

УТВЕРЖДАЮ



Проректор по науке и стратегическим проектам  
Томского политехнического университета, к.ф.-м.н.

А.С.Гоголев

### Отзыв

ведущей организации ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» на диссертационную работу Андрианова Андрея Владимировича «Формирование физико-химических свойств глин, активированных давлением» на соискание степени кандидата технических наук по специальности 1.6.7. Инженерная геология, мерзлотоведение и грунтоведение.

На отзыв представлен текст диссертационной работы А.В. Андрианова объемом 111 страниц, включающий 46 рисунков, 19 таблиц и перечня цитируемых источников из 153 наименований и текст реферата объемом 22 страницы в печатном виде.

Тема, выбранная соискателем для исследования, является актуальной в грунтоведении. Действительно, необходимость физико-химических свойств глин, в том числе и для создания адсорбентов нового поколения, выдвигают серьезные требования методического характера к обработке глин. Несмотря на тот факт, что проблема активации глин издавна и многосторонне отражена в научной и методической литературе, вопрос о формировании и изменении структуры и физико-химических свойств каолиновых глин в результате обработки давлением изучен недостаточно полно. Так, совершенно не затронуты вопросы изменения структуры каолиновых глин при сжатии, формирования их пористости, хотя эти процессы во многом определяют набухание, адсорбцию, пластичность и другие свойства глин. Именно поэтому тема работы по выявлению закономерностей изменения физико-химических свойств каолиновой глины, подверженной высокому давлению является актуальной.

**Научная новизна исследований и полученных результатов** заключается в том, что:

- 1) изучено влияние высокого давления на изменения состава, структуры и сорбционных свойств каолиновой глины;
- 2) представлены результаты о разном характере пор и удельной поверхности каолиновых и бентонитовых глин;
- 3) разработаны математические модели, позволяющие осуществлять прогноз сорбционных свойств, структуры, водородного показателя каолиновых глин под воздействием стрессового давления.

Автор выносит на защиту четыре защищаемых положения:

*1. Закономерности изменения дефектности структурных элементов каолиновой глины.*

Для обоснования этого защищаемого положения автор рассматривает изменение структуры каолина, обработанной разным давлением до 800 МПа, на уровне пакета Дефектность, возникающая за счет смещения атомов, слагающих октаэдрические и тетраэдрические листы каолинита, изучалась методом инфракрасной спектроскопии. Установлено, что дефекты формируются за счет выноса из октаэдрических и тетраэдрических листов атомов Al, Fe, Mg, Si. Вынос атомов влечет за собой деформации кристаллической решетки каолинита

Также автором рассмотрено влияние давления на изменение химического состава каолина. Так результаты валового химического состава обогащенной каолиновой глины при увеличении давления показали, что содержание оксидов  $Al_2O_3$  и  $MgO$  уменьшаются, а  $SiO_2$  увеличивается, остальных же оксидов ( $Fe_2O_3$  и др.) изменяется разнонаправлено. Для установления степени влияния давления на изменение химического состава каолинита использован корреляционный анализ.

На основе экспериментов автором выделено два класса: класс 1 формирует выборку в диапазоне давлений 0 – 150 МПа, 2-й класс – 150 – 800 МПа. В данных классах изменение содержания оксидов под влиянием давления различно. Дополнительно изучалось изменение прочности связей между атомами  $\delta Al-OH-Al$  методом инфракрасной спектроскопии. Результаты показали, что с увеличением давления до 150 МПа интегральная интенсивность пропускания и волновое число значительно уменьшаются, а с при давлениях 150–800 МПа выявить влияние давления на изменение этих параметров достаточно сложно. Оценка дефектности каолинита проводилась и по интенсивности полос поглощения гидроксильных групп.

Влияния давления на изменение структуры каолинита изучалось и на уровне минерала методами ИК-спектроскопии. Установлено, что с увеличением давления до 125–150 МПа наблюдается упорядочивание структуры каолинита за счет формирования дополнительных водородных связей между пакетами, что приводит к снижению дефектности ее структуры на 20%, а при увеличении давления до 750 МПа дефектность кристаллита возрастает по сравнению с исходной на 15–20% за счет разрушения структурных связей между пакетами и, как следствие, скольжение и вращение структурных пакетов между собой.

