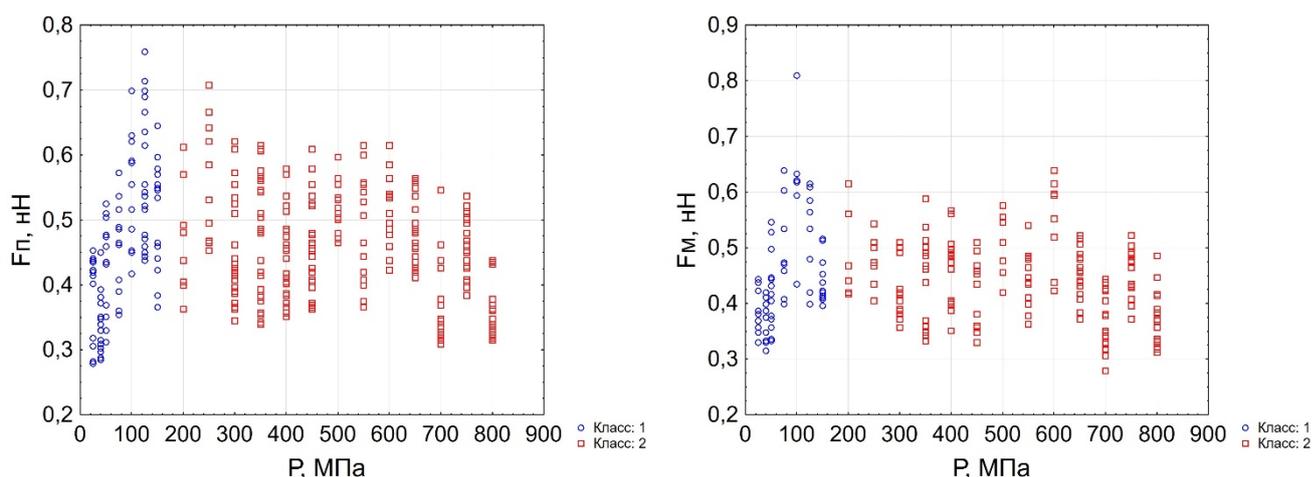


Рисунок 11 Диаграмма рассеяния между показателями сил адгезии на поверхности частиц ( $F_p$ , слева) и в пространстве между ними ( $F_m$ , справа) от давления ( $P$ ) в бентонитовой глине

Стоит отметить, что для полученных экспериментальных данных в монтмориллонитовой и бентонитовой глинах также, как и для результатов в

каолиновой глине, справедливо разделение два класса, что не противоречит результатам исследований [26-28, 30, 86, 87].

Таким образом, можно сделать следующие предположения:

- при давлениях  $P \sim 150$  МПа в глинах 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.

Следующим этапом исследования стало подтверждение вышеперечисленных предположений посредством проведения дополнительных статистических анализов и обзора литературных источников.

### *2.2.2 Оценка локального влияния давления на формирование сил адгезии*

**Этап 1. Выделение классов.** Для доказательства предположения о разделении выборочной совокупности на 2 класса проведен пошаговый дискриминантный анализ. Принцип данного метода заключается в разделении исследуемой выборки на группы по дискриминирующим (различительным) переменным [3]. В настоящем исследовании дискриминирующей переменной являлся показатель давления, при этом выделение классов производилось искусственно. Например, на первом этапе анализа в первый класс относились результаты определения силы адгезии при давлениях  $P=0-50$  МПа, все остальные результаты относились к классу 2. При данном разбиении в каждом классе анализировались коэффициенты корреляции между давлением и силами адгезии, строились линейные зависимости  $F$  от  $P$ , с анализом коэффициентов линейных уравнений  $k$  и  $m$ , а также дискриминантным анализом определялась общая правильность распознавания получившихся совокупностей. На втором этапе к первому классу относились результаты  $P=0-60$  МПа, на третьем –  $P=0-75$  МПа и

т.д. По результатам дискриминантного анализа строились графики зависимости правильности распознавания выборки от величины граничного давления (рис. 12).

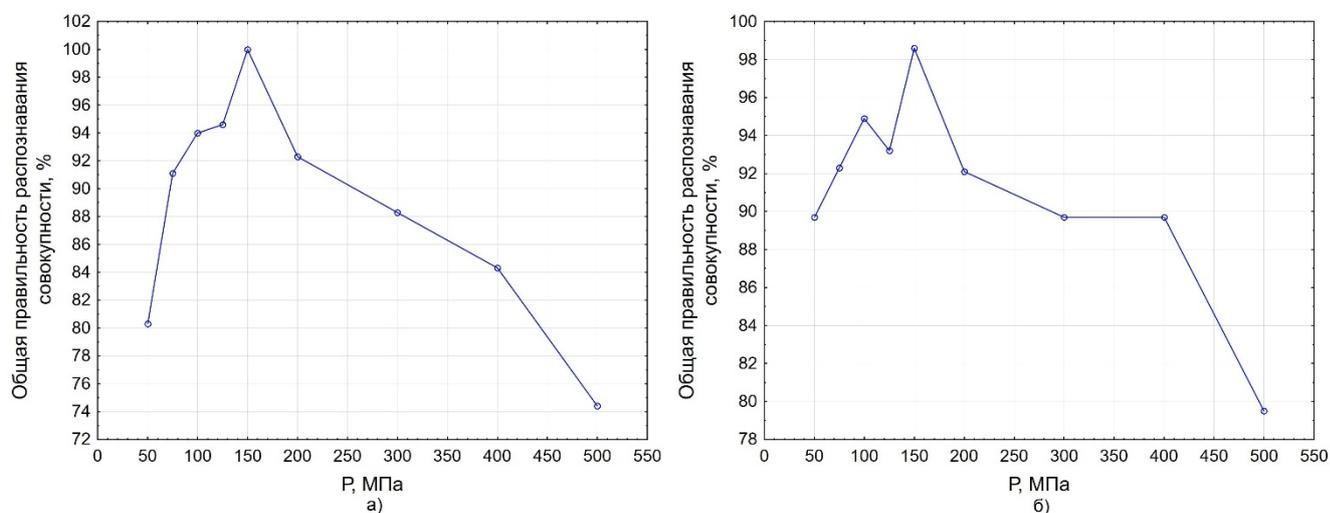


Рисунок 10 Правильность разделения экспериментальных результатов по показателю сил адгезии на классы в зависимости от граничного давления в каолиновой глине: а – на поверхности частиц; б – между частицами

Из рис. 12 видно, что в каолиновой глине граничным давлением при разделении на классы является давление  $P=150$  МПа, при этом по результатам дискриминантного анализа, правильность данного разделения стремится к 100%. В монтмориллонитовой и бентонитовой глине разделение на классы производилось по аналогии. Для монтмориллонитовой глины граничным давлением стало  $P=150$  МПа, при этом правильность разделения составила 92%, для бентонитовой –  $P=150$  МПа, при правильности 87%.

**Этап 2. Внутрикласовое изучение взаимосвязи между силами адгезии и давлением.** Следующим этапом исследования стало изучение взаимосвязи между давлением и силами адгезии глин с использованием корреляционного анализа. Анализ заключается в изучении линейной взаимозависимости нескольких параметров путем вычисления коэффициента корреляции. Корреляционная связь между изучаемыми показателями существует, если значение расчетного коэффициента корреляции превышает его критического значение ( $r_p > r_T$ ), для данного объема выборки и соответствующего уровня значимости  $p$ . При этом теснота связи определяется абсолютным значением расчетного коэффициента

корреляции: чем он ближе к 1, тем теснее связь и, наоборот, при приближении  $r_p$  к 0, связь между изучаемыми показателями ослабевает. Подробный расчет коэффициента линейной корреляции приведен в работе Галкин и др. [3].

Результаты корреляционного анализа представлены в виде корреляционных матриц (таблица 4), из которых видно, что между силами адгезии исследуемых глин и величиной давления активации существует корреляционная зависимость. Об этом свидетельствуют расчетные значения коэффициентов парной корреляции, превышающие табличные при данной объеме выборки. Табличные (критические) значения коэффициентов корреляции приведены в таблице 5. Кроме того, для всех исследуемых глин выявлена закономерность: в первом классе связь между исследуемыми показателями сильнее (теснее), чем во втором классе. Это подтверждается более высокими значениями коэффициентов корреляции в первом классе, нежели во втором.

Таблица 4 – Корреляционная матрица для показателя сила адгезии<sup>1</sup>

Показатели	Класс 1			Класс 2		
	Р, МПа	Fп, нН	Fм, нН	Р, МПа	Fп, нН	Fм, нН
Каолиновая глина						
Р, МПа	1,00	0,85	0,66	1,00	0,51	0,65
Fп, нН	0,85	1,00	0,85	0,51	1,00	0,78
Fм, нН	0,66	0,85	1,00	0,65	0,78	1,00
Монтмориллонитовая глина						
Р, МПа	1,00	0,78	0,82	1,00	-0,59	-0,58
Fп, нН	0,78	1,00	0,88	-0,59	1,00	0,86
Fм, нН	0,82	0,88	1,00	-0,58	0,86	1,00
Бентонитовая глина						
Р, МПа	1,00	0,83	0,54	1,00	-0,33	-0,29
Fп, нН	0,83	1,00	0,83	-0,33	1,00	0,86
Fм, нН	0,54	0,83	1,00	-0,29	0,86	1,00

Стоит также отметить, что для глины каолинового состава в обоих классах наблюдается положительная (прямая) связь между давлением и силами адгезии глин, в глинах монтмориллонитового состава во втором классе наблюдается отрицательная (обратная) связь.

<sup>1</sup> Выделение цифры красным цветом в данной и последующих матрицах означает наличие корреляционной связи между двумя показателями

Таблица 5 – Критические значения коэффициентов корреляции  $r_T$  в зависимости от количества наблюдений при  $p=0.95$

Объект исследования	Исследуемый показатель	1 класс		2 класс	
		Число наблюдений	$r_T$	Число наблюдений	$r_T$
Каолиновая глина	Фп, нН	80	0,22	114	0,19
	Фм, нН	81	0,22	114	0,19
Монтмориллонитовая глина	Фп, нН	100	0,20	207	0,14
	Фм, нН	60	0,25	151	0,16
Бентонитовая глина	Фп, нН	105	0,20	245	0,12
	Фм, нН	72	0,24	164	0,16

Результаты проведенных корреляционных анализов позволили построить линейные математические модели вида  $F=kP+m$ , которые приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Прогнозные линейные модели зависимости сил адгезии от величины давления

Объект исследования	1 класс	2 класс
Каолиновая глина	$F_{\Pi} = 0.230+0.0028*P$	$F_{\Pi} = 0.624+0.0002*P$
	$F_{\text{М}} = 0.255+0.0013*P$	$F_{\text{М}} = 0.451+0.0002*P$
Монтмориллонитовая глина	$F_{\Pi} = 0.205+0.0022*P$	$F_{\Pi} = 0.625-0.0004*P$
	$F_{\text{М}} = 0.177+0.0022*P$	$F_{\text{М}} = 0.626-0.0004*P$
Бентонитовая глина	$F_{\Pi} = 0.325+0.0016*P$	$F_{\Pi} = 0.527-0.0001*P$
	$F_{\text{М}} = 0.374+0.0009*P$	$F_{\text{М}} = 0.487-0.0001*P$

Данные модели позволяют прогнозировать силы адгезии глинистых грунтов схожего минерального состава и генезиса в зависимости от степени их уплотнения.

### 2.2.3 Влияние структуры породообразующих минералов каолинит и монтмориллонит на формирование сил адгезии

В ходе изучения литературных источников, были сделаны выводы, что на силу адгезию влияет множество факторов, начиная от состава и состояния исследуемого образца, заканчивая временем и скоростью взаимодействия зонда с поверхностью. В нашем случае, исследования проводились при прочих равных

условиях, когда скорость и время взаимодействия оставались одинаковыми на всем протяжении эксперимента, использовались одинаковые зонды и одинаковые условия при подготовке образцов. Таким образом, изменения силы адгезии в результатах эксперимента можно трактовать как изменения за счет минерального состава образцов, а точнее их структурными особенностями после воздействия давления.

Сопоставление средних значений сил адгезии исследуемых глин по классам (таблица 7) показало, что в классе 1 в каолиновой глине наблюдается наибольшая сила адгезии ( $F_{п} = 0.43$  нН), чем в монтмориллонитовой ( $F_{п} = 0.38$  нН) и бентонитовой ( $F_{п} = 0.39$  нН).

Таблица 7 – Средние значения сил адгезии

Объект исследования	Класс	$F_{п}$ , нН	$F_{м}$ , нН	Вид связи между Р и F
Каолиновая глина	1 класс	0,43	0,34	прямая
	2 класс	0,72	0,55	прямая
Монтмориллонитовая глина	1 класс	0,38	0,34	прямая
	2 класс	0,44	0,45	обратная
Бентонитовая глина	1 класс	0,39	0,44	прямая
	2 класс	0,45	0,44	обратная

Согласно рентгеноструктурному анализу (табл.1), главным порообразующим минералом каолиновой глины является минерал каолинит – 76,6%, в монтмориллонитовой и бентонитовой глинах – минерал монтмориллонит, содержание которого в них составляет соответственно 75% и 88%.

Строение кристаллической решетки монтмориллонита – трехслойное, а решетка каолина состоит из двух слоев. Трехслойные решетки (пакеты) монтмориллонита связываются в пачки (кристаллиты), а последние в коллоиды молекулярными связями. Слабые молекулярные структурные связи между пакетами не препятствуют проникновению в межслоевое пространство молекул воды и обменных катионов, которые вызывают увеличение межслоевого расстояния (внутрикристаллическое набухание). Таким образом, кристаллическая решетка монтмориллонита обладает подвижностью и способностью

растягиваться, а при воздействии давлений сжиматься. Поэтому при активации монтмориллонита давлением до 150 МПа происходит уменьшение толщины трехслойного пакета, путем сближения слоев, с последующим формированием дефектов в структуре монтмориллонита, которые реализуются в виде повышения энергетического потенциала на поверхности частиц, а последний реализуется в виде повышения адгезионной способности глины. При дальнейшем увеличении давления происходит «залечивание» дефектов структуры, которые снижают энергетический потенциал и как следствие наблюдается снижение сил адгезии.

Кристаллическая решетка каолина, состоящая из одной тетраэдрической и одной октаэдрической сеток, напротив, неподвижна. Относительно прочные водородные связи между пакетами не позволяют молекулам воды и обменным катионам проникать в межслоевое пространство, за счет чего внутренние поверхности октаэдрической и тетраэдрической сеток не участвуют в сорбции. Поэтому при активации каолина давлением до 150 МПа сближения сеток, как в монтмориллоните не происходит. Начинается интенсивное формирование дефектов микроструктуры минералов, электрический заряд поверхности повышается, увеличивая адгезионную способность глины. Формирование дефектов микроструктуры происходит вплоть до давления  $P=800$  МПа, хоть и с меньшей интенсивностью, так как большая часть дефектов микроструктуры формируется при нагрузке до 150 МПа. Поэтому энергетический потенциал возрастает и как следствие наблюдается рост сил адгезии.

Таким образом, каолиновая и монтмориллонитовая глины, модифицированные высоким давлением, характеризуются различной силой адгезии. Вероятно, данные различия в строении элементарных слоёв и обуславливают разнонаправленное изменение физико-химических свойств, при воздействии давления у каолина и монтмориллонита.

#### *2.2.4 Сравнение полученных результатов с другими исследованиями*

Исследованиям силы адгезии различных минералов с использованием атомно-силовой микроскопии посвящено ограниченное количество работ.

Так, в работе Tian Shouceng и др. [89] показано измерение силы адгезии различных минералов. Силы адгезии монтмориллонита, кальцита и мусковита составляют  $33,7 \pm 6,28$ ,  $23,8 \pm 11,8$  и  $105,1 \pm 9,1$  нН соответственно, из чего авторы делают выводы, что химический состав и связи оказывают глубокое влияние на силу адгезии.

Согласно работе [79], сила адгезии каолинита к кремниевой подложке составляет  $4,0 \pm 0,2$  нН. Данные результаты получены путем подбора частотного распределения силы адгезии с функцией Гаусса ( $R_2 = 0,99$ ).

Измерения силы адгезии с использованием АСМ, проведенные в работе [44], показывают, что средние силы адгезии для поверхности слюды и кварца, измеренные в воздушной среде, равны соответственно  $25 \pm 4$  и  $32 \pm 6$  нН.

В работе [43] проведены эксперименты по изучению адгезионных сил поверхности слюды в воздухе и воде, которые составили соответственно  $30 \pm 3$  нН и  $12 \pm 1$  нН. Авторы пришли к выводу, что повышенные значения силы адгезии в воздушной среде обусловлены влиянием адсорбированной пленки воды и образованием водного мениска на зонде. В водной среде образование мениска исключено, поэтому и значения силы адгезии ниже.

Таким образом, установлено, что силы адгезии глин, модифицированных давлением, изменяются разнонаправленно в каолиновой, монтмориллонитовой и бентонитовой глинах. При этом, можно выявить следующие закономерности:

- давление  $P \sim 150$  МПа является критическим, при котором происходит резкая смена условий формирования силы адгезии глинистых частиц;
- микроструктурные особенности минералов группы каолинита и монтмориллонита, обуславливают их поведение при воздействии нагрузок: в глинах каолинового состава за счет наличия жестких структурных связей между слоями, формирование дефектов происходит на всем интервале воздействующих давлений, тогда как в глинах монтмориллонитового состава, при нагрузках свыше 150 МПа происходит уменьшение сил адгезии за счет «залечивания» дефектов структуры.

## ГЛАВА 3. Закономерности изменения структурных особенностей глин и адсорбционной воды на поверхности глинистых частиц

### *3.1 Выбор и обоснование факторов, определяющих силу адгезии*

Как описывалось выше, под силой адгезии понимается сила, которую необходимо приложить для разрыва контакта между зондом АСМ и изучаемой поверхностью, поэтому состав, строение и свойства поверхности во многом определяют силу адгезии. Следующими, немало важными факторами становятся свойства зонда атомно-силового микроскопа и условия съемки. На протяжении всего комплекса исследований применялись зонды GOLDEN Silicon Probes CSG10, с одинаковыми свойствами – зонды имели одинаковую жесткость жесткостью (0,01 – 0,5 Н/м), добротность, длину, радиус (25 нм) и химический состав наконечника. Съемка также проводилась при одинаковых условиях: скорость подвода зонда, скорость сканирования, время контакта зонда с поверхностью были одинаковыми для глин различного минерального состава и различной степени уплотнения. Исследования по определению силы адгезии модифицированных давлением глин проводились в лаборатории при комнатной температуре с влажностью воздуха 78-83%.

Таким образом, условия съемки можно принять как прочие равные при проведении исследований, поэтому сила, необходимая для отрыва зонда от поверхности глинистой частицы будет определяться в большей степени свойствами последней. В ходе литературного обзора были выявлены следующие факторы, влияющие на формирование адгезионных сил минеральных образований: микроструктура (плотность сложения, пористость, размер глинистых частиц и пор между ними, площадь удельной поверхности); морфология – совокупность неровностей микрорельефа (шероховатость поверхности) и энергетический потенциал поверхности (наличие и свойства пленки адсорбированной жидкости и избыточный заряд поверхности). Рассмотрим изменение этих показателей в условиях обработки глин давлением и проведением опыта по определению сил адгезии в воздушной среде.

## ***3.2. Изменение микроструктуры глинистых минералов***

### *3.2.1 Понятия структура и микроструктура глин*

Понятия «структура» и «структура грунта» изучались множеством отечественных и зарубежных исследователей, среди которых В.А. Приклонский, Е.М. Сергеев, В.И. Осипов, В.Н. Соколов, J.K. Mitchell, S.W. Baley, H. Van Olphen и др. Наиболее полный обзор данных терминов проведен Осиповым В.И. Так, понятие «структура» должно включать совокупность признаков, отражающих морфометрические, геометрические и энергетические параметры грунта. К первым ученый относит размер, форму и характер поверхности структурных элементов с учетом их количественного соотношения. Под геометрическими параметрами понимается пространственная композиция структуры. Тип структурных связей и общая энергия структуры грунта характеризует энергетические признаки [21]. При модифицировании глинистых грунтов перечисленные морфометрические и геометрические признаки должны изменяться, при этом изменив энергетические показатели структуры.

Корреляционные зависимости, выявленные в работе [21], показывают тесную связь между морфометрическими, геометрическими и энергетическими показателями. Так, с увеличением содержания микроагрегатов размером частиц менее 0,005 мм, увеличивается общий периметр и площадь пор. Тесная прямая корреляционная зависимость выявлена между общим периметром пор и максимальной гигроскопической влажностью. Авторами также доказано влияние микроструктурных показателей на прочностные свойства глин: с увеличением общей площади пор уменьшались значения прочности образцов на сжатие и сдвиг.