Выполненные эксперименты позволили автору сделать вывод, что при обработке глины высоким давлением дефектность структуры на уровне пакета и минерала изменяется разнонаправленно. На уровне пакета – с увеличением давления до 800 МПа содержание оксидов алюминия уменьшается за счет выноса ионов алюминия из октаэдрического листа, что влечет за собой деформацию структурного пакета и формирование в нем «дырочных» дефектов. На уровне минерала с увеличением давления до  $P = 150$  МПа наблюдается упорядочивание структуры кристаллита за счет формирования дополнительных водородных связей между пакетами. При давлениях  $P = 150-800$  МПа, наоборот, дефектность кристаллита увеличивается за счет разрушения структурных связей между пакетами и, как следствие, скольжение и вращение структурных пакетов между собой.

**Замечание.** Из точечных диаграмм изменения параметров от давления не понятно, приведены ли на них частные значения по одному образцу или даны усредненные значения параметров по нескольким образцам, приготовленных при одинаковом давлении. В последнем случае следовало бы приложить результаты статистической обработки частных значений параметров. Неясно, верифицировались ли результаты ИК-спектроскопии для оценки дефектов другими методами, например, рентгеновской спектроскопии или атомно-силовой микроскопии?

## *2. Закономерности изменения пористости каолиновой и бентонитовой глин.*

Для обоснования этого защищаемого положения автор рассматривает изменения показателей пористости каолиновой и бентонитовой глин: средней диаметр пор, площадь удельной поверхности и объем пор при увеличении давления до 800 МПа. Причем, в исходной бентонитовой глине диаметр пор меньше, чем в каолине. Кроме того, в бентоните выделяются микропоры, а в каолине они не выявлены. В ходе эксперимента установлено, что в бентоните с увеличением диаметра пор площадь удельной поверхности уменьшается, а в каолине выявлена иная закономерность, с ростом диаметра пор с 2,0 до 4,2 нм площадь удельной поверхности уменьшается, при дальнейшем увеличении диаметра пор площадь удельной поверхности, наоборот, возрастает. Изменение удельной поверхности пор объясняется различной морфологией пор: в бентоните поры тонкие и длинные, а в каолине, наоборот, крупные и короткие.

Влияние микроструктуры на пористость глин изучалось также методом электронной микроскопии. Структурные элементы в бентонитовой глине имеют трубчатый вид, а в каолине – комковатый.

Для комплексной оценки различий в поведении каолина и бентонитовой глины при повышении давления выполнен линейный дискриминантный анализ. Наличие корреляционных связей позволило соискателю разработать математические модели, позволяющие прогнозировать площадь удельной поверхности пор по данным давления активации глин.

К сожалению, при описании методики исследований, автор не приводит данные о количестве образцов. Вероятно, точечные графики дефектности структурных уровней образцов глин, обжатых разным давлением, представляют усредненные данные, однако это обстоятельство не отражено в тексте. Кроме того, пропущен вопрос способов подготовки образцов к рентгенофлуоресцентному анализу и ИК-спектроскопии и их влияния на результаты эксперимента.

### *3. Закономерности изменения водородного показателя суспензий каолиновой глины*

При увеличении давления до 200 МПа в суспензии каолиновой глины, обработанной давлением в дистиллированной воде наблюдается уменьшение величины водородного показателя, с увеличением давления от 200 МПа до 800 МПа рН практически не изменяется.

Экспериментальные исследования изменения водородного показателя суспензий каолиновой глины, обработанных давлением в растворе KCl, показали, что с увеличением давления рН уменьшается, при этом скорость снижения рН при давлениях до 200 МПа выше, чем в интервале 200–800 МПа.

Оценена роль ионов алюминия в формировании рН глинистой суспензии в дистиллированной воде. Так, с увеличением содержания ионов  $Al^{3+}$  в диффузном слое глинистой частицы кислотность суспензии возрастает. Это свидетельствует о том, что ионы  $Al^{3+}$ , вступая в химическую реакцию с гидроксильными группами, связывают их (ОН), а ионы водорода формируют кислотную среду. На формирование рН суспензии при обработке глин раствором KCl, ионы хлора, вступая в реакцию с ионами водорода, образуют кислоту, которая и формирует кислотность суспензии.

### *4. Формирование адсорбционных свойств каолиновой глины, активированной давлением*

Изучено влияние давления на сорбционную активность каолина. Установлено, что давление до 150 МПа оказывает существенное влияние на сорбцию каолина. Автором рассмотрено влияние на сорбционную активность каолина разных параметров, таких как дефектность пакета минерала каолинит, дефектность минералов, рН, состава и структуры. Использовался пошаговый регрессионный анализ, позволяющий ранжировать признаки по степени их влияния на адсорбцию каолина. Составлены уравнения множественной регрессии для каолинов, обработанных давлением до 150 МПа и от 150 до 800 МПа

Автор не приводит в работе обоснования по выбору показателей дефектности структурных элементов глины, отсутствует раздел по изученности этой проблемы, почему именно эти параметры приняты, в чем их достоинства и недостатки. Неясно, как оценивались достоверность коэффициента корреляции, тренд в данных?

Таким образом, все четыре защищаемых положения, вынесенные автором на защиту, в достаточной мере обоснованы и могут считаться защищенными. Основное замечание - к оформлению защищаемых положений в виде заголовков, а не в форме полных предложений. Следует отметить отсутствие описания личного участия автора в разработке методологии. При оформлении результатов в виде графиков нет указаний, что даны усредненные значения параметров по приведенным давлениям.

**Достоверность и обоснованность** полученных результатов и выводов обусловлена привлечением большого фактического материала, использованием современных методов анализа данных на сертифицированной аппаратуре и оборудовании, прошедшем метрологическую проверку, а также публикациями в рецензируемых изданиях и апробацией результатов исследований на российских и международных совещаниях и конференциях.

С точки зрения практической значимости работы следует отметить, что технологию, основанную на обработке глин высоким давлением можно использовать для получения «заданных» физико-химических свойств глин, в том числе адсорбционных, которые широко используются в хозяйственной деятельности человека.

Диссертация иллюстрирована рисунками и таблицами, которые наглядно представляют результаты проведенных исследований. Отмеченные замечания и недостатки не снижают общего хорошего впечатления от предлагаемой к защите работы. Автореферат диссертации соответствует содержанию работы, а публикации отражают ее важнейшие выводы. Основные положения докладывались и обсуждались на различных конференциях и научных семинарах.

### **Заключение**

Представленная к защите на соискание ученой степени доктора технических наук диссертация А.В. Адрианова на тему «Формирование физико-химических свойств глин, активированных давлением», представляет собой законченную научно-квалификационную работу на актуальную тему, в которой на основании выполненных автором исследований, решены научные задачи, имеющие значение для инженерной геологии. Диссертация написана единолично, содержит совокупность новых научных результатов и положений, выдвигаемых автором для защиты. Содержание диссертации соответствует п.п. 1, 2, 7 области исследований специальности 1.6.7. Инженерная геология, мерзлотоведение и грунтоведение. Автореферат соответствует содержанию диссертации и отражает важные ее положения. Выводы по работе отражают ее содержание, обоснованы и соответствуют основным защищаемым положениям.

Диссертационная работа отвечает требованиям, установленным Порядком присуждения ученых степеней в ПНИПУ, а ее автор Андрей Владимирович заслуживает присуждения искомой степени кандидата технических наук по специальности 1.6.7. Инженерная геология, мерзлотоведение и грунтоведение.

Отзыв на диссертацию и автореферат обсужден на научном семинаре отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета 17 мая 2024 г., протокол № 113.

Доктор геол.-минерал. наук по специальности 1.6.7, профессор, профессор отделения геологии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»  
634050 г. Томск пр. Ленина, 30  
[www.tpu.ru](http://www.tpu.ru), E-mail: [sla@tpu.ru](mailto:sla@tpu.ru)  
тел. +7(3822)-60-63-85

Строкова  
Людмила  
Александровна

Подпись Л.А. Строковой удостоверяю  
И.о. ученого секретаря ТПУ



В. Д. Новикова