Согласно работам Alexander J.A. и др. [39], Guo Yu. и др. [52], энергетический потенциал поверхности во многом определяется размером частиц и пор. При агрегации глинистых частиц в крупные коллоиды на поверхности формируется дополнительная энергия, которая высвобождается в процессе агрегации [Guo Yu. и др. [52]. Уменьшение размера пор и увеличение размера

частиц приводит к изменению гранулометрического состава, в следствие чего изменяется сила адгезии. В работе Alexander J.A. и др. [39] показано, что при активации бентонита прокаливанием и соляной кислотой площадь удельной поверхности снижается с 23,5 до 17,1 м<sup>2</sup>/г, однако при этом адсорбция метиленаголубого увеличивается с 45,8 мг/г до 59,4 мг/г. Это может свидетельствовать об увеличении энергетического потенциала поверхности бентонита при прокаливании и обработке кислотой, а значит и увеличении силы адгезии.

### *3.2.2 Методика анализа микроагрегатного состава и структуры глин*

Для оценки изменения микроагрегатного состава и структуры глин, при их обработке высоким давлением, использовались данные по анализу показателей пористой структуры образцов глин, которые определялись методами низкотемпературной физической адсорбции газообразного азота в порах исследуемых материалов на анализаторе удельной поверхности ASAP 2020MP (Micrometrics, США) при температуре жидкого азота (минус 196 °С).

Анализируемый образец массой 0,15-0,5 г, определяемой на лабораторных весах с дискретностью взвешивания  $\pm 0,1$  мг, помещается в измерительную пробирку анализатора и устанавливается на порт подготовки прибора для дегазации от поглощённых газов, паров влаги и других летучих компонентов. Подготовка или дегазация образцов проводится при одновременном нагреве и вакууммировании. Температура подготовки различных образцов отличается в зависимости от исследуемых закономерностей и изменяется от комнатной до 150 °С. Образец при заданной температуре и остаточном давлении не более 4 Па дегазируется в течение 2 часов. После дегазации на весах определяется масса образца, учитываемая при его анализе, и затем образец устанавливается на порт анализа прибора.

При запуске анализа в измерительной пробирке с образцом создаётся разрежение. Затем прибором автоматически, исходя из заданных настроек анализа, в пробирку дозируется определённое количество газа адсорбента (азота).

При столкновении молекул газа с поверхностью образца, первые либо адсорбируются на второй, либо отталкиваются от нее. На длительность процесса адсорбции данным методом влияют энергетический заряд поверхности, физические и химические свойства поверхности и газа, а также температура проведения эксперимента. Число адсорбированных молекул газа определяется в результате регистрации концентрации молекул в газе и снижения его давления.

Затем прибор дозирует следующую порцию газа азота. Процесс адсорбции газа образцом повторяется. Пошагово увеличивая количество дозируемого газа до относительного давления, равного 1, получаем зависимость количества поглощённого образцом газа от его относительного давления или изотерму адсорбции.

После определения и построения изотермы адсорбции прибор пошагово уменьшает количество газа в пробирке путём его откачивания от относительного давления 1 до заданного значения, обычно не менее 0,005. Значения относительного давления газа в пробирке и соответствующее ему количества адсорбированного газа регистрируются прибором и по этим значениям строится изотерма десорбции. После обработки полученных значений и изотерм адсорбции-десорбции программным обеспечением прибора получаем показатели пористой структуры образцов.

При анализе образцов глин определялись следующие показатели:

- удельная площадь поверхности образцов  $S_{\text{БЭТ}}$  ( $\text{м}^2/\text{г}$ ), определялся по методу БЭТ;
- общий объем пор  $V_{\text{сум}}$  ( $\text{см}^3/\text{г}$ );
- средний размер пор  $D_{\text{ср}}$  (нм, по методу БЭТ);
- объём микропор  $V_{\text{м}}$  ( $\text{см}^3/\text{г}$ ) определялся по t-plot методу;
- площадь поверхности микропор  $S_{\text{м}}$  ( $\text{м}^2/\text{г}$ ) определялся по t-plot методу.

Метод БЭТ – метод, предложенный Брунауэром, Эмметом и Теллером, описывающий физическую адсорбцию с помощью теории полимолекулярной адсорбции.

Показатели пористой структуры глин определяются в автоматическом

режиме программным обеспечением прибора, в котором учитываются расчётные зависимости используемых методов. При необходимости осуществляется корректировка отдельных параметров для их расчёта.

Так, площадь удельной поверхности образцов определялся в диапазоне изменения относительного давления  $p/p_0=0,05-0,35$ . Общий объем пор  $V_{\text{сум}}$ , определялся по количеству азота, адсорбированного при относительном давлении  $p/p_0$ , близком к 1 ( $\approx 0,99$ ).

Объём микропор  $V_m$  и площадь поверхности микропор  $S_m$  определялись по  $t$ -plot методу, который заключается в построении зависимости величины адсорбции от толщины адсорбционной плёнки на образце. Для некоторых образцов глин, в частности для каолинита, объём и площадь микропор оказались незначительными и не регистрировались прибором.

### *3.2.3 Результаты оценки показателей пористости структуры*

Оценка показателей пористости структуры производилась для обработанных давлением каолиновой и бентонитовой глин. Изучались следующие показатели: размер и объем пор, площадь удельной поверхности. Удельная поверхность глин рассчитывалась как суммарная площадь, занимаемая молекулами азота. Результаты изменения размера и объема пор представлены на рисунке 7.

Из графиков видно, что размер и объем пор в глинах уменьшается с ростом давления (рисунки 11а, 11б, 11в, 11г). Размер пор неуплотненной каолиновой глины в 4 раза превышает размер пор бентонита, 16,8 и 4,2 нм соответственно, при этом объем пор каолинита слегка превышает объем пор бентонита – 0,142 и 0,107 см<sup>3</sup>/г, соответственно.

По результатам анализа снимков, полученных с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ), на образцах бентонитовой глины (рисунок 12б) размер пор в несколько раз меньше, чем размер пор каолиновой глины (рисунок 12а).

Площадь удельной поверхности каолинита с ростом давления уменьшается с 34 до 27,8 м<sup>2</sup>/г, а бентонита, наоборот, возрастает с 129 до 157 м<sup>2</sup>/г (рисунки 11д, 11е). При этом, согласно проведенным исследованиям, четверть удельной поверхности в бентоните приходится на микропоры, размером менее 1 нм. В каолиновой глине микропор обнаружить не удалось.

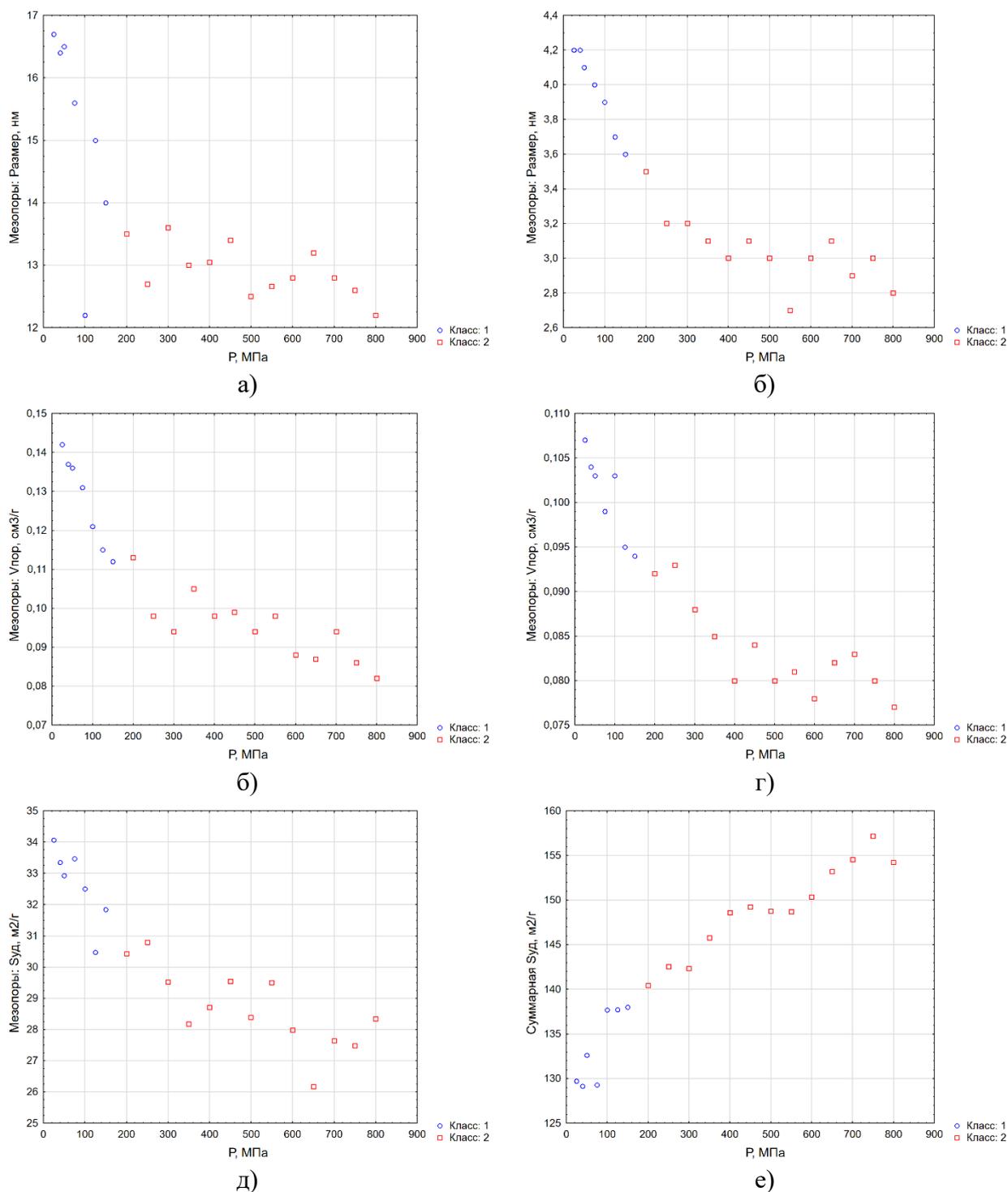
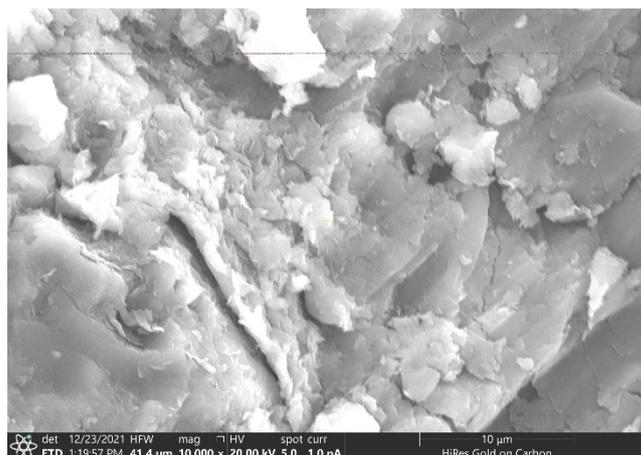
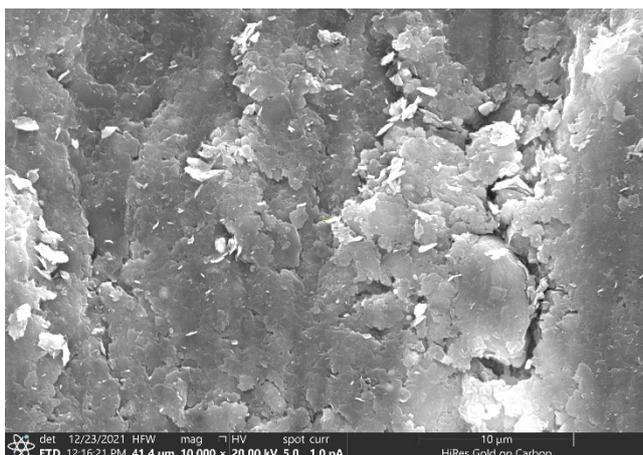


Рисунок 11 Изменение размера и объема мезопор и площади удельной поверхности в зависимости от величины давления: а), в), д) в каолините; б), г), е) в бентоните



а)

б)

Рисунок 12 Поверхность каолиновой (а) и бентонитовой (б) глины, обработанных давлением 50 МПа, полученные с помощью РЭМ

Анализ влияния давления на изменение площади удельной поверхности каолинита показал:

- 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;
- Площадь удельной поверхности уменьшается с 34 до 28 м<sup>2</sup>/г.

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

Для бентонитовой глины получены следующие выводы:

- С ростом давления объем пор и их размер глине падает;
- Размер пор в бентонитовой глине уменьшается с 4,2 нм до 3,1 нм, при этом обнаружены микропоры размером менее 1 нм, которые в каолиновой глине обнаружены не были;
- Площадь удельной поверхности микропор возрастает с 31 до 46%.
- Общая площадь удельной поверхности возрастает с 130 до 155 м<sup>2</sup>/г.

Таким образом, с возрастанием давления в бентонитовой глине преобладают процессы диспергации частиц, заключающиеся в формировании в глине фракции <0,1 мкм, что не противоречит исследованиям [1], а также

увеличением внутриагрегатной микропористости и общей площади удельной поверхности.

### ***3.3 Изменение морфологии (шероховатости) поверхности глинистых частиц при активации давлением***

#### ***3.3.1 Шероховатость поверхности как структурный и энергетический показатель***

При взаимодействии зонда АСМ с поверхностью образцов глины, на силу отрыва будет оказывать влияние площадь соприкосновения. Площадь контактирующего наконечника зонда является постоянной, однако площадь взаимодействующей поверхности будет различной в зависимости от шероховатости образца, под которой понимается совокупность неровностей его поверхности. Повышение шероховатости образца, приводит к увеличению локальной площади взаимодействия. Таким образом, шероховатость поверхности является морфологическим показателем, влияющим на энергию взаимодействия зонда с поверхностью образца.

Кроме того, шероховатость можно трактовать как энергетический показатель структуры. Согласно [40, 41, 45, 46, 58, 77, 78] на поверхности частиц существуют энергетически активные центры, представляющие собой совокупный заряд, образованного в результате концентрации дефектов на уровне кристаллической решетки, структурного слоя, пачки и коллоида. В условиях воздействия высокого давления, энергетические центры будут располагаться на возвышенных участках микрорельефа образцов, так как на них будет прикладываться основная нагрузка. При одинаково пологом рельефе, давление будет распределяться по всей площади образца, количество энергетических центров при этом будет низким. Таким образом, увеличение шероховатости поверхности образца характеризует дефектность поверхности частицы, и может рассматриваться как энергетическая характеристика.

Среди исследователей, занимавшихся изучением влияния шероховатости образцов на величину адгезионного взаимодействия можно выделить F.L. Leite,

A. Çolak, J. Fritsche, Zh. Peng, B.N.J. Persson. Авторы сходятся во мнении, что снижение шероховатости образца приводит к увеличению сил адгезии между зондом АСМ и изучаемой поверхностью. В исследованиях A. Colak изучались сила адгезии на поверхности кварцевых подложек при влажности близкой к 0%. Изменение шероховатости исследуемых образцов от 13,7 нм до 0,67 нм вызвало повышение силы адгезии от 90 до 1080 нН [46]. Подобные исследования влияния шероховатости на силы адгезии проведены Leite и др. [70], по результатам которых гладкая поверхность слюды характеризовалась большей адгезией, нежели шероховатая поверхность кварца ( $26,6 \pm 0,4$  нН против  $19,0 \pm 1,7$  нН). Авторы приходят к выводу, что увеличение шероховатости образцов обуславливает повышение дисперсии силы адгезии.

Стоит отметить, что полученные авторами результаты проводились в условиях практически нулевой влажности, при отсутствии на поверхности пленки адсорбированной жидкости и без воздействия внешних факторов. Данные выводы не сходятся с предположением о формировании энергетических центров при повышении шероховатости, однако, влияние шероховатости образцов на формирование силы адгезии значительное и требует изучения.

### *3.3.2 Результаты оценки шероховатости поверхности*

Под морфологией (шероховатостью) поверхности понимается совокупность ее неровностей. Подробная методика исследования шероховатости глинистых образцов, обработанных высокими нагрузками, приведена в пункте 2.1.3.

Исследования шероховатости проводилось на всех образцах глин, обработанных высоким давлением. На рисунке 13 представлены отсканированные на АСМ поверхности каолиновой глины, уплотненных под различными нагрузками. Так, на образец, уплотненного 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 ( $H_{max}$ ).

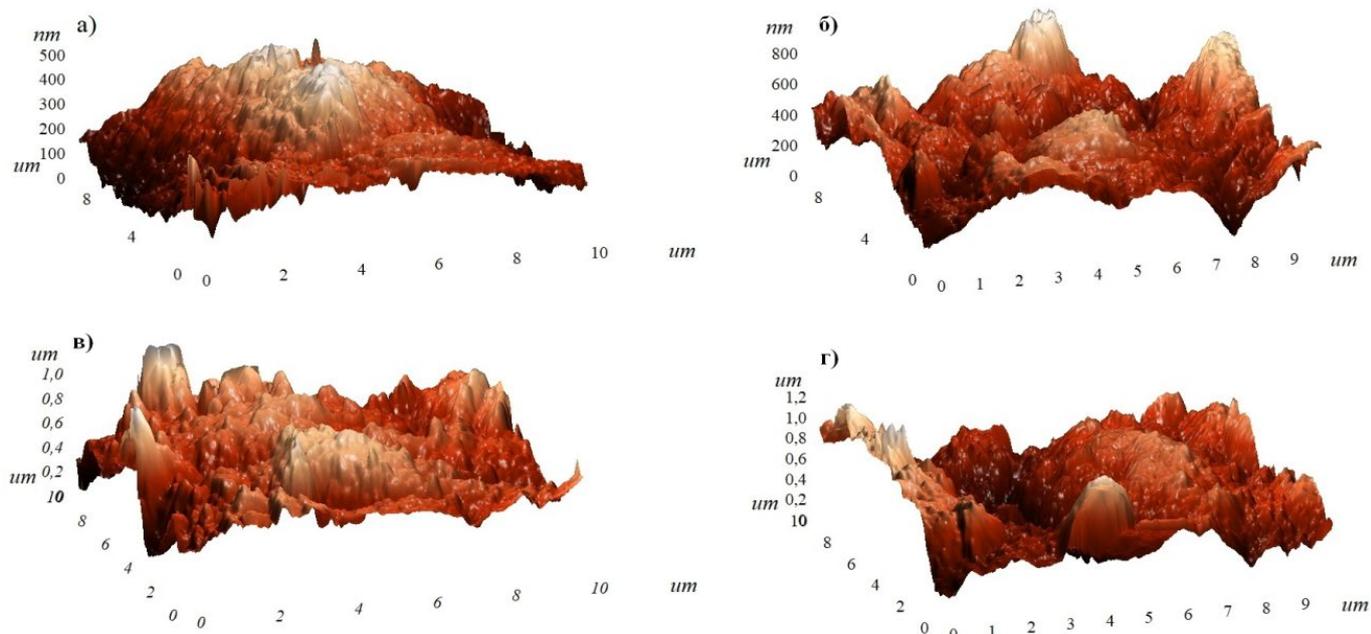


Рисунок 13 Изменение шероховатости образцов каолиновой глины, уплотненных под различными нагрузками: а) 50 МПа ( $H_{\max}=589.6$  нм;  $R_a=86.7$  нм); б) 125 МПа ( $H_{\max}=937.9$  нм;  $R_a=106.58$  нм); в) 300 МПа ( $H_{\max}=1151.5$  нм;  $R_a=124.6$  нм); д) 750 МПа ( $H_{\max}=1225.6$  нм;  $R_a=147.33$  нм)

Результаты исследований величины шероховатости глин в зависимости от степени их уплотнения приведено на диаграммах рассеяния (рис. 14). Каждая точка на представленных диаграммах показывает среднеарифметическую шероховатость отсканированных участков образцов глин, размером 10x10 мкм. Исследования шероховатости производились минимум на трех образцах глин, активированных одинаковым давлением.

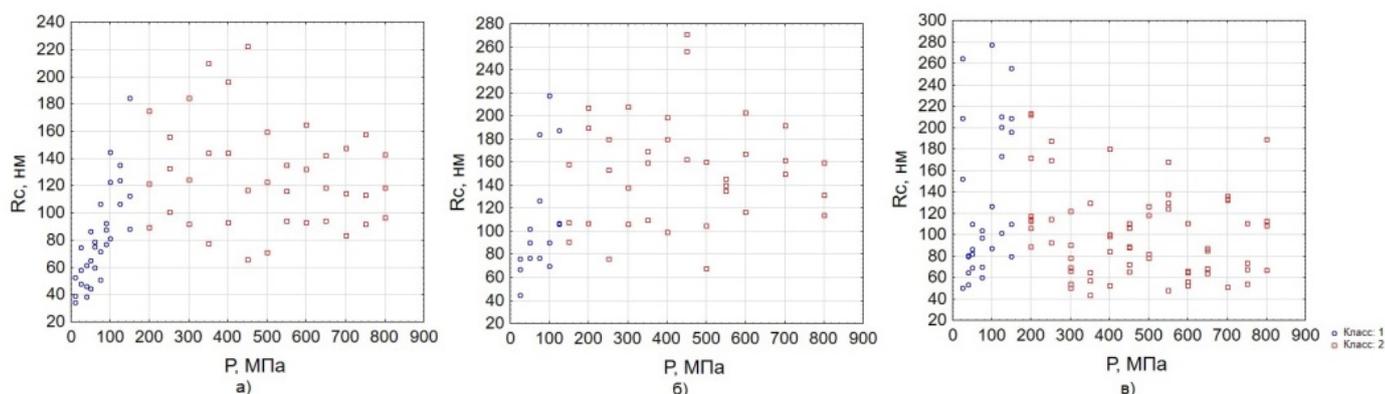


Рисунок 14 Диаграмма рассеяния между шероховатостью  $R_c$  и давлением ( $P$ ) в а) каолиновой; б) монтмориллонитовой; в) бентонитовой глинах

Из диаграмм рассеяния видна большая дисперсия значений шероховатости. Однако, для всех исследуемых глин наблюдается тенденция к повышению значений  $R_s$  при величине  $P=0-150$  МПа. Во втором классе, при  $P=150-800$  МПа, оценить влияние активирующего давления на шероховатость образцов достаточно сложно в виду большого разброса результатов.

Результаты корреляционного анализа приведены в таблице 7.

Таблица 7 – Результаты корреляционного анализа между шероховатостью образцов  $R_s$  и стрессовым давлением  $P^*$

	Каолиновая глина		Монтмориллонитовая глина		Бентонитовая глина	
	$r$	$r_T$	$r$	$r_T$	$r$	$r_T$
Класс 1	0,80	0,36	0,58	0,37	0,39	0,36
Класс 2	-0,17	0,32	0,09	0,32	-0,15	0,32

\*  $r$  – расчетное значение коэффициента корреляции;  $r_T$  – критические значения коэффициентов корреляции  $r_T$  в зависимости от количества наблюдений при  $\alpha=0.05$

При давлениях  $P=0-150$  МПа во всех исследуемых глинах выявлены корреляционные связи между величиной активирующего давления и шероховатостью образцов. При дальнейшем повышении давления связь между исследуемыми показателями пропадает, расчетные коэффициенты корреляции принимают значения ниже табличных при данных объемах выборки.

В формировании шероховатости глин, подверженных высоким давлениям, участвуют процессы агрегации и диспергации частиц. Полученные в п. 3.2.3 результаты позволяют предположить, что в восприятии глинами вертикальных нагрузок ключевую роль играет минеральный состав. При воздействии стрессовых давлений глины каолинового состава агрегируют в более крупные частицы, а монтмориллонитового состава, наоборот, дробятся и разбиваются на мелкие агрегаты. В таком случае, шероховатость образцов монтмориллонита с ростом давлений должна уменьшаться, в виду образования частиц меньшего диаметра. Вероятно, сдвиг, производимый при данных значениях давления, формирует сильную неоднородность и расчлененность микрорельефа образцов, в результате чего возникает большая дисперсия результатов.

При этом, если трактовать шероховатость исследуемых образцов как энергетический показатель [40, 58, 77, 78], то можно заключить, что с ростом давления энергетический потенциал поверхности возрастает.

Таким образом, шероховатость образцов глин, модифицированных давлением, изменяется однообразно в глинах различного минерального состава, причем при увеличении давления уплотнения, дисперсия результатов возрастает. Вероятно, шероховатость изучаемых образцов, формируется в большей степени за счет сдвига верхней сжимающей поверхности относительно нижней.

### ***3.4 Изменение толщины и свойств пленки связанной воды на поверхности глинистых частиц***

#### *3.4.1 Формирование пленки связанной воды и ее основные свойства*

Некомпенсированный электрический заряд поверхности глинистых частиц, возникающий в результате изоморфных замещений в октаэдрических и тетраэдрических сетках, разрыва связей Si-O-Si и Al-O-Al, наличия дефектов кристаллических структур и т.п., может нейтрализоваться за счет образования физически связанной воды. На поверхности минерала образуется сплошной адсорбционный слой воды, который также называют прочносвязанной водой. Такая вода сильно отличается своими свойствами от свободной воды. Другая разновидность физически связанной воды, удерживаемая ионами двойного электрического слоя вокруг частиц, получила название осмотической, или рыхлосвязанной. Наиболее подробно природа возникновения пленок связанной приведена в работах В.И. Осипова [19, 20].

Наличие связанной воды в глинах оказывает влияние на их физические, химические и технические свойства, которые имеют решающее значение при проведении инженерно-геологических работ. В случае изучения адгезионных свойств глин методом АСМ, пленка связанной воды, ее состав и свойства будут оказывать существенное влияние на отрыв наконечника зонда от поверхности [29, 40, 41, 43, 70].

На рисунке 15 представлена схема взаимодействия наконечника зонда АСМ с образцом глины, содержащим на своей поверхности пленку адсорбированной воды. В данном случае, зонд АСМ не взаимодействует с поверхностями напрямую, а находится в мягком физическом контакте с пленкой воды на поверхности образца (рис. 15а). В момент отвода зонда от поверхности, формируется водный мениск (рис. 15б), который оказывает дополнительную удерживающую силу, тем самым повышая адгезионное взаимодействие.

В работе [43] проведены эксперименты по изучению адгезионных сил поверхности слюды в воздухе и воде, которые составили соответственно  $30 \pm 3$  нН и  $12 \pm 1$  нН. Авторы пришли к выводу, что повышенные значения силы адгезии в воздушной среде обусловлены влиянием адсорбированной пленки воды и образованием водного мениска на зонде. В водной среде образование мениска исключено, поэтому и значения силы адгезии ниже.

Свойства сорбированной жидкости также должны обуславливать адгезионное взаимодействие. Так, согласно исследованиям Leite и др., сила адгезии между зондом АСМ и очищенной поверхностью подложки кварца в 1,6-2 раза превышает силы адгезии при загрязнении изучаемой поверхности углеводородными соединениями [70].

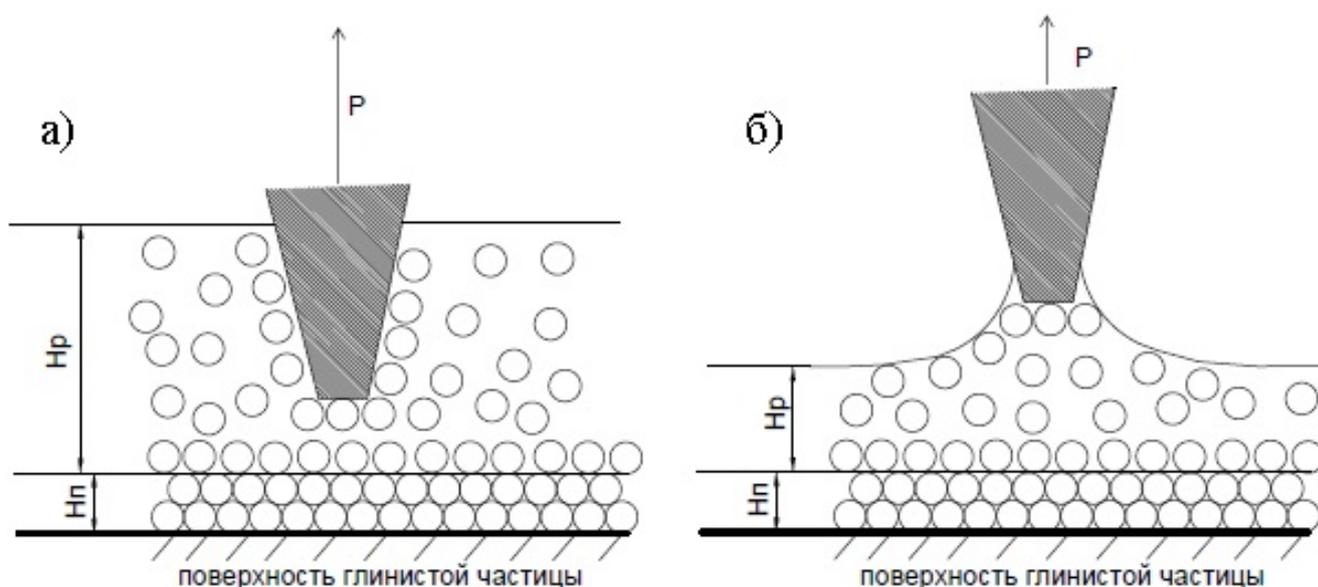


Рисунок 15. Схема взаимодействия зонда АСМ с поверхностью глинистой частицы, содержащей на своей поверхности слой прочно- ( $H_l$ ) и рыхлосвязанной ( $H_r$ ) воды

Совместное влияние шероховатости образцов и свойств адсорбированной жидкости на формирование силы адгезии проведены в исследованиях Ата и др. Исследования заключались в оценке силы адгезии на гладкой и шероховатой поверхности подложек кварца, в зависимости от влажности окружающей среды и толщины пленки воды на поверхности образцов. Для образцов с ровной поверхностью, силы адгезии увеличились на 40% при возрастании влажности и одновременном увеличении толщины пленки связанной воды, а для шероховатой поверхности при тех же условиях, произошло возрастание силы адгезии на 400% [40].

Таким образом, зонд АСМ не взаимодействует с поверхностями напрямую, а контактирует с пленкой адсорбированной воды на поверхности образца. Поэтому при измерении сил адгезии необходимо знать толщину и свойства данной пленки.

#### *3.4.2 Методика расчета толщины пленки связанной воды*

Расчет толщины пленки связанной воды на поверхности образцов основывался на данных о количестве воды, адсорбированной на единице площади образцов. Известно, что температура испарения (удаления) связанной воды в глинах различна и закономерно увеличивается от свободной к прочносвязанной воде [11, 19, 26, 55, 76]. Так, рыхлосвязанная вода удаляется при температуре от 40 до 65-85°C, прочносвязанная – при 80-150°C [11, 26, 54]. Таким образом, зная массу испарений при различных температурах и площадь удельной поверхности образца, можно рассчитать толщину адсорбированной жидкости. Рассмотрим подробнее данную методику на примере неуплотненного образца каолиновой глины.

Расчет состоял из нескольких этапов. На первом этапе производилась оценка массы рыхло- и прочносвязанных вод. Для этого использовались результаты исследований по определению масс связанной воды при высушивании образцов глин в воздушно-сухом состоянии термогравиметрическим методом, выполненных В.В. Серединым и др. [26]. Образцы глин, нагревались в

термоанализаторе со скоростью  $10^{\circ}\text{C}$  в минуту, при температурах от 18 до  $1000^{\circ}\text{C}$ , с постоянным измерением массы образца. В результате обработки термограмм – графиков зависимости потери массы образца от температуры, рассчитывалась масса прочносвязанной и рыхлосвязанной воды, а также их сумма [26]. Отношение общей массы связанной воды к массе сухого грунта характеризует влажность связанной воды в образце глины, которая по результатам расчетов для неуплотненного каолинита составила  $W_{об} = 1,26\%$  (0,0126 доли ед.).

Таким образом, на поверхности частиц образца неуплотненной каолиновой глины, массой 1 г, адсорбировано 0,0126 г воды.

Используя результаты по определению площади удельной поверхности, приведенных в п. 3.2.3, далее, рассчитывалась масса связанной воды в образце к его удельной площади:

$$m_{B/s} = m_B/S_a = 6,598 * 10^{-22} \text{ г/нм}^2 \quad (3)$$

где  $m_{w/s}$  – масса связанной воды в  $1 \text{ нм}^2$  поверхности образца,  $\text{г/нм}^2$ ;

$m_w$  – общая масса связанной воды в образце неуплотненной глины массой 1 г, г;

$S_a$  – площадь удельной поверхности,  $\text{нм}^2$ .

Зная массу связанной воды в  $1 \text{ нм}^2$  поверхности образца, а также массу одной молекулы воды ( $m_{mw} = 2,99 \times 10^{-23} \text{ г}$ ), можно рассчитать количество адсорбированных молекул воды на площади  $1 \text{ нм}^2$ :

$$n = m_{B/s} * m_{mw} \approx 220,688 \text{ шт/нм}^2 \quad (4)$$

где  $n$  – количество молекул воды, адсорбированных на площади  $1 \text{ нм}^2$ ,  $\text{шт/нм}^2$ .;

$m_{mw}$  – масса одной молекулы воды, г.

Таким образом, поверхность неуплотненного образца исследуемой каолиновой глины площадью  $1 \text{ нм}^2$ , удерживает примерно 221 молекулу воды.

Следующим этапом стал расчет количества слоев воды, удерживаемых поверхностью образца. Учитывая постоянный размер молекулы воды (согласно литературным данным диаметр молекулы воды равен  $d_0 \approx 0,28 \text{ нм}$ , при площади

молекулы  $S_{mw} = 0,0616 \text{ нм}^2$ ), можно вычислить количество молекул воды в одном слое связанной воды на площади  $1 \text{ нм}^2$ :

$$n_s = 1 / S_{mw} \approx 16,24 \text{ шт. в сл./нм}^2 \quad (5)$$

На заключительном этапе вычислений, рассчитывалось количество слоев связанной воды (отношение общего количества молекул воды, сорбированных на площади  $1 \text{ нм}^2$ , к количеству молекул в одном слое связанной воды). Зная количество слоев воды и толщину одного слоя (в вычислениях принимался равным эффективному диаметру молекулы воды –  $d_0 \approx 0,28 \text{ нм}$ ), рассчитывалась толщина пленки связанной воды на поверхности частиц:

$$H_{об} = (n / n_s) * d_0 = 3,67 \text{ нм} \quad (6)$$

Подобные расчеты были проведены для всех образцов глинистых грунтов, подверженных воздействию высоких давлений. Стоит отметить, что методика расчёта предполагает равномерное распределение пленки связанной воды по всей удельной площади исследуемого образца, при котором толщина пленки одинакова на всей поверхности.

### 3.4.3 Изменение толщины пленки связанной воды на поверхности глинистых частиц в зависимости от давления

Влияние стрессового давления со сдвигом на изменение толщины пленки связанной воды представлены на рисунке 16.

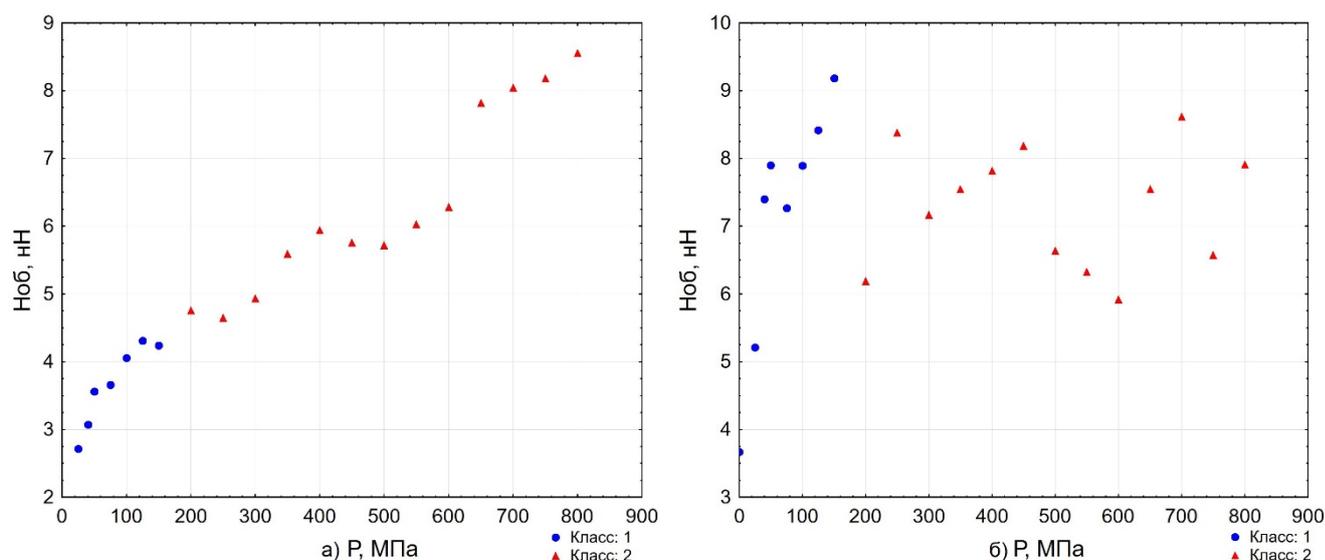


Рисунок 16 Изменение толщины пленки связанной воды в зависимости от величины стрессового давления на глины: а) каолиновая; б) бентонитовая

В каолиновой глине рост давления вызывает повышение толщины адсорбционного слоя воды от 2,8 до 8,7 нм. Увеличение толщины пленки примерно в 3 раза может быть вызвано увеличением электрического заряда поверхности за счет формирования дефектов в кристаллической решетке минералов, боковых сколов структурных слоев и увеличении числа активных энергетических центров. Кроме того, по результатам низкотемпературной физической адсорбции, площадь удельной поверхности в каолиновой глине уменьшается при воздействии давлений. Таким образом, увеличение толщина пленки связанной воды является закономерной реакцией поверхности минералов на увеличение энергии и уменьшении площади распространения этой энергии.

При модифицировании бентонитовой глины давлениями от 0 до 150 МПа, толщина пленки также закономерно увеличивается от 3,6 до 9,2 нм. Однако при дальнейшем увеличении стрессового давления рост связанной пленки воды в бентонитовой глине прекращается и остается равной примерно 7 нм. Это может быть связано с ростом площади удельной поверхности в бентонитовой глине при данных давлениях и распределением адсорбированной жидкости по всей минеральной поверхности.

Значимость влияния давления на увеличение пленки адсорбированной воды изучалось корреляционным анализом. (таблица 8). В классе 2 связи менее тесные, о чем свидетельствуют полученные коэффициенты корреляции, а в бентонитовой глине статистической связи между показателями не наблюдается.

Таблица 8 –Результаты корреляционного анализа между толщиной пленки связанной воды на поверхности образцов Ноб и стрессовым давлением  $R^*$

	Каолиновая глина		Бентонитовая глина	
	$r$	$r_T$	$r$	$r_T$
Класс 1	0,99	0,75	0,94	0,71
Класс 2	0,96	0,55	0,14	0,55

\*  $r$  – расчетное значение коэффициента корреляции;  $r_T$  – критические значения коэффициентов корреляции  $r_T$  в зависимости от количества наблюдений при  $\alpha=0.05$

Высокие значения толщины пленки связанной воды в бентонитовой глине можно объяснить особенностями протекания процесса адсорбции на

поверхностях минерала монтмориллонит. При взаимодействии монтмориллонита с парами воды, часть молекул адсорбируется на внешних базальных поверхностях, а другая часть занимает внутренних базальные поверхности минерала, раздвигая слои монтмориллонита и увеличивая межслоевое пространство. Для глин каолинитового состава, не обладающих внутрикристаллическим набуханием, процессы адсорбции протекают без осложняющих факторов [11].

Адсорбция паров воды на поверхности глинистых минералов проходит в 2 этапа: мономолекулярной (первичной) и полимолекулярной (вторичной) адсорбции. В первом случае, происходит непосредственное взаимодействие паров воды с поверхностью минерала, при этом энергия взаимодействия с поверхностью – наибольшая, поэтому свойства влаги мономолекулярной адсорбции существенно отличаются от свойств свободной воды: ее молекулы имеют островное расположение на поверхности; она не растворяет солей; процесс переноса этой влаги осуществляется лишь при переходе ее в пар путем диффузии последнего [11].

Таким образом, толщина пленки связанной воды, характеризующаяся количеством адсорбированной воды и площадью активной поверхности, возрастает в каолиновой глине при исследуемых давлениях за счет возрастания массы связанной воды и уменьшению активной поверхности. В бентонитовой глине увеличение массы связанной воды компенсируется увеличением площади активной поверхности.

### ***3.5 Изменение фазового контраста поверхности глин, модифицированных высоким давлением***

#### ***3.5.1 Фазовый контраст как показатель энергетического потенциала поверхности***

Поверхность образца характеризуется неоднородностью своих свойств. Каждая точка поверхности может отличаться от соседней за счет локальной разности в дефектах кристаллической решетки и ее строении, плотности

сложения, локальной жесткости, пористости, наличия или отсутствия избыточного заряда поверхности, толщины и свойств пленки связанной воды и т.п. Совокупность перечисленных свойств формирует условия взаимодействия зонда и поверхности.

В полуконтактном режиме сканирования образца, кантилевер атомно-силового микроскопа испытывает вынужденные колебания с постоянной амплитудой ( $a$ ), частотой ( $\omega$ ) и фазой колебания ( $\varphi^\circ$ ), устанавливая постоянный контур колебания. При этом, энергия, требуемая системе для возбуждения колебаний, в точности равна энергии, рассеиваемой этой системой. В этом режиме колебания кантилевера производятся на частоте близкой к резонансной, в положении непосредственно над поверхностью, так, что наконечник контактирует с поверхностью только в течение очень короткого времени.

При отсутствии влияния энергетической составляющей поверхности, амплитуда, частота и фаза колебаний будут постоянными, однако по мере приближения к поверхности, зонд АСМ начинает испытывать влияние поверхности. Энергетический заряд поверхности изменяет колебательный контур, замедляя или ускоряя зонд, тем самым изменяя амплитуду, частоту и фазу колебаний (рисунок 17).

Величина сдвига фазы колебаний во многом определяется свойствами зонда, характеристиками колебательного контура и энергией, затрачиваемой на колебания и может быть рассчитана по формуле 2 [16]

$$\sin \varphi = \frac{\omega A}{\omega_0 u_0} + \frac{QE_{ps}}{\pi k u_0 A} \quad (8)$$

где  $E_{ps}$  – энергия, идущая на восполнение потерь при диссипативном взаимодействии зонда с образцом;  $Q$  – добротность зонда;  $k$  – жесткость зонда;  $\omega$ ,  $A$ ,  $u$  – характеристики колебательного контура.

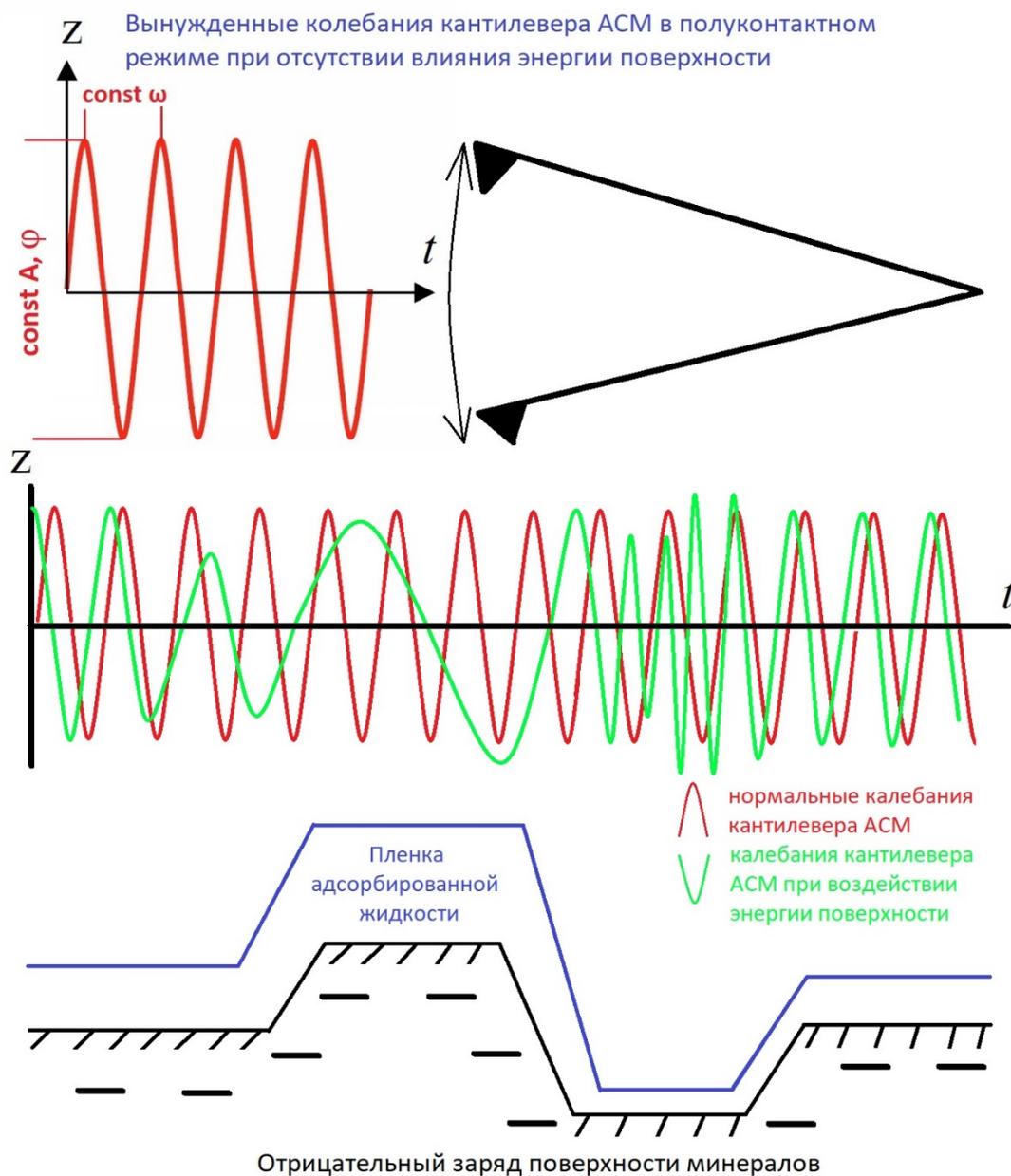


Рисунок 17 Влияние энергетического потенциала поверхности на изменение колебательного контура зонда АСМ

Таким образом, при сканировании поверхности образца изменяется колебательный контур, при этом система обратной связи атомно-силового микроскопа фиксирует данное изменение через регистрацию фазы колебаний в каждой точке сканирования [16, 91]. Полученная разность фаз между возбуждающим колебанием и обнаруженным колебанием кантилевера называется фазовым контрастом или фазовым сдвигом (рисунок 18).

Таким образом, значения фазового сдвига позволяют косвенно оценить энергетический потенциал поверхности, в каждой точке при сканировании

образца. Согласно [50, 72], уменьшение разности фаз возникает из-за более сильного взаимодействия зонда с образцом, что создает контраст на изображении фазы. Из рисунка 18 видно, что более высокие значения фазового контраста соответствуют пространству между частицами. На поверхности частиц, наоборот, значения контраста понижены. Это позволяет сделать следующие выводы: 1) при переходе от поверхности одной частицы к поверхности другой, в пространстве между ними происходит резкий сдвиг фазы, что говорит о смене энергетического потенциала, локальной жесткости, плотности и пористости поверхности образца; 2) пространство между частицами характеризуется меньшим энергетическим потенциалом, чем поверхности частиц минералов.

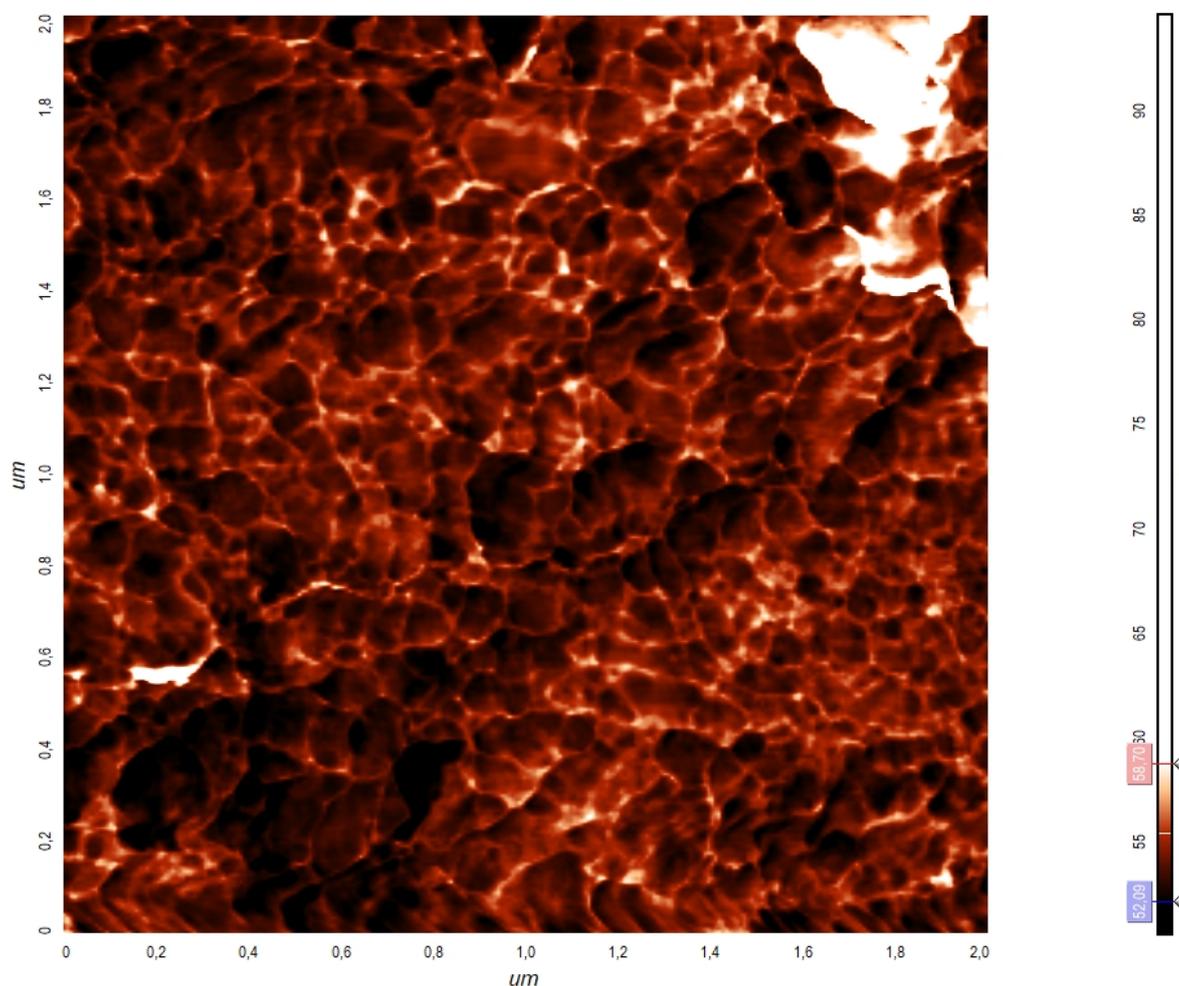


Рисунок 18 Распределение фазового контраста поверхности бентонита, модифицированного давлением в 350 МПа.

### 3.5.2 Результаты оценки фазового контраста поверхности

Влияние стрессового давления со сдвигом на изменение фазового контраста поверхности представлены на рисунке 19. В качестве показателя, характеризующего величину фазового контраста выбран показатель амплитуды колебания угла сдвига фазы (Peak to Peak,  $S_y^\circ$ ) – разность между максимальным и минимальным значениями величины сдвига фазы колебаний на отсканированном участке поверхности образца размером 0,5x0,5 мкм.

Как видно из полей корреляции (рис. 19), фазовый контраст поверхности глинистых частиц изменяется в глинах различного минерального состава по-разному. 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. Причем из графиков видно, что влияние давления на изменение сдвига фазы в наибольшей степени проявляется в классе 1 (при  $P < 150$  МПа), особенно для монтмориллонитовой и бентонитовой глины. Во втором классе процессы затухают.

Из графиков видно, что для глин монтмориллонитового состава, при величине давления  $P=150-200$  МПа, поверхность образцов характеризуется наибольшей энергетической активностью. Об это свидетельствуют минимальные значения величины сдвига фазы  $\Phi^\circ$ . В каолиновой глине минимальные значения сдвига фазы достигаются при давлениях  $P=500-800$  МПа. Данные выводы не противоречат, а наоборот, дополняют сведения о формировании на поверхности частиц пленки связанной воды и формировании сил адгезии.

Влияние давления на изменение фазового контраста оценено корреляционным анализом. Наличие статистических связей между изучаемыми показателями (таблица 9) подтверждает влияние давления уплотнения на формирование фазового контраста. При этом во втором классе связи менее тесные, о чем свидетельствуют полученные коэффициенты корреляции, а в бентонитовой глине в классе 2 статистической связи между показателями не наблюдается.

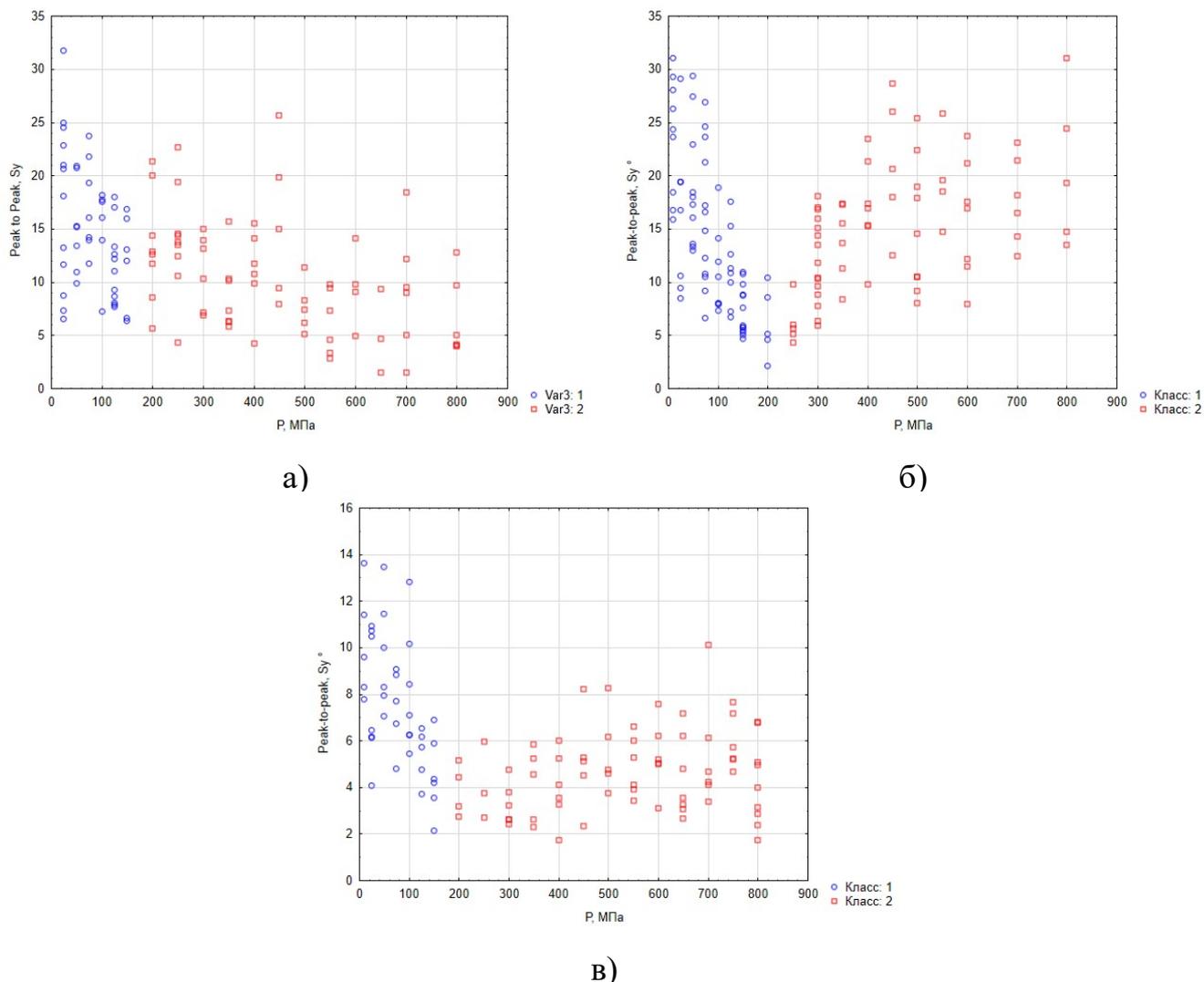


Рисунок 19 Изменение от величины стрессового давления на глины: а) каолиновая; б) монтмориллонитовая; в) бентонитовая

Таблица 9 – Результаты корреляционного анализа между фазовым контрастом поверхности образца и стрессовым давлением  $P^*$

	Каолиновая глина		Монтмориллонитовая глина		Бентонитовая глина	
	$r$	$r_T$	$r$	$r_T$	$r$	$r_T$
Класс 1	-0,86	0,29	-0,71	0,24	-0,57	0,31
Класс 2	-0,69	0,24	0,47	0,23	0,26	0,23

\* $r$  – расчетное значение коэффициента корреляции;  $r_T$  – критические значения коэффициентов корреляции  $r_T$  в зависимости от количества наблюдений при  $\alpha=0.05$

Таким образом, подтверждено влияние давления на изменение микроструктуры, шероховатости и энергетического потенциала на поверхности глинистых частиц, которые оказывают влияние на величину силы адгезии. Однако, вышеперечисленные факторы могут оказывать разнонаправленное

влияние на адгезионное взаимодействие. Поэтому следует изучить как отдельное, так и совместное влияние микроструктуры, шероховатости и энергетического потенциала поверхности глин на формирование сил адгезии.

## ГЛАВА 4. Формирование сил адгезии глин, обработанных давлением

### *4.1 Влияние состава и структуры глин на формирование сил адгезии*

Зависимость между исследуемыми переменными определялась посредством применения корреляционного анализа. В отличие от аналогичных анализов, приведенных в главах 2 и 3, в данном случае, в виду наличия единичных определений площади активной поверхности и толщины пленки связанной воды, корреляционные зависимости определялись по средним арифметическим значениям каждого исследуемого показателя. Результатам расчетов коэффициентов корреляции приведены в таблице 10. Подробная оценка полученных результатов приведены в п. 4.1.1-4.1.4.

#### *4.1.1 Влияние площади удельной поверхности на формирование силы адгезии*

В качестве показателя, характеризующего структурные особенности глин, был параметр площади удельной поверхности глин, так как его можно назвать комплексной характеристикой, учитывающей размер и форму частиц, а также их пространственное соотношение. Диаграммы рассеяния для площади удельной поверхности и силы адгезии приведены на рисунке 20.

Из диаграмм рассеяния видно, что для глин каолинового и монтмориллонитового состава влияние площади удельной поверхности на формирование силы адгезии различно.

В каолиновой глине повышение площади удельной поверхности приводит к уменьшению сил адгезии. Это подтверждают отрицательные значения расчетных коэффициентов корреляции (-0,79 и -0,78 для  $F_p$  и  $F_m$ , соответственно, при диапазоне давлений  $P=0-150$  МПа; -0,74 и -0,79 – при давлениях от 150 до 800 МПа). Критические (табличные) значения коэффициентов корреляции составили 0,75 (при объеме выборки  $n=7$ ) и 0,55 (при объеме выборки  $n=13$ ) для первого и второго класса, соответственно. Таким образом, при воздействии на каолиновую глину высоких давлений происходит агрегация частиц, вызывающее уменьшение площади активной поверхности. При агрегации глинистых частиц в

крупные коллоиды, на поверхности последних высвобождается дополнительная энергия – совокупный электрический заряд, который и вызывает повышение силы адгезии.

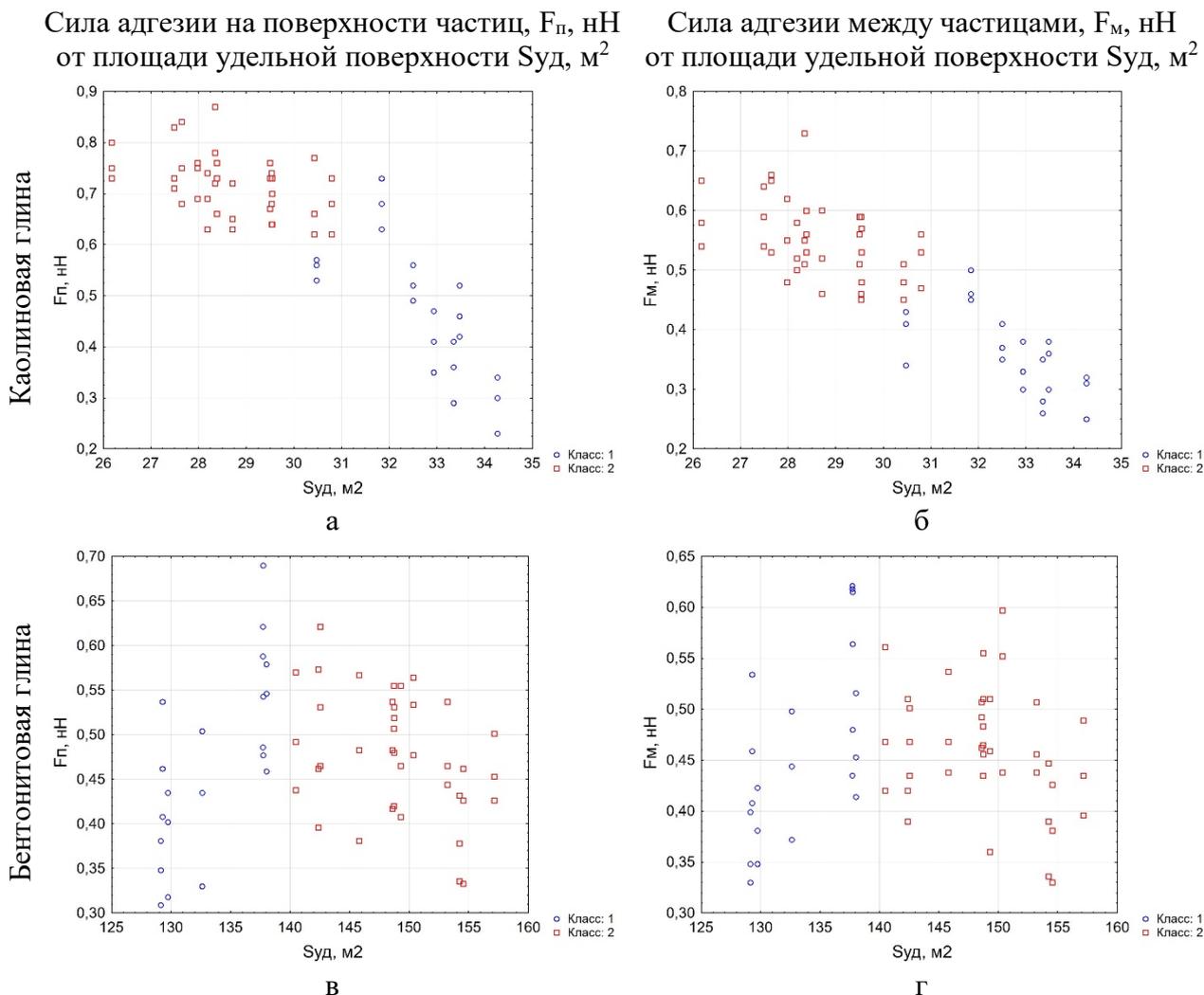


Рисунок 20 Диаграмма рассеяния для силы адгезии ( $F$ ) и площади удельной поверхности ( $S_{уд}$ )

В бентонитовой глине, наоборот, силы адгезии повышаются при увеличении площади активной поверхности при давлениях  $P=0-150$  МПа. При дальнейшем увеличении давления подобная зависимость не выявляется, наблюдается лишь тенденция к обратной связи между исследуемыми показателями. Коэффициенты корреляции для второго класса давлений также являются незначимыми –  $-0,36$  и  $-0,28$  для  $F_{п}$  и  $F_{м}$ , соответственно.

Таблица 10 – Итоговая корреляционная матрица при  $\alpha=0.05^*$

Каолиновая глина															
Класс 1 (P=0-150 МПа)								Класс 2 (P=200-800 МПа)							
	P, МПа	Fп, нН	Fм, нН	Rс, нм	Ноб, нН	Sa, м <sup>2</sup> /г	Ф°		P, МПа	Fп, нН	Fм, нН	Rс, нм	Ноб, нН	Sa, м <sup>2</sup> /г	Ф°
P, МПа	1,00	0,99	0,93	0,96	0,92	-0,82	-0,86	P, МПа	1,00	0,93	0,93	-0,62	0,94	-0,72	-0,69
Fп, нН	0,99	1,00	0,90	0,92	0,93	-0,79	-0,81	Fп, нН	0,93	1,00	0,84	-0,47	0,95	-0,74	-0,53
Fм, нН	0,93	0,90	1,00	0,85	0,87	-0,78	-0,82	Fм, нН	0,93	0,84	1,00	-0,54	0,89	-0,79	-0,79
Бентонитовая глина															
Класс 1 (P=0-150 МПа)								Класс 2 (P=200-800 МПа)							
	P, МПа	Fп, нН	Fм, нН	Rс, нм	Ноб, нН	Sa, м <sup>2</sup> /г	Ф°		P, МПа	Fп, нН	Fм, нН	Rс, нм	Ноб, нН	Sa, м <sup>2</sup> /г	Ф°
P, МПа	1,00	0,71	0,57	0,75	0,83	0,87	-0,85	P, МПа	1,00	-0,39	-0,33	-0,19	0,03	0,96	0,62
Fп, нН	0,71	1,00	0,94	0,84	0,51	0,71	-0,54	Fп, нН	-0,39	1,00	0,87	0,44	-0,27	-0,36	-0,03
Fм, нН	0,57	0,94	1,00	0,80	0,42	0,63	-0,36	Fм, нН	-0,33	0,87	1,00	0,33	-0,41	-0,28	0,00
Монтмориллонитовая глина															
Класс 1 (P=0-150 МПа)								Класс 2 (P=200-800 МПа)							
	P, МПа	Fп, нН	Fм, нН	Rс, нм	Ноб, нН	Sa, м <sup>2</sup> /г	Ф°		P, МПа	Fп, нН	Fм, нН	Rс, нм	Ноб, нН	Sa, м <sup>2</sup> /г	Ф°
P, МПа	1,00	0,94	0,91	0,82	-	-	-0,89	P, МПа	1,00	-0,81	-0,83	0,11	-	-	0,79
Fп, нН	0,94	1,00	0,97	0,83	-	-	-0,92	Fп, нН	-0,81	1,00	0,95	-0,16	-	-	-0,86
Fм, нН	0,91	0,97	1,00	0,80	-	-	-0,89	Fм, нН	-0,83	0,95	1,00	-0,27	-	-	-0,84

Таким образом, в бентонитовой глине при возрастании нагрузок от 0 до 800 МПа происходит диспергация частиц и формирование глинистой фракции  $<0,1$  мкм, площадь удельной поверхности при этом возрастает. Однако влияние на формирование силы адгезии данные процессы оказывают только при давлениях  $P=0-150$  МПа. Вероятно, дефекты кристаллических структур, происходящие в процессе дробления коллоидов, в большей степени оказывают влияние на энергетические характеристики поверхности.

#### *4.1.2 Влияние дефектности на уровне частицы – шероховатости – $R_c$ на формирование силы адгезии*

Шероховатость исследуемых образцов может характеризовать энергетический потенциал поверхности, исходя из предположения о формировании энергетически активных центров при воздействии стрессового давления, в первую очередь, на возвышенных участках микрорельефа образцов. Концентрация дефектов в подобных местах, формирующихся при взаимодействии сжимающих обойм с глинистыми минералами, вызовет локальное повышение электрического заряда. Поэтому влияние шероховатости поверхности глинистых частиц на формирование силы адгезии должно быть существенным.

По результатам корреляционного анализа (таблица 10), для всех исследуемых глин, при воздействии давлений от 0 до 150 МПа наблюдаются значимые коэффициенты корреляции. При этом, при модифицировании глин давлениями свыше 150 МПа статистические связи между исследуемыми показателями пропадают. Диаграммы рассеяния приведены на рисунке 21.

Отсутствие статистических связей между исследуемыми показателями во втором классе объясняется высокой дисперсией результатов определения шероховатости, при данных значениях сжимающих давлений. 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, хоть и с большой дисперсией результатов.

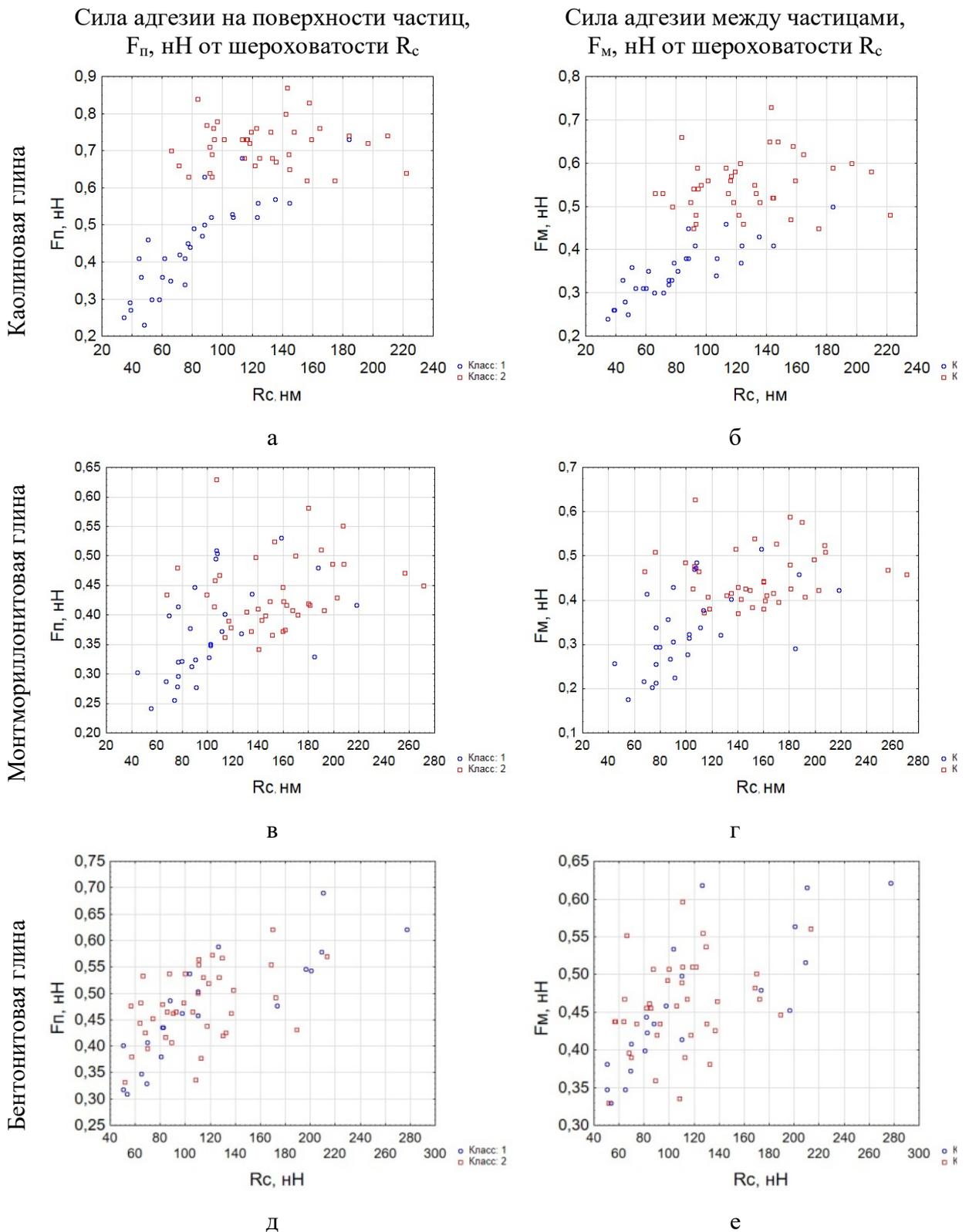


Рисунок 21 Изменение сил адгезии от шероховатости поверхности частицы: а и б – между  $F_{п}$  и  $R_c$ , в и г – между  $F_{м}$  и  $R_c$  монтмориллоновой и каолиновой ГЛИН

#### *4.1.3 Влияние толщины пленки связанной воды на формирование силы адгезии*

Наличие на поверхности глинистых частиц пленки связанной воды приводит к появлению дополнительных удерживающих сил, за счет формирования водного мениска при отрыве зонда АСМ от поверхности, при этом увеличивая адгезионное взаимодействие.

Величина удерживающих сил будет определяться, главным образом, физическими свойствами жидкости, формирующей пленку, а также ее толщиной. Толщина пленки определяется прежде всего электрическим зарядом на поверхности минералов, является индикатором энергетики частиц, поэтому, чем больше толщина пленки адсорбированной воды, тем выше локальная энергия поверхности. Также, исходя о предположении погружения зонда АСМ в слой жидкости, толщина данного слоя будет определять глубину погружения кремниевого наконечника и величину удерживающих сил.

Диаграммы рассеяния между исследуемыми показателями представлены на рисунке 22. 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). Критические (табличные) значения коэффициентов корреляции составили 0,75 (при объеме выборки  $n=7$ ) и 0,55 (при объеме выборки  $n=13$ ) для первого и второго класса, соответственно.

В бентонитовой глине статистической связи между исследуемыми показателями не выявлено. Расчетные значения коэффициентов корреляции ниже критических для данных объемов выборки. Исключением является слабая связь между  $F_p$  и  $N_{об}$  во втором классе. При приложении нагрузок свыше 150 МПа наблюдается тенденция к понижению адгезионного взаимодействия с ростом толщины адсорбционного слоя. Вероятно, в данном интервале исследований, формирование силы адгезии происходит при совокупном влиянии энергетического потенциала глинистых частиц, их размера и дефектности.

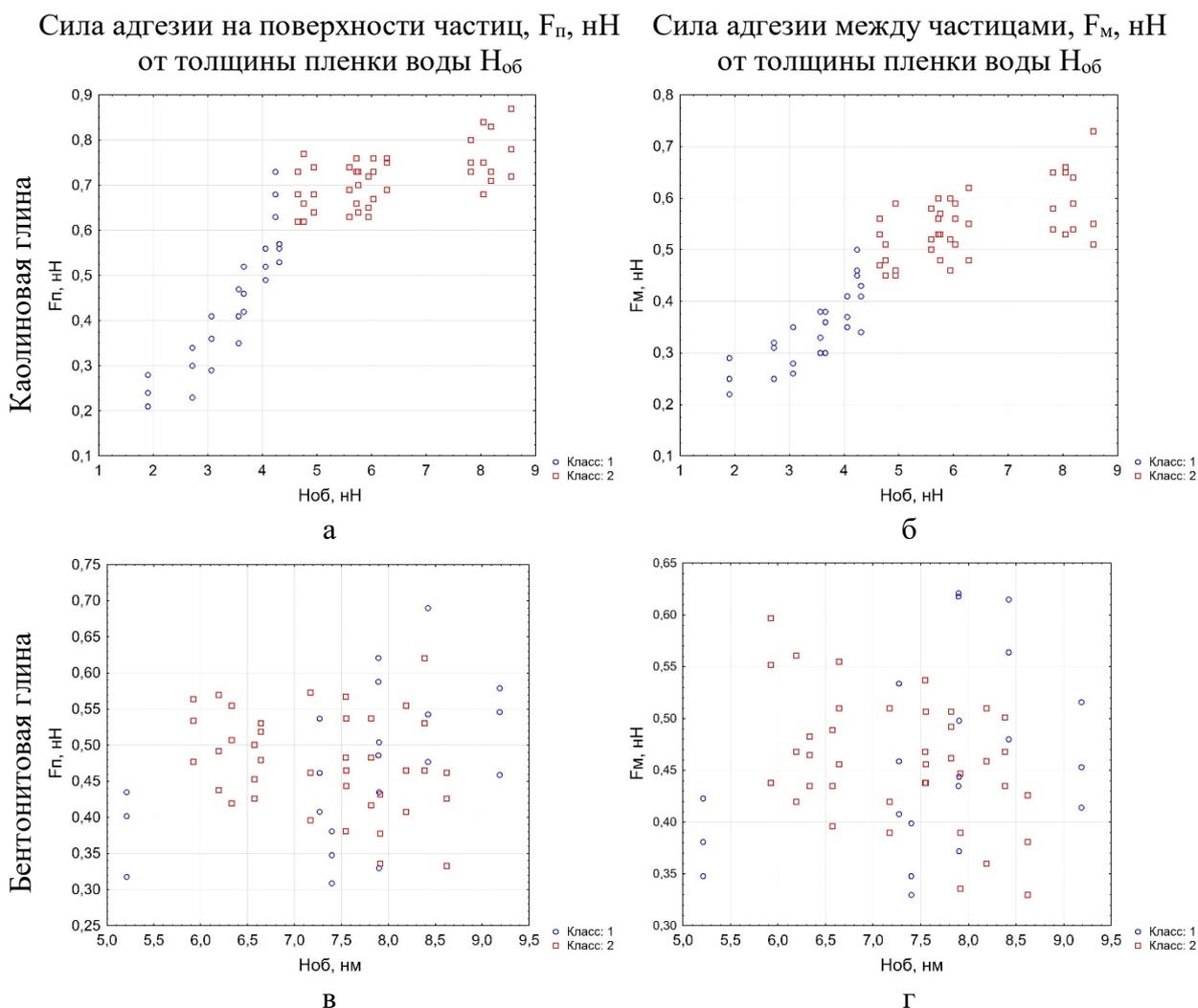


Рисунок 22 Изменение сил адгезии ( $F$ ) от толщины пленки адсорбированной ( $H_{об}$ ) воды на поверхности глинистых частиц и в пространстве между ними

#### 4.1.4 Влияние фазового контраста на формирование силы адгезии

Фазовый контраст косвенно характеризует совокупность неоднородностей поверхности образца, к которым относятся дефекты кристаллической решетки, плотность сложения, локальная жесткость, пористость структуры и др., с точки зрения их влияния на условия взаимодействия зонда и поверхности.

Диаграммы рассеяния между фазовым контрастом поверхности и силой адгезионного взаимодействия представлены на рисунке 23. Из полей корреляции наблюдается общая тенденция: с увеличением фазового сдвига силы адгезии уменьшаются. Это подтверждается результатами корреляционного анализа. Для всех исследуемых глин при  $P=0-150$  МПа величина расчетных коэффициентов корреляции превысила критические (табличные) значения (таблица 10).

В каолиновой и монтмориллонитовой глине, статистические связи между показателями обнаружались также при давлениях свыше 150 МПа.

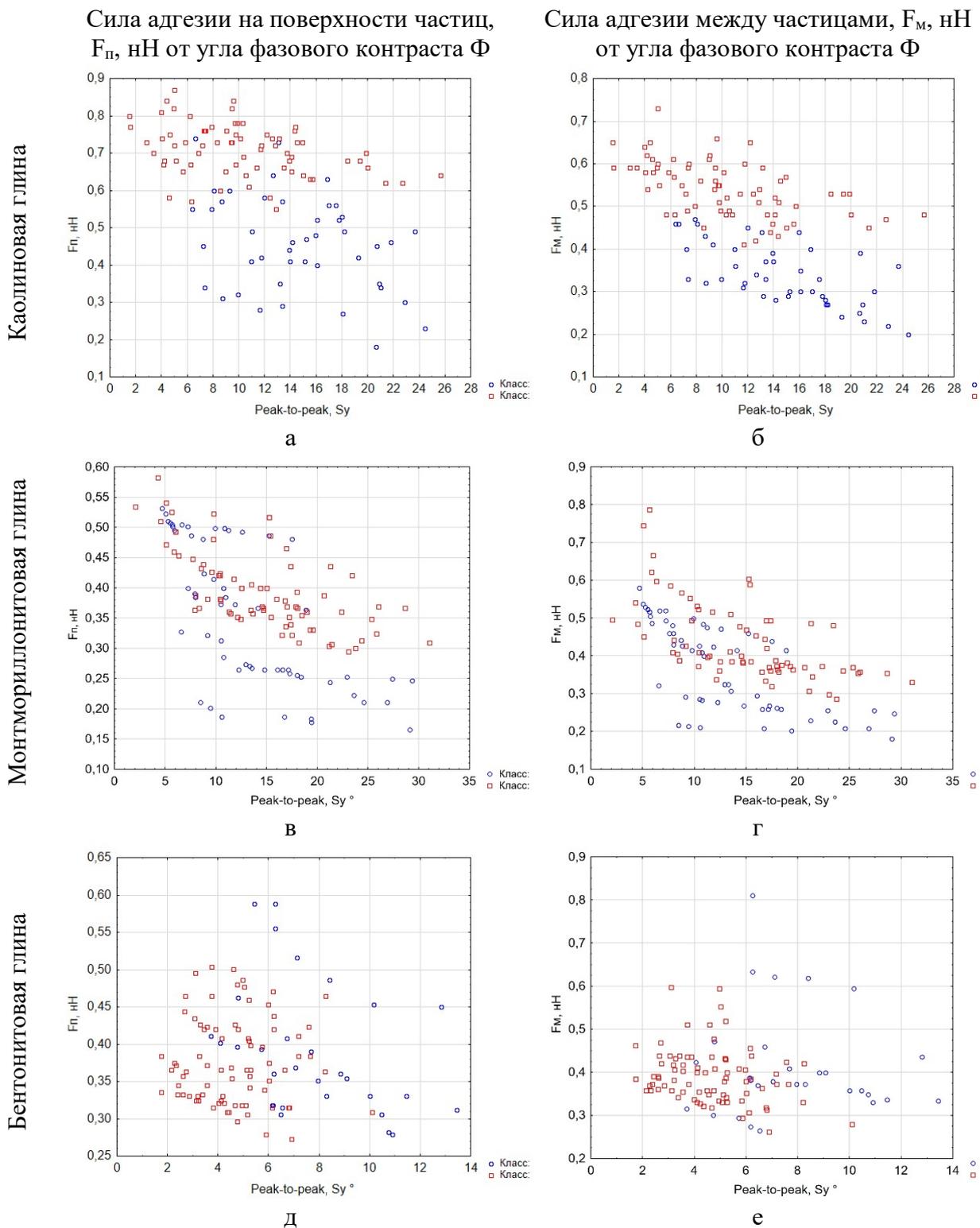


Рисунок 23 Изменение сил адгезии ( $F$ ) от угла фазового сдвига поверхности глинистых частиц и в пространстве между ними

#### 4.1.5 Выделение ведущих показателей состава и структуры глин в формировании сил адгезии

При изучении обособленного влияния изучаемых показателей структуры и морфологии глин на формирование силы адгезии (или его отсутствии), можно оценить статистическую значимость влияния каждого фактора с последующим выделением наиболее существенного показателя. Одним из методов, оценивающим тесноты связи случайных величин, является анализ ранговых корреляций с выделением коэффициента ранговой корреляции Спирмена.

Под рангом понимается номер выборочного значения исследуемой величины в ранжированной по возрастанию выборке. При упорядочивании совокупности по анализируемым переменным, связь между которыми изучается, совпадение рангов показателей соответствует максимальной силе прямой связи между ними. Тесная обратная связь между показателями формируется при максимальной противоположности исследуемых рангов. Отличительной особенностью данного метода является отсутствие требований о характере распределения признаков в генеральной совокупности, так как коэффициент ранговой корреляции характеризует силу связи порядковых признаков, представляющих собой ранги.

Расчет ранговой корреляции происходит в несколько этапов. На первом этапе исследуемые переменные упорядочивают по возрастанию и с присваиванием каждому значению ранга, обозначаемым натуральным числом. В случае наличия одинаковых значений, им присваиваются одинаковое значение ранга, равное среднему арифметическому рангов этих значений. На следующем этапе определяется разность рангов каждой пары сопоставляемых значений, которая далее возводится в квадрат и находится общая сумма квадратов разностей рангов по формуле:

$$\rho = 1 - \frac{6 \sum d_i^2}{n^3 - n} \quad (9)$$

где  $d$  – разность между рангами исследуемых переменных;

$n$  – количество сопоставляемых пар.

Значения коэффициентов ранговой корреляции находятся в интервале от  $-1$  до  $+1$  ( $p=0$  указывает на отсутствие корреляции), а его значимость зависит от объема выборки и может быть определена по таблице критических значений коэффициента корреляции Пирсона.

Анализ ранговых корреляций выполнен между силами адгезии и описанных ранее факторов для всех исследуемых глин. Анализ проводился по каждому классу для средних арифметических значений исследуемых показателей при определенной степени уплотнения. Исходные данные для расчетов приведены в приложении 4.

Пример расчета ранговой корреляции для силы адгезии на поверхности частиц и шероховатости поверхности в каолиновой глине при давлениях  $P=25-150$  МПа (первый класс) приведен в таблице 11.

Таблица 11 – Расчет ранговой корреляции между  $F_{п}$  и  $R_c$  в каолине при  $P=25-150$  МПа

№ п/п	P, МПа	$F_{п}$ , нН	$R_c$ , нм	Ранжирование				Сравнение рангов		Разность рангов $d_i$	$d_i^2$
				$F_{п}$ , нН	$R_x$	$R_c$ , нм	$R_y$				
1	25	0,289	60,190	0,289	1	48,603	1	1	2	-1	1
2	40	0,310	48,603	0,310	2	60,190	2	2	1	1	1
3	50	0,364	65,533	0,364	3	65,533	3	3	3	0	0
4	60	0,402	71,137	0,402	4	71,137	4	4	4	0	0
5	75	0,473	76,323	0,473	5	76,323	5	5	5	0	0
6	90	0,517	85,700	0,490	6	85,700	6	7	6	1	1
7	100	0,490	116,261	0,517	7	116,261	7	6	7	-1	1
8	125	0,568	121,663	0,568	8	121,663	8	8	8	0	0
9	150	0,627	128,382	0,627	9	128,382	9	9	9	0	0
Сумма											4
Коэффициент ранговой корреляции $r$											0,97

При выборке  $n=9$ , критическое значение коэффициента ранговой корреляции  $r_{\alpha}$  составит 0,67 при доверительном интервале  $p=0.05$ . Таким образом, между изучаемыми переменными наблюдается тесная статистическая связь.

Подобные расчеты проведены между всеми изучаемыми показателями для всех исследуемых глин. Результаты расчета ранговой корреляции приведены в таблице 12.

Таблица 12 – Результаты расчета ранговой корреляции

Каолиновая глина P=25-150 МПа						
	Гп, нН	Гм, нН	Рс, нм	Ноб, нН	Sa, м <sup>2</sup> /г	Ф, °
Гп, нН	1,00	0,93	0,97	0,96	-0,86	-0,86
Гм, нН	0,93	1,00	0,88	0,93	-0,93	-0,93
Каолиновая глина P=200-800 МПа						
Гп, нН	1,00	0,86	-0,39	0,93	-0,74	-0,55
Гм, нН	0,86	1,00	-0,63	0,90	-0,80	-0,80
Бентонитовая глина P=25-150 МПа						
	Гп, нН	Гм, нН	Рс, нм	Ноб, нН	Sa, м <sup>2</sup> /г	Ф, °
Гп, нН	1,00	0,82	0,75	0,54	0,75	-0,46
Гм, нН	0,82	1,00	0,32	0,14	0,32	-0,14
Бентонитовая глина P=200-800 МПа						
Гп, нН	1,00	0,86	-0,39	0,93	-0,74	-0,55
Гм, нН	0,86	1,00	-0,63	0,90	-0,80	-0,80
Монтмориллонитовая глина P=25-150 МПа						
	Гп, нН	Гм, нН	Рс, нм	Ноб, нН	Sa, м <sup>2</sup> /г	Ф, °
Гп, нН	1,00	0,77	0,66	-	-	-0,89
Гм, нН	0,77	1,00	0,77	-	-	-0,80
Монтмориллонитовая глина P=200-800 МПа						
Гп, нН	1,00	0,94	-0,11	-	-	-0,62
Гм, 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, в виду увеличения дисперсии в результатах 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.

В бентонитовой глине в первом классе активирующих давлений для силы адгезии, измеренной на поверхности частиц – Гп, значимыми являются показатели шероховатости и площади удельной поверхности. Для силы адгезии между частицами Гм значимых факторов по ранговому анализу при давлениях активации P=25-150 МПа выявить не удалось. Во втором классе, при давлениях

$P=200-800$  МПа, статистически высокое значение приобретают показатели толщины пленки связанной воды, площади удельной поверхности и фазового контраста.

Для монтмориллонитовой глины, в виду недостаточности экспериментальных данных, при оценке ранговой корреляции учитывались только шероховатость и фазовый контраст поверхности. Из двух показателей наибольшую значимость на формирование адгезионных сил оказывает фазовый контраст поверхности, поэтому его можно назвать ведущим.

Таким образом, используя корреляционные анализы Пирсона и Спирмена, была проведена оценка обособленного влияния микроструктурных показателей на формирование адгезионных свойств глин. 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.

#### ***4.2 Совместное влияние структуры и морфологии глин на формирование сил адгезии***

Анализ совместного влияния структурных и морфологических параметров глин, на формирование их адгезионных свойств проводилось анализом множественной линейной регрессии. Данная модель подразумевает под собой анализ совокупного воздействия нескольких исходных переменных на итоговый результат. Условием анализа множественной регрессии является наличие связи между моделируемым показателем ( $y$ ) и отдельными независимыми переменными ( $x_1, x_2, x_3 \dots$ ). Данная зависимость может быть простой или сложной, линейной или нелинейной, слабой или сильной, а также включать в себя определенные случайные компоненты. Однако совокупное влияние независимых переменных (регрессоров) на моделируемый показатель в условиях анализа проявляется линейно.

Анализ множественной регрессии позволяет решить следующие задачи:  
1) предсказать значение зависимой переменной, используя значения независимых; 2) определить относительную значимость независимых переменных  $x$  в формировании моделируемого показателя  $y$ ; 3) оценить значимость линейной связи.

При проведении анализа по 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.

Анализ множественной регрессии являлся пошаговым и состоял из нескольких этапов.

**1. Построение модели множественной линейной регрессии.** которая имела следующий вид:

$$F = a_0 + a_1 * S_{уд} + a_2 * R_c + a_3 * H_{об} + a_4 * \Phi^\circ$$

где:  $a_0$  – свободный член,  $a_1, a_2, a_3$  и  $a_4$  – коэффициенты уравнения.

**2. Поиск мультиколлинеарных факторов.** Если между независимыми переменными  $x_1, x_2, x_3, x_4$ , включенных в анализ, существует сильная статистическая связь (коэффициент корреляции  $r > 0.7$ ), их называют мультиколлинеарными. Наличие мультиколлинеарных факторов усложняет и искажает ранжирование остальных независимых переменных по степени их влияния на моделируемый зависимый показатель.

**3. Изучение относительной важности мультиколлинеарных факторов.** В случае наличия в исследуемой модели мультиколлинеарных факторов производилось исключение менее важного фактора из анализа. Относительная важность фактора на моделируемый показатель зависит от коэффициента корреляции между ними и значения стандартизованного коэффициента регрессии  $\beta$  (*beta*). Удалению подлежал фактор с меньшими коэффициентами

корреляции и регрессии, после чего модель перестраивалась уже с тремя независимыми факторами.

**4. Изучение значимости факторов на формирование моделируемого показателя.** Значимость факторов проверялась по показателю *p-value*, который показывает вероятность не подтверждения гипотезы, то есть отсутствие влияния независимых факторов на моделируемый показатель. В случае, если значение *p-value* превышает значение доверительного интервала 0.05, исследуемых независимый фактор не влияет на формирование зависимого, а значит, искажает регрессионную модель. Подобные показатели также исключались из анализа. Если подобных факторов несколько, они удалялись из модели последовательно, от большего *p-value* к меньшему, с обязательным перестроением модели и выполнением предыдущих этапов.

**5. Анализ остатков.** Данный этап производится для оценки качества построенной модели. Остатком называется разность между действительным (экспериментальным) и расчетным (предсказанным по уравнению регрессии) значениями моделируемого показателя. При анализе остатков, линейная форма считается верной, если распределение остатков является нормальным и, если они не зависят от предсказанных по уравнению регрессии значений зависимой переменной.

**6. Оценка приемлемости модели** производилась двумя методами. Первый метод заключался в анализе уровня значимости (*p-level*) полученной модели, который сравнивался с доверительным интервалом 0.05: чем ниже  $p-level < 0.05$ , тем более приемлема модель. Второй метод заключался в анализе коэффициента детерминации  $R^2$ , который показывает долю изменчивости зависимой переменной  $y$ , происходящую под одновременным воздействием всех включенных в модель независимых переменных  $x$ .  $R^2$  изменяется от 0 до 1, и чем он больше, тем выше качество модели. При  $R^2 < 0.3$  модель характеризуется неадекватным подбором факторов.

**7. Построение прогноза.** Полученное уравнение регрессии рассчитывается для некоторых значений независимых переменных с целью прогноза моделируемого показателя.

Регрессионные модели рассчитывались для всех исследуемых глин, для каждого класса давлений, как для силы адгезии на поверхности частиц, так и для силы адгезии в пространстве между частицами. Результаты расчетов приведены в таблице 13.

Таблица 13 – Результаты множественной линейной регрессии

Глина	Класс	Уравнение регрессии	Остатки	Погрешность, %	p-level	R <sup>2</sup>
Каолиновая	1	$F_{п} = -0.151 + 0.00135R_{с} + 0.1367H_{об}$	0.001540	0.332613	0.000000	0.858
		$F_{м} = 0.1234 + 0.001R_{с} + 0.041H_{об}$	-0.001523	-0.42542	0.000010	0.735
	2	$F_{п} = -0.393 + 0.0056H_{об} + 0.0018\Phi$	0.005268	0.734728	0.000000	0.587
		$F_{м} = 0.221 + 0.0393H_{об} + 0.0083\Phi$	0.008666	1.575636	0.000001	0.540
Бентонитовая	1	$F_{п} = 0.3096 + 0.00134R_{с}$	0.002024	0.431557	0.000002	0.703
		$F_{м} = 0.3284 + 0.0011R_{с}$	-0.003175	-0.69022	0.000016	0.633
	2	$F_{п} = 0.5311 + 0.000748R_{с} - 0.0184H_{об}$	0.005445	1.139121	0.006259	0.746
		$F_{м} = 0.6023 + 0.00049R_{с} - 0.0267H_{об}$	0.008885	1.931522	0.004625	0.758
Монтморил- лонитовая	1	$F_{п} = 0.386 + 0.001379R_{с} - 0.01016\Phi$	0.000580	0.1491	0.000002	0.765
		$F_{м} = 0.381 + 0.00145R_{с} - 0.0126\Phi$	0.010712	3.00056	0.000007	0.733
	2	$F_{п} = 0.44725 + 0.0012R_{с} - 0.01165\Phi$	0.000000	0.00	-0.008162	0.648
		$F_{м} = 0.46775 + 0.0009R_{с} - 0.00925\Phi$	0.000001	0.000214	-0.001695	0.597

Проанализируем полученное прогнозное уравнение для силы адгезии  $F_{п}$  в каолиновой глине при давлениях  $P=0-150$  Па (1 класс):

$$F_{п} = -0.151 + 0.00135R_{с} + 0.1367H_{об}$$

Исходя из коэффициентов уравнения, можно заключить следующие выводы: 1) ведущими показателями при формировании силы адгезии при данных условиях являются шероховатость образца и толщина пленки связанной воды; 2) при увеличении шероховатости образца на 1 нм сила адгезии увеличится в 0.00135 нН; 3) при увеличении толщины пленки связанной воды на 1 нм сила адгезии увеличивается в 0.1367 раз.

Анализ остатков показал, что погрешность прогноза силы адгезии по полученному уравнению составляет 0.3326%. Значимость уравнения по величине *p-level* составляет 0.000, что во много раз меньше доверительного интервала 0.05. Полученный коэффициент детерминации  $R^2=0.858$  показывает, что модель учитывает факторы, влияющие на формирование силы адгезии, более чем на 85%.

Таким образом, результатами анализа множественной регрессии стало получение прогнозных уравнений, учитывающих только ведущие показатели в формировании адгезионных свойств глин при определенных условиях. Все уравнения являются значимыми, погрешность прогноза силы адгезии от факторов не превышает 3%, а правильность моделей и учтенных в них факторах изменяется от 54 до 86%.

По степени влияния исследуемых параметров на формирование силы адгезии выяснилось, что первостепенные факторы, формирующие адгезионные свойства в глинах каолинового и монтмориллонитового составом оказались различными.

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 (бentonитовая и монтмориллонитовая глины) ведущими факторами в формировании сил адгезии являются шероховатость и фазовый контраст поверхности. Стоит отметить, что при расчетах множественной линейной регрессии в монтмориллонитовой глине учитывались только шероховатость и фазовый контраст поверхности.

При этом площадь удельной поверхности глин оказывает второстепенное влияние. Данный результат можно объяснить тем, что площадь удельной поверхности косвенно определяет адгезионные свойства, за счет влияния на формирование пленки связанной воды и ее толщины.

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, в свою очередь зависит формирование активных энергетических центров.

3) Далее 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, определяется 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.

Таким образом, формирование сил адгезии на поверхности частиц глин связано с влиянием шероховатости и толщины пленки адсорбированной воды, остальные факторы имеют подчиненное значение.

## 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 ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алванян К.А. Закономерности изменения физико-химических свойств бентонитовой глины, обработанной высоким давлением: дисс. кандидата геол.-мин. наук: 25.00.08 / К.А. Алванян; Пермский национальный исследовательский политехнический университет. – Пермь, 2021. – 105 с.
2. Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ//Успехи химии, 2006. Т.75. №3. С.203-216.
3. Галкин В.И., Растегаев А.В., Галкин С.В. Вероятностно-статистическая оценка нефтегазоносности локальных структур. Изд-во УРО РАН, Екатеринбург, 2001. 285с.
4. Гойло Э.А. Кристаллохимия трансформации слоистых силикатов. Диссертация, Санкт-Петербург госунивер., 1997.70с.
5. ГОСТ 9.302-88 Покрытия металлические и неметаллические, неорганические. Методы контроля.
6. Григорьев М.В., Молчунова Л.М., Буюкова С.П., Кульков С.Н. Влияние механической обработки на структуру и свойства порошка нестехиометрического карбида титана//Изв. Высших учебных заведений. Физика. 2013.Т.56,№7/2.С. 206-210.
7. Демиденко Л.М. Высокоогнеупорные композиционные покрытия. - М.: Металлургия, 1979. - 216с.
8. Дерягин Б. В., Чураев Н. В., Муллер В. М. Поверхностные силы. М.: Наука, (1985) – 398с.
9. Зимон А.Д. Адгезия пленок и покрытий. - М.: Химия, 1977. - 351 с.
10. Злочевская Р.И., Королев В.А. Электроповерхностные явления в глинистых породах. – М.: Изд-во Моск. гос. ун-та, 1988. – 177 с.

11. Злочевская Р.И., Королев В.А., Кривошеева З.А., Квливидзе В.И., Воробьева Л.Г. Состояние воды в глинистых породах // Вестник Московского университета. СЕР. 4, ГЕОЛОГИЯ, №6. 1986 С. 39-53.
12. Кара-Сал Б.К., Сапелкина Т.В. Повышение адсорбционных свойств глинистых пород Тувы в зависимости от методов активации// Актуальные проблемы современной науки.. ISSN 1680-272. 2012-№5. с.158-162.
13. Королев В.А., Нестеров Д.С. Физико- химические закономерности изменения электрических зарядов частиц глинистых грунтов // Инженерная геология. – 2017. – № 4. – С. 50–60. DOI: 10.25296/1993-5056-2017-4-50-60
14. Круглицкий Н.Н. Физико-химические основы регулирования свойств дисперсий глинистых минералов: автореф. дисс. доктора хим. наук / Н.Н. Круглицкий; Киевский политехн. ин-т. – Киев, 1967. – 43 с.
15. Марченко Ю.А., Перун Н.В., Воеводин В.Н., Ванжа А.Ф., Александров В.А. Адгезионные свойства тонких металлических покрытий, нанесенных на стекло методом ионно-стимулированного осаждения // ВАНТ. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедени. 2009. № 4-2 (94), с. 298-301.
16. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. РАН Институт физики микроструктур. Нижний Новгород, 2004. – 114с.
17. Нагорнов Ю.С., Ясников И.С., Тюрков М.Н. Способы исследования поверхности методами атомно-силовой и электронной микроскопии. Изд-во Тольяттинского государственного университета, Тольятти, 2012. - 59с.
18. Ничипоренко С.П., Круглицкий Н.Н., Панасевич А.А., Хилько В.В. Физико-химическая механика дисперсных минералов// Киев. Наукова думка.,1974. - 243с.
19. Осипов В.И. Нанопленки адсорбированной адсорбированной воды в глинах, механизм их образования и свойства// Геоэкология. 2011, №4. С. 291-305.

- 20.Осипов В.И., Соколов В.Н., 2013. Глины и их свойства. Состав, строение и формирование свойств – М.: ГЕОС. 2013. – 576с.
- 21.Осипов В.И., Соколов В.Н., Румянцева Н.А. Микроструктура глинистых пород / Под ред. академика Е.М. Сергеева. – М.: Недра, 1989. – 211 с.
22. Пушкарева Г.И. Влияние температурной обработки брусита на его сорбционные свойства // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2000. № 6. С. 90---93.
23. Сапронова Ж.А., Лесовик В.С., Гомес М.Ж., Шайхиева К.И. Сорбционные свойства УФ-активированных глин Ангольских месторождений // Вестник КазНИТУ. 2015. Т. 18. № 1. С. 91-93.
- 24.Сергеев Е.М. и др. Связанная вода и прочность глин // Вестн. МГУ. Сер. Геол. 1968. №3. С.65-78.
- 25.Сергеев Е.М., Голодковская Г.А., Зиангиров Р.С. и др. Грунтоведение (Изд.4). М.: Изд-во МГУ, 1983, 386 с.
26. Середин В.В, Медведева Н.А., Анюхина А.В., Андрианов А.В., 2018. Влияние стрессового давления на формирования связанной воды в каолиновой глине. Инженерная геология, Том XIII, № 6, с. 70–80, <https://doi.org/10.25296/1993-5056-2018-13-6-70-80>.
27. Середин В.В. , Растегаев А.В., Медведева Н.А., Паршина Т.Ю. Влияние давления на площадь активной поверхности частиц глинистых грунтов // Инженерная геология. 2017. №3. С.18-27. DOI: [10.25296/1993-5056-2017-3-18-27](https://doi.org/10.25296/1993-5056-2017-3-18-27).
- 28.Середин В.В., Федоров М.В., Лунегов И.В., Медведева Н.А. Закономерности изменения сил адгезии на поверхности частиц каолиновой глины, подверженной сжатию / // Инженерная геология. – 2018. – Т. 13, № 3. – С. 8–18. DOI: [10.25296/1993-5056-2018-13-3-8-18](https://doi.org/10.25296/1993-5056-2018-13-3-8-18).

29. Трофимов В.Т. Грунтоведение / В.Т. Трофимов, В.А. Королев, В.А. Вознесенский, Г.А. Голодковская, Ю.К. Васильчук, Р.С. Зиангиров. – 6-е изд., перераб. и доп. – М.: Изд-во МГУ, 2005. – 1024 с.
30. Федоров М.В., Лунегов И.В., Медведева Н.А., Леонович М.Ф., Растегаев А.В. Изменение сил адгезии на поверхности частиц при обработке монтмориллонитовой глины высоким давлением / // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Геология. Нефтегазовое и горное дело. – 2019. – Т.19, №1. – С.26–38. DOI: 10.15593/2224-9923/2019.1.3
31. Физика твердого тела: Энциклопедический словарь: в 2 т. / Гл. ред. В.Г. Барьяхтар. - Киев: Наукова думка Т. 1: 1996. - 656 с.; Т.2: 1998. - 648 с.
32. Франк-Каменецкий В.А., Котов Н.В., Гойло Э.А. Изменение структуры глинистых минералов в различных термодинамических условиях. В сб. Рентгенография минерального сырья. М.: Недра. 1970. №7, С.166-174.
33. Франк-Каменецкий В.А. Рентгенография основных типов породобразующих минералов (слоистые и каркасные силикаты). Л.: Недра, 1983. - 359 с.
34. Фукс-Рабинович Г.С., Моисеев В.Ф., Кацура А.А. и др. Использование метода склерометрии для определения адгезионных свойств ионно-плазменных покрытий // Заводская лаборатория. - 1990. - № 2. - С. 95-98.
35. Хлуденева Т.Ю. Закономерности изменения состава, структуры и свойств каолиновой и монтмориллонитовой глин, при высоких давлениях: диссертация на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук / Т.Ю. Хлуденева // Пермский государственный национальный исследовательский университет. – Пермь, 2019. –148 с.
36. Шлыков В.Г., 2000. Использование структурных характеристик глинистых минералов для оценки физико-химических свойств дисперсных грунтов. Геоэкология, № 1, с. 43-52.

37. Шлыков В.Г. Рентгеновский анализ минерального состава дисперсных грунтов. Москва. ГЕОС, 2006. – 176 с.
38. Яковлева О. В. Влияние состава поверхности глин на структурообразование и реологические свойства шликеров : диссертация ... кандидата : 05.17.02 Екатеринбург, 2019.
39. Alexander A. J., Zaini M.A.A., Abdulsalam S., El-Nafaty U.A., Aroke U.O. (2018). Physicochemical characteristics of surface modified Dijah-Monkin bentonite, *Particulate Science and Technology*, 36:3, 287-297, DOI: 10.1080/02726351.2016.1245689
40. Ata, A., Rabinovich, Y.I., Singh, R.K. (2002). Role of surface roughness in capillary adhesion. *J. Adhes. Sci. Technol.* 16(4), 337–346.
41. Biggs S., Cain R.G., Dagastine R.R., Page N.W. (2002). Direct measurements of the adhesion between a glass particle and a glass surface in a humid atmosphere. *J. Adhes. Sci. Technol.* 16(7), 869–885.
42. Biljana I., Aleksandra M., Ljiljana M. (2010) Thermal treatment of kaolin clay to obtain metakaolin, *Hemijska industrija* 64, 351–356, <https://doi.org/10.2298/hemind100322014i>
43. Brigatti M.F., Galán E., Theng B.K.G. (2013) Structure and mineralogy of clay minerals, in: F. Bergaya, G. Lagaly (Eds.), *Handbook of Clay Science*, Elsevier, Oxford, pp. 21–81, , <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098258-8.00002-X>.
44. Brown I.W.M., MacKenzie K.J.D., Meinhold R.H. (1987) The thermal reactions of montmorillonite studied by high-resolution solid-state  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  NMR, *J. Mater. Sci.* 22, 3265–3275, <https://doi.org/10.1007/BF01161191>.
45. Burnham N. A., and Colton R. J. (1989) Measuring the nanomechanical properties and surface forces of materials using an atomic force microscope // *J. Vac. Sci. Technol.*, 7, 29 06–2913.

46. Çolak, A., Wormeester, H., Zandvliet, H.J.W., Poelsema, B. (2012) Surface adhesion and its dependence on surface roughness and humidity measured with a flat tip *Applied Surface Science* 258 6938– 6942
47. Fritzsche J., Peuker U. A. (2015) Wetting and adhesive forces on rough surfaces – An experimental and theoretical study. *Procedia Engineering* 102, 45 – 53.
48. Ehrenberg S.N., Aagaard P., Wilson M.J., Fraser A.R. and Duthie D.M.L. (1993) Depth-dependent transformation of kaolinite to dickite in sandstones of the Norwegian continental shelf. *Clay Minerals*, 28, 325-352.
49. Galan E., Aparicio P., Gonzalez Â. La I. I. I. (2006). The effect of pressure on order/disorder in kaolinite under wet and dry conditions // *Clays and Clay Minerals*, Vol. 54, No. 2, 230-239.
50. Godovsky Yu. K., Papkov V. S., and Magonov S. N. (2001) Atomic force microscopy visualization of morphology changes resulting from the phase transitions in polydi-n-alkylsiloxanes: Polydiethylsiloxane / *Macromolecules* 34, 976-990.
51. Gonczy S.T., Randall N. (2005). An ASTM standard for quantitative scratch adhesion testing of thin, hard ceramic coatings//*J. of Applied Ceramic Technology*. - Vol. 12, Iss 5. - P. 422-428.
52. Guo Y., Yu X.. (2017). Characterizing the surface charge of clay minerals with Atomic Force Microscope (AFM). *AIMS Materials Science*, Vol. 4, No. 3, pp. 582-593, <https://doi.org/10.3934/matersci.2017.3.582>.
53. Hajjaji, M., & El Arfaoui, H. (2009). Adsorption of methylene blue and zinc ions on raw and acid-activated bentonite from Morocco. *Applied Clay Science*, 46(4), 418–421. doi:10.1016/j.clay.2009.09.010.
54. He C., Makovicky E., Osback B. (1994) Thermal stability and pozzolanic activity of calcined kaolin, *Appl. Clay Sci.* 9, 165–187, [https://doi.org/10.1016/0169-1317\(94\)90018-3](https://doi.org/10.1016/0169-1317(94)90018-3).

55. Heller-Kallai L. (2013) Thermally modified clay minerals, in: F. Bergaya, G. Lagaly (Eds.), *Handbook of Clay Science*, Elsevier, Oxford, pp. 411–433, <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098258-8.00014-6>.
56. Hollanders S., Adriaens R., Skibsted J., Cizer Ö., Elsen J. (2016) Pozzolanic reactivity of pure calcined clays, *Appl. Clay Sci.* 132–133, 552–560, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.08.003>.
57. ISO 4287/1-1997 Geometrical Product Specifications (GSP) – Surface texture: Profile method – Terms, definitions and surface texture parameters
58. Jones R., Pollock H.M., Cleaver J.A.S., Hodges C.S. (2002). Adhesion forces between glass and silicon surfaces in air studied by AFM: effects of relative humidity, particle size, roughness, and surface treatment. *Langmuir*, Vol. 18, No. 21, pp. 8045–8055, <https://doi.org/10.1021/la0259196>.
59. Kaze, C. R., Tchakoute, H. K., Mbakop, T. T., Mache, J. R., Kamseu, E., Melo, U. C., ... Rahier, H. (2018). Synthesis and properties of inorganic polymers (geopolymers) derived from Cameroon-meta-halloysite. *Ceramics International*, 44(15), 18499–18508. doi:10.1016/j.ceramint.2018.07.070.
60. Khalifa, A. Z., Cizer, Ö., Pontikes, Y., Heath, A., Patureau, P., Bernal, S. A., & Marsh, A. T. M. (2020). Advances in alkali-activation of clay minerals. *Cement and Concrete Research*, 132, 106050. doi:10.1016/j.cemconres.2020.1060.
61. Klaassen A., Liu F., Van den Ende D., Mugele F., Siretanu I. (2017). Impact of surface defects on the surface charge of gibbsite nanoparticles. *Nanoscale*, Vol. 9, No. 14, pp. 4721-4729, <https://doi.org/10.1039/C6NR09491K>.
62. Komadel P. (2003) Chemically modified smectites. *Clay Miner.* 38 127–138, <https://doi.org/10.1180/0009855033810083>
63. Komadel P., Madejová J. (2013) Acid activation of clay minerals, in: F. Bergaya, G. Lagaly (Eds.), *Handbook of Clay Science*, Elsevier, Oxford, pp. 385–409, <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-098258-8.00013-4>.

64. Kooli, F., Jones, W. (1997). Characterization and catalytic properties of a saponite clay modified by acid activation. *Clay Miner.* 32, 633–643.
65. Kooli, F., Khimyak, Y.Z., Alshahateet, S.F., Chen, F. (2005). Effect of the acid activation levels of montmorillonite clay on the cetyltrimethylammonium cations adsorption. *Langmuir* 21, 8717–8723.
66. Kossovskaya, A.G. and Shutov, V.D. (1963) Facies of regional epi- and metagenesis. *International Geology Review*, 7, 1157-1167.
67. Kumar N., Zhao C., Klaassen A., Dirk van den Ende, Frieder Mugele, Igor Siretanu. (2016). Characterization of the surface charge distribution on kaolinite particles using high resolution atomic force microscopy// *Geochimica et Cosmochimica Acta* 175. 100–112.
68. La Iglesia A. (1993). Pressure induced disorder in kaolinite // *Clay Minerals* 28, 311-319.
69. Leite F. L., Riul A. & Herrmann P. S. P.. (2003) Mapping of adhesion forces on soil minerals in air and water by atomic force spectroscopy (AFS). *Journal of adhesion science and technology*. Vol 17, Num 16, pp 2141-2156.
70. Leite, F.L., Ziemath, E.C., Oliveira Jr., O.N., Herrmann, P.S.P. (2005) Adhesion forces for mica and silicon oxide surfaces studied by atomic force spectroscopy (AFS). *Microscopy and Microanalysis* 11(SUPPL. 3), c. 130-133
71. Liao Yi-de, Li Zhuang-yun, Tang Guo-qun. (2003). Evaluation for adhesion strength of coating and substrate by burying beforehand specimen//*Journal of Wuhan University of Technology Mater Sci Ed.* - Vol. 18, Iss 1. - P. 31-35.
72. Magonov S. N., Elings V., Cleveland J., Denley D., and Whangbo M. H. (1997) Tapping-mode atomic force microscopy study of the near-surface composition of a styrene-butadiene-styrene triblock copolymer film / *Surface Science*, 389, 201-211.

73. Massiot D., Dion P., Alcover J.F., Bergaya F. (1995).  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR study of kaolinite thermal decomposition by controlled rate thermal analysis, *J. Am. Ceram. Soc.* 78, 2940–2944, <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1995>.
74. Murray H.H. (1999) Applied clay mineralogy today and tomorrow, *Clay Miner.* 34. 39-49, <https://doi.org/10.1180/000985599546055>.
75. Murray H.H. (2006) Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays, Elsevier, Amsterdam.
76. Padilla-Ortega, E., Medellín-Castillo, N., & Robledo-Cabrera, A. (2020). Comparative study of the effect of structural arrangement of clays in the thermal activation: Evaluation of their adsorption capacity to remove Cd(II). *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(4), 103850. doi:10.1016/j.jece.2020.103850
77. Peng Zh. (2015). Effects of Surface Roughness and Film Thickness on the Adhesion of a Bio-inspired Nanofilm. *Bio-inspired Studies on Adhesion of a Thin Film on a Rigid Substrate* pp 55-70
78. Persson B.N.J., Tosatti E. (2001). The effect of surface roughness on the adhesion of elastic solids. *J. of Chem. Phys.* 115 (12): 5597-5610.
79. Qiang Chen, Jun Liu, Thomas Thundat, Murray R.Gray, Qi Liu. Spatially resolved organic coating on clay minerals in bitumen froth revealed by atomic force microscopy adhesion mapping (2017) *Fuel*. Volume 191, 1 March, Pages 283-289
80. Range K.J., Range A., Weiss A. (1969). Fire-clay type kaolinite or fire-clay mineral? Experimental classification of kaolinite-halloysite minerals. *Proc. Int. Clay Conf. Tokyo*, 3-13.
81. Ruiz Cruz M.D., Andreo B. (1996). Genesis and transformation of dickite in Permo-Triassic sediments (Betic Cordilleras, Spain). *Clay Minerals*, Vol. 31, Issue 2, pp. 133-152., <https://doi.org/10.1180/claymin.1996.031.2.01>.

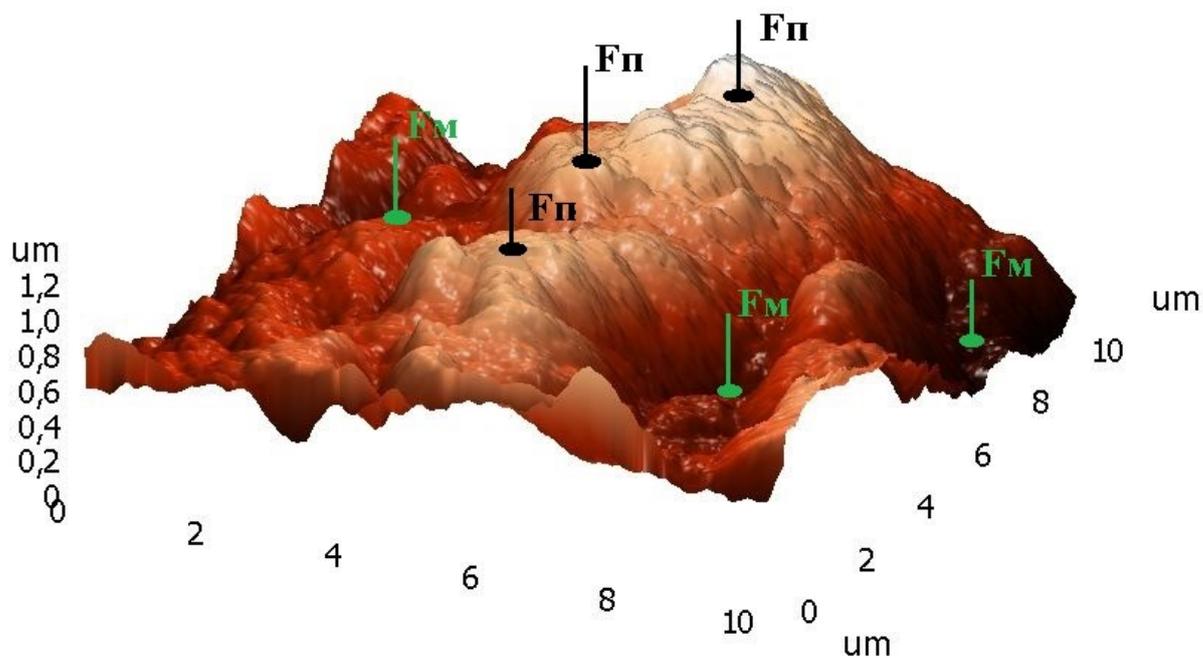
82. Salem, S., Salem, A., Babaei, A.A., (2015). Application of Iranian nano-porous Ca-bentonite for recovery of waste lubricant oil by distillation and adsorption techniques. *J. Ind. Eng. Chem.* 23, 154–162.
83. Schulze D.G. (2005) Clay minerals, in: D. Hillel, J.L. Hatfield (Eds.), *Encyclopedia of Soils in the Environment*, Elsevier, Oxford, pp. 246–254.
84. Sheng Zhu, W. Wlosinski. (2001). Joining of AlN ceramic to metals using sputtered Al or Ti films//*Journal of Materials Processing Technology*. - Vol. 109. - P. 277-282.
85. Schmidbauer S., Hahn J., Richter F. (1993). Adhesion of metal coatings on ceramics deposited by different techniques //*Surface and Coatings Technology*. - Vol. 59. - P. 325-329.
86. Seredin V.V., Rastegaev A.V., Galkin V.I., Isaeva G.A., Parshina T.Yu. (2018). Changes of energy potential on clay particle surfaces at high pressures. *Applied Clay Science*, Vol. 155, pp. 8-14., <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.12.042>.
87. Seredin V.V., Rastegayev A.V., Panova E.G., Medvedeva N.A. (2017). Changes in physical-chemical properties of clay under compression. *International Journal of Engineering and Applied Sciences*, Vol. 4, Issue 3, pp. 22-29.
88. Steudel A., Batenburg L.F., Fischer H.R., Weidler P.G., Emmerich K. (2009) Alteration of non-swelling clay minerals and magadiite by acid activation, *Appl. Clay Sci.* 44, 95–104, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.02.001>.
89. Tian Sh., Wang T., Li G., Sheng M., Zhang P. (2019). Nanoscale Surface Properties of Organic Matter and Clay Minerals in Shale. *Langmuir*. 35. [10.1021/acs.langmuir.9b00157](https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b00157).
90. Wang Q., Zhang J., Wang A. (2013) Alkali activation of halloysite for adsorption and release of ofloxacin, *Appl. Surf. Sci.* 287, 54–61, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.09.057>.
91. Weisenhorn A. L., Hansma P. K., Albrecht T. R., and Quate C. F. (1989) Forces in atomic force microscopy in air and water / *Appl. Phys. Lett.* 54, 2651-2653.

92. Zhou Z., Gunter W. D. (1992). The nature of the surface charge of kaolinite // Clay Clay Miner. – Vol. 40. – P. 365-368.
93. Zhu X., Zhu Z., Lei X., Yan C. (2016). Defects in structure as the sources of the surface charges of kaolinite // Appl. Clay Sci. – Vol. 124-125. – P. 127-136.

## ПРИЛОЖЕНИЯ

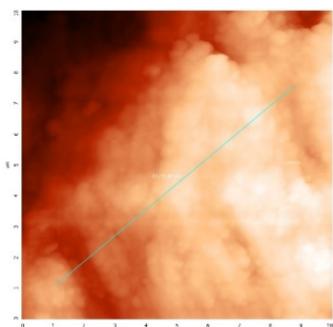
### Приложение 1

Морфология поверхности каолинита, уплотненного под давлением 300 МПа с точками замера сил адгезии (черный цвет – на поверхности частиц  $F_{\Pi}$ ; зеленый цвет – в пространстве между частицами  $F_M$ )

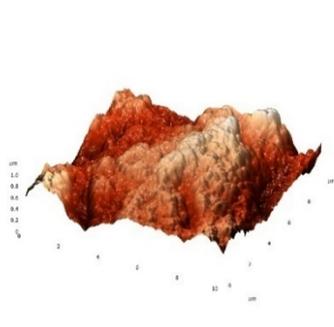


Оценка шероховатости образцов

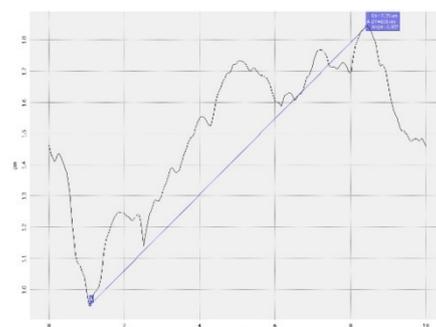
2D Топография



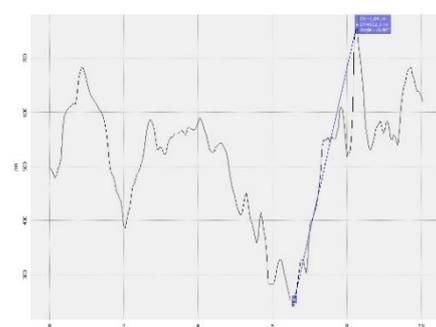
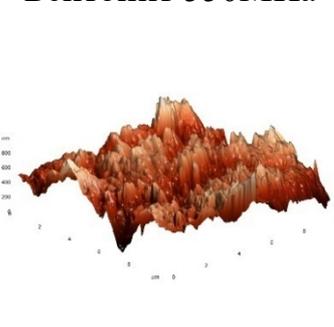
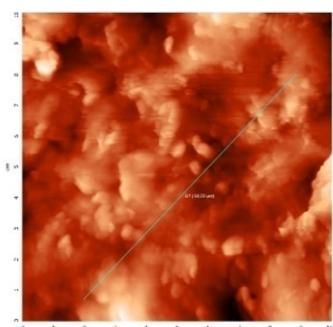
3D Топография  
Каолинит 550 МПа



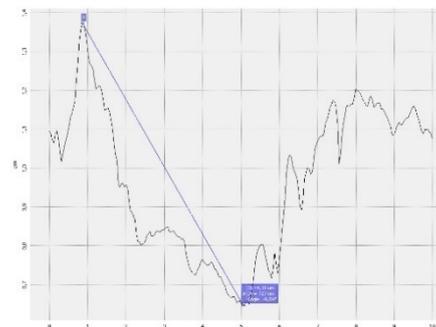
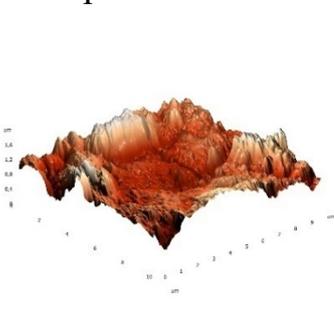
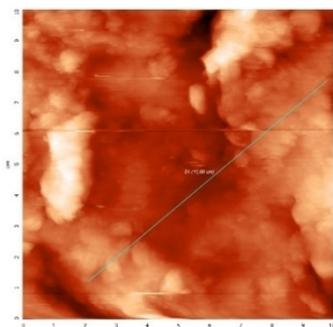
Диагональный профиль



Бентонит 550 МПа



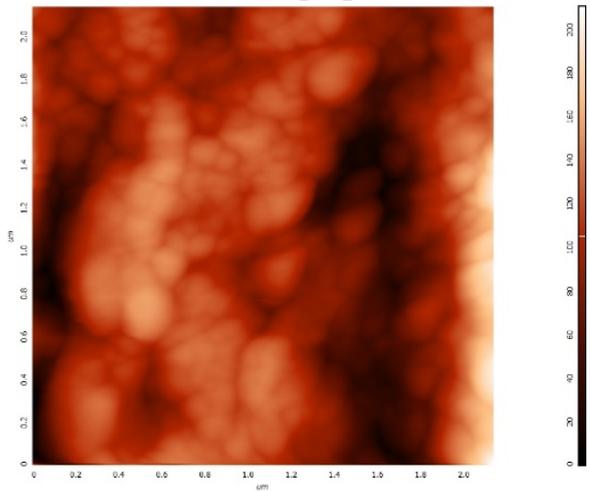
Монтмориллонит 550 МПа



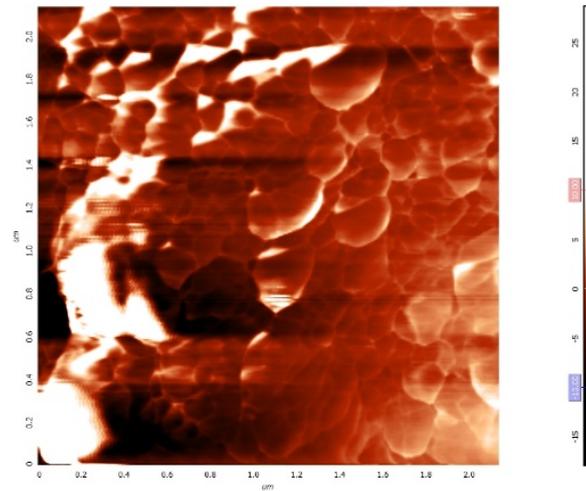
Сравнение шероховатости и фазового контраста поверхности

Каолинит 350 МПа

2D Топография

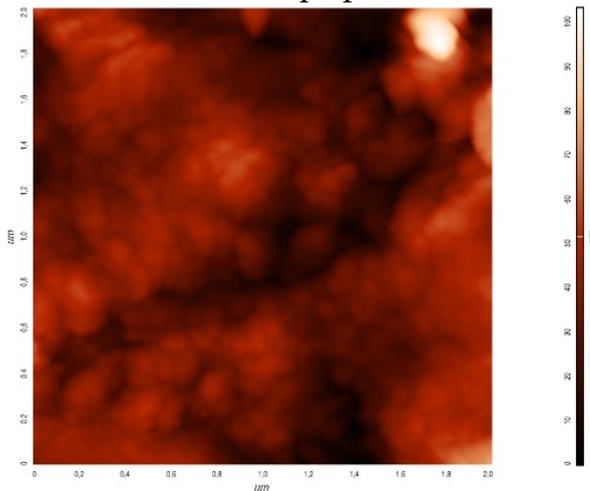


Фазовый сдвиг

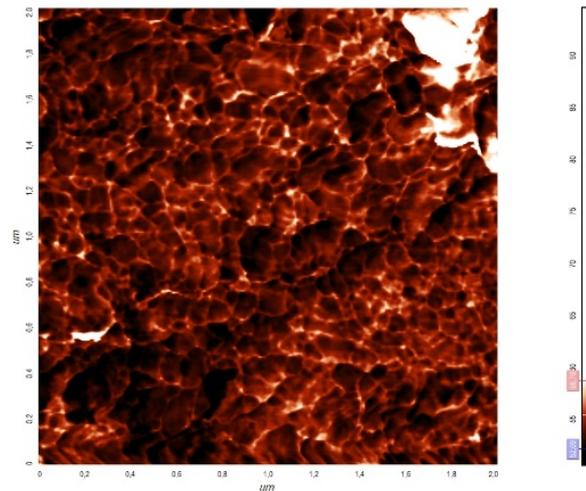


Бентонит 350 МПа

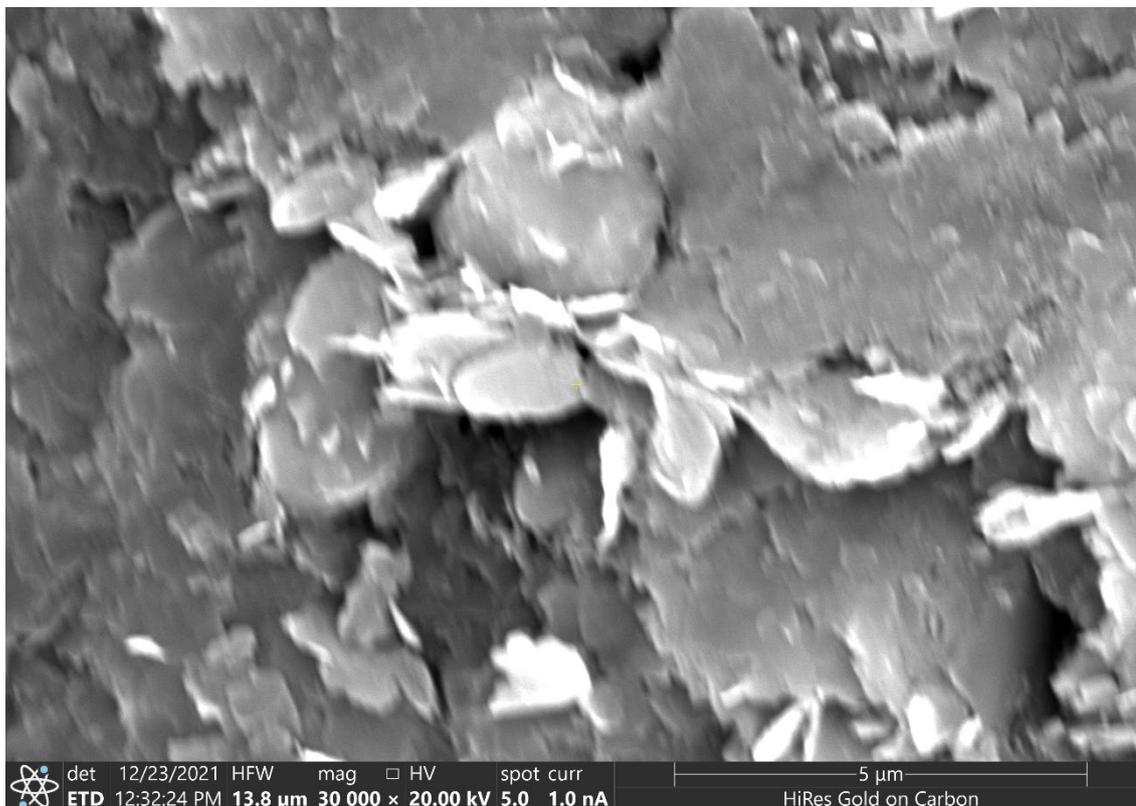
2D Топография



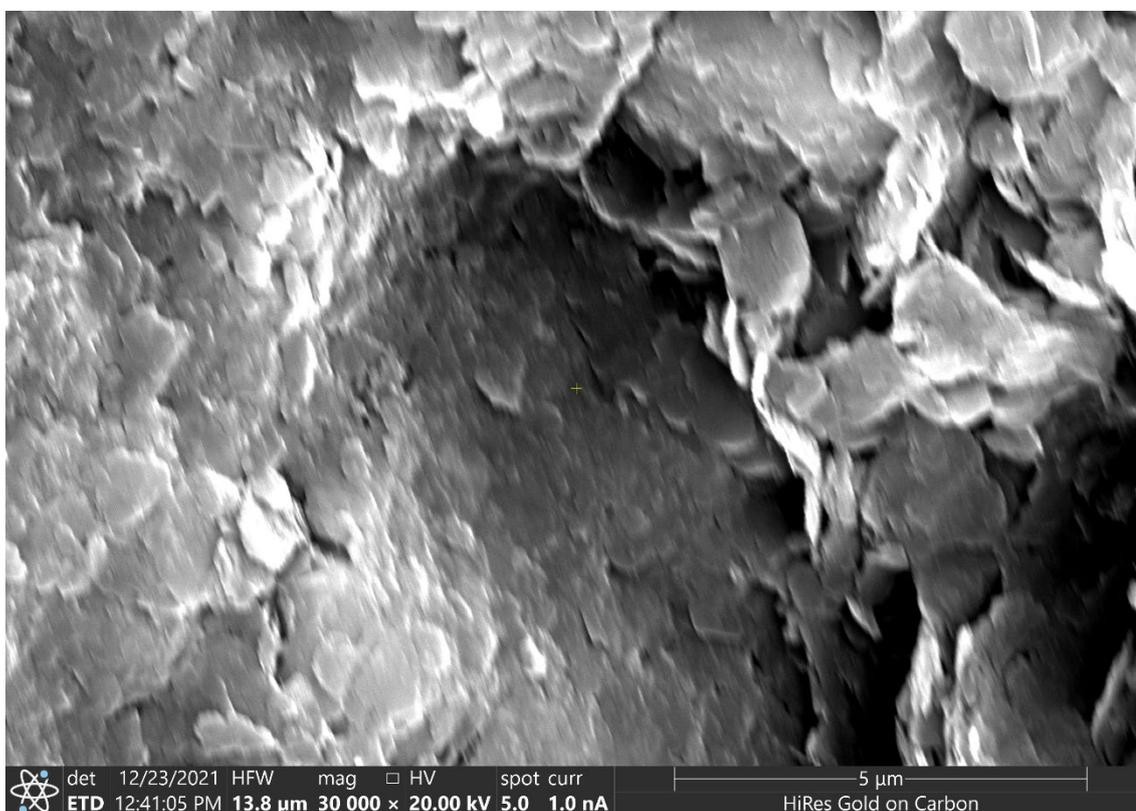
Фазовый сдвиг



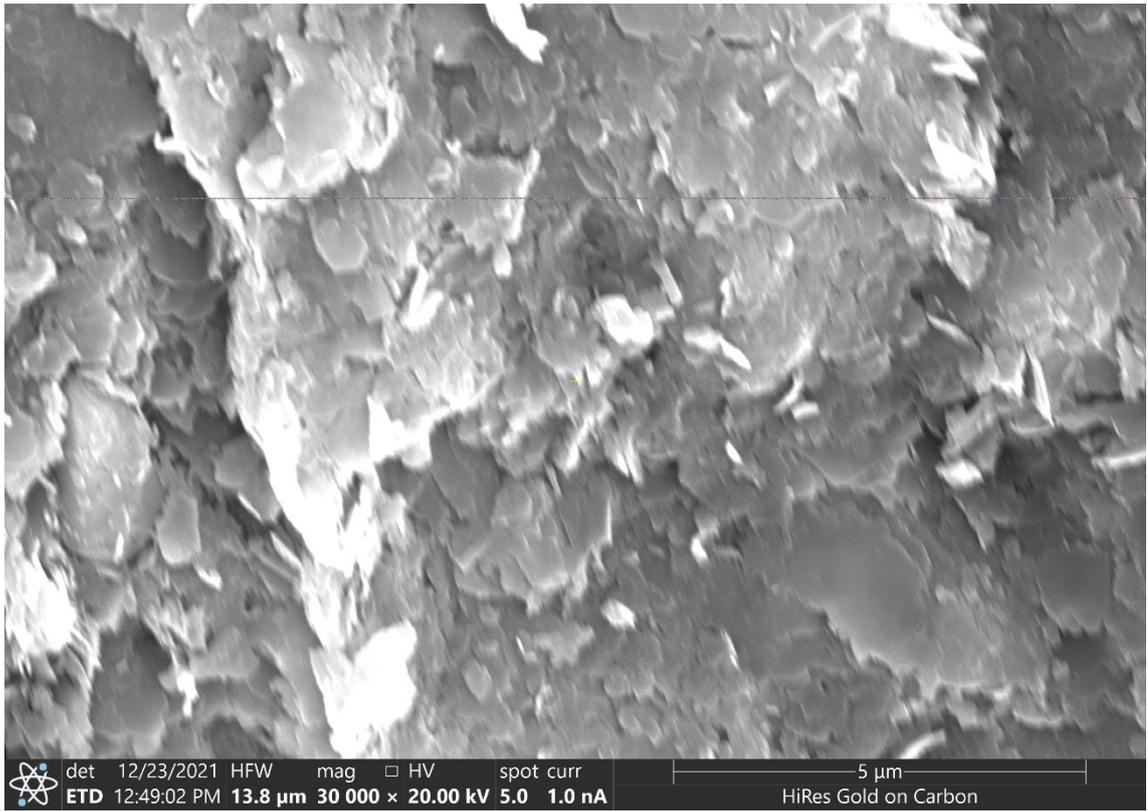
Снимки поверхности бентонитовой глины, при различных давлениях, полученные с помощью РЭМ



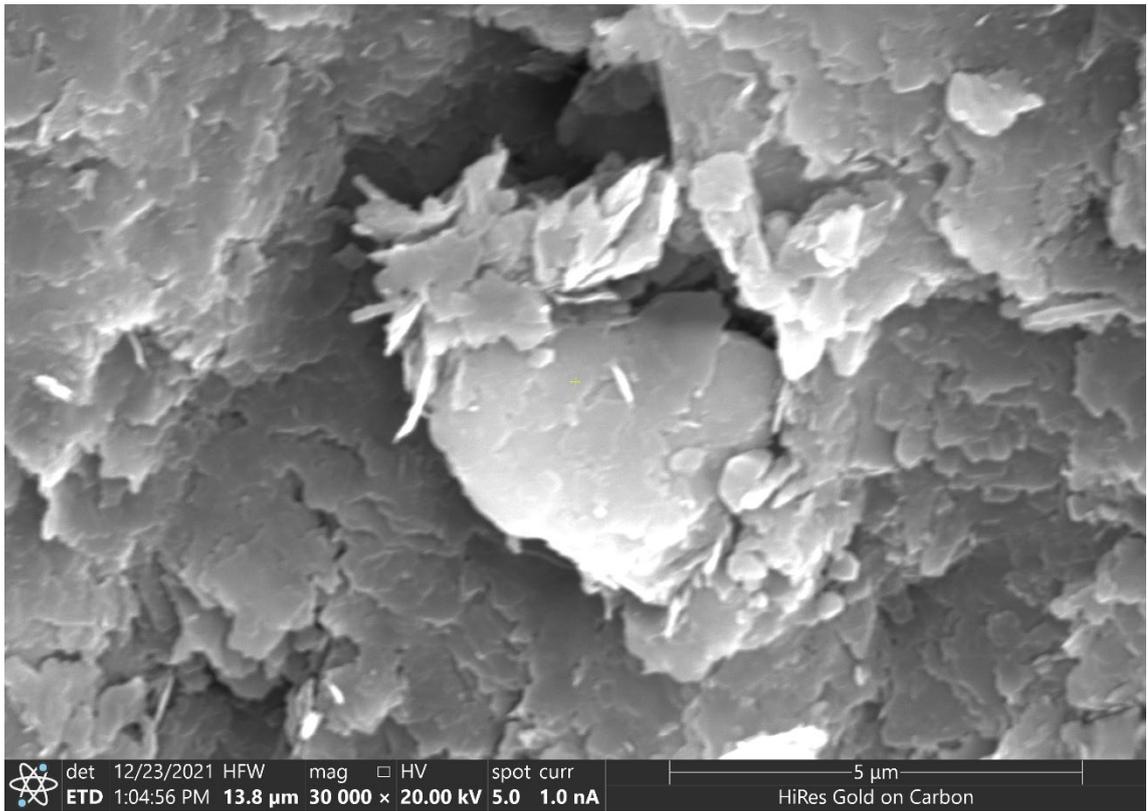
При  $P=0$  МПа



При  $P=50$  МПа



При P=150 МПа



При P=500 МПа

Результаты экспериментальных исследований. Средние арифметические значения силы адгезии ( $F_{п}$ ,  $F_{м}$ , нН), шероховатости ( $R_c$ , нм), толщины пленки связанной воды ( $H_{об}$ , нм), площади удельной поверхности ( $S_a$ , м<sup>2</sup>/г) и фазового контраста ( $\Phi$ , °) в зависимости от величины активирующего давления

Каолиновая глина								
№ п/п	P, МПа	Класс	$F_{п}$ , нН	$F_{м}$ , нН	$R_c$ , нм	$H_{об}$ , нН	$S_a$ , м <sup>2</sup> /г	$\Phi$ , °
1	25	1	0,289	0,269	60,190	2,716	34,070	17,606
2	40	1	0,310	0,301	48,603	3,069	33,350	16,832
3	50	1	0,364	0,345	65,533	3,564	32,930	15,182
4	75	1	0,473	0,333	76,323	3,661	33,470	17,230
5	100	1	0,490	0,374	116,260	4,057	32,500	15,114
6	125	1	0,568	0,376	121,660	4,310	30,470	11,434
7	150	1	0,627	0,461	128,383	4,238	31,840	11,824
8	200	2	0,663	0,475	128,507	4,757	30,430	13,391
9	250	2	0,671	0,491	129,973	4,651	30,790	13,936
10	300	2	0,686	0,529	133,483	4,938	29,528	11,065
11	350	2	0,685	0,550	143,753	5,596	28,180	8,851
12	400	2	0,697	0,537	144,500	5,943	28,710	11,037
13	450	2	0,717	0,531	134,823	5,758	29,540	15,562
14	500	2	0,701	0,573	117,677	5,719	28,388	7,690
15	550	2	0,689	0,564	115,023	6,029	29,500	6,240
16	600	2	0,732	0,555	129,897	6,282	27,981	9,448
17	650	2	0,757	0,584	118,420	7,820	26,180	5,170
18	700	2	0,753	0,600	115,083	8,044	27,637	9,284
19	750	2	0,758	0,596	120,740	8,183	27,483	7,136
20	800	2	0,779	0,610	119,200	8,556	28,340	6,304

<b>Бентонитовая глина</b>								
№ п/п	Р, МПа	Класс	Fп, нН	Fм, нН	Рс, нМ	Ноб, нН	Sa, м <sup>2</sup> /Г	Ф, °
1	25	1	0,398	0,386	96,000	5,212	129,72	7,857
2	40	1	0,328	0,342	69,630	7,397	129,14	9,237
3	50	1	0,417	0,421	86,760	7,899	132,61	9,705
4	75	1	0,458	0,487	82,630	7,268	129,29	7,426
5	100	1	0,598	0,619	163,730	7,893	137,71	8,067
6	125	1	0,520	0,427	171,280	8,421	137,73	5,38
7	150	1	0,460	0,398	170,000	9,185	138,02	4,507
8	200	2	0,453	0,462	146,249	6,191	140,47	3,879
9	250	2	0,564	0,504	141,080	8,382	142,55	4,148
10	300	2	0,426	0,453	75,694	7,171	142,36	3,241
11	350	2	0,47	0,446	73,460	7,547	145,80	4,109
12	400	2	0,448	0,468	103,010	7,817	148,59	3,989
13	450	2	0,462	0,409	88,490	8,187	149,27	5,092
14	500	2	0,519	0,506	106,328	6,639	148,74	5,51
15	550	2	0,480	0,444	121,639	6,330	148,72	4,896
16	600	2	0,516	0,547	70,060	5,920	150,36	5,355
17	650	2	0,481	0,452	79,351	7,549	153,21	4,394
18	700	2	0,382	0,370	113,380	8,621	154,53	5,441
19	750	2	0,458	0,454	76,294	6,573	157,17	5,942
20	800	2	0,358	0,379	119,000	7,913	154,24	4,197

<b>Монтмориллонитовая глина</b>						
№ п/п	Р, МПа	Класс	Fп, нН	Fм, нН	Рс, нМ	Ф, °
1	25	1	0,298	0,256	62,623	16,186
2	50	1	0,287	0,292	89,682	18,937
3	75	1	0,316	0,265	95,450	16,194
4	100	1	0,423	0,453	79,879	10,832
5	125	1	0,519	0,506	133,705	11,421
6	150	1	0,520	0,493	118,978	7,283
7	200	2	0,646	0,603	150,164	6,153
8	250	2	0,586	0,564	115,782	6,184
9	300	2	0,469	0,524	115,678	12,116
10	350	2	0,429	0,431	146,335	13,914
11	400	2	0,497	0,524	159,479	17,088
12	450	2	0,433	0,413	229,726	21,178
13	500	2	0,432	0,423	111,017	15,27
14	550	2	0,365	0,396	142,668	19,651
15	600	2	0,393	0,408	162,273	15,840
16	700	2	0,381	0,381	152,098	18,337
17	800	2	0,397	0,406	134,962	20,584