

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СИЛ АДГЕЗИИ НА ПОВЕРХНОСТИ ЧАСТИЦ КАОЛИНИТОВОЙ ГЛИНЫ, ПОДВЕРЖЕННОЙ СЖАТИЮ

DOI: 10.25296/1993-5056-2018-13-3-8-18

УДК 552.525

**СЕРЕДИН В.В.**

Пермский государственный национальный исследовательский университет, г. Пермь, Россия, seredin@nedra.perm.ru

ЛУНЕГОВ И.В.

Пермский государственный национальный исследовательский университет, г. Пермь, Россия, lunegov@psu.ru

ФЕДОРОВ М.В.

Пермский государственный национальный исследовательский университет, г. Пермь, Россия, fedorovmaxim5035@gmail.com

МЕДВЕДЕВА Н.А.

Пермский государственный национальный исследовательский университет, г. Пермь, Россия, nata-kladova@yandex.ru

Аннотация

Сила адгезии определяется прежде всего энергетической активностью изучаемого объекта. Результаты теоретических и экспериментальных исследований показали, что на энергетическую активность поверхности глинистых частиц оказывают влияние факторы, которые формируют и изменяют кристаллическую решетку минерала (строение кристаллической решетки минералов, изоморфные замещения, изменение структуры минералов и др.), и показатели, изменяющие первичный энергетический потенциал поверхности минерала (состав, свойства и содержание жидкостей, вступающих во взаимодействие с минералом). Несмотря на имеющиеся исследования, вопросы влияния высокого давления на изменения физико-химических свойств глин изучены недостаточно полно. Поэтому целью работы является изучение закономерностей изменения сил адгезии на поверхности частиц каолининовой глины при ее сжатии до 800 МПа со сдвигом. Результаты экспериментальных исследований показали, что с увеличением сжатия (давления) глины до 125 МПа наблюдается рост сил адгезии на поверхности частиц. Выявлено и статистически подтверждено, что исследуемая совокупность разделяется на два класса: первый класс при давлениях до 125 МПа и второй класс при давлениях от 125 до 800 МПа. Изучение взаимосвязей между силой адгезии и мощностью рыхлосвязанной воды позволило установить, что между этими показателями наблюдаются статистические связи, о чем свидетельствуют значимые коэффициенты парной корреляции. Поэтому мощность связанной воды на поверхности глинистой частицы оказывает существенное влияние на формирование сил адгезии. Результаты экспериментальных исследований по оценке шероховатости поверхности частиц каолининовой глины, подверженной сжатию, показали, что шероховатость поверхности глинистой частицы возрастает с увеличением давления до $P = 125$ МПа (первый класс). При дальнейшем увеличении давления до $P = 800$ МПа она (шероховатость) инвариантна и имеет значительную изменчивость. Таким образом, при давлении до 125 МПа, которое формирует шероховатость поверхности глинистой частицы до 80 нм, последняя (шероховатость) оказывает существенное влияние на формирование силы адгезии. При больших давлениях ($P > 125$ МПа) влияние шероховатости на силу адгезии оценить достаточно сложно.

Ключевые слова:

каолининовая глина; сила адгезии; энергетический потенциал; связанная вода; шероховатость; давление

Ссылка для цитирования:

Середин, В.В., Федоров, М.В., Лунегов, И.В., Медведева, Н.А., 2018. Закономерности изменения сил адгезии на поверхности частиц каолининовой глины, подверженной сжатию. Инженерная геология, Том XIII, № 3, с. 8–18. DOI: 10.25296/1993-5056-2018-13-3-8-18.

REGULARITIES OF ADHESION FORCES CHANGES ON THE SURFACE OF KAOLINITE CLAY PARTICLES SUBJECTED TO COMPRESSION

SEREDIN V.V.

*Perm State National Research University, Perm, Russia,
seredin@nedra.perm.ru*

LUNEGOV I.V.

*Perm State National Research University, Perm, Russia,
lunegov@psu.ru*

FEDOROV M.V.

*Perm State National Research University, Perm, Russia,
fedorovmaxim5035@gmail.com*

MEDVEDEVA N.A.

Perm State National Research University, Perm, Russia, nata-kladova@yandex.ru

Abstract

The strength of adhesion is determined in the first place by the energy activity of the studied object. The results of theoretical and experimental studies have shown that the energy activity of clay particles surface is influenced by factors that form and change the crystal lattice of the mineral (the structure of the crystal lattice of minerals, isomorphous substitutions, changes in the structure of minerals, etc.) and parameters that alter the primary energy potential of the mineral surface (composition, properties and content of liquids that interact with the mineral). Despite the available studies, the issues of high pressure influence on changes in the physical and chemical properties of clays have not been studied fully. Therefore, the aim of the paper is to study the regularities of adhesion forces change on the surface of kaolinite clay particles when it is compressed to 800 MPa with a shear. The results of experimental studies have shown that an increase of clay compression (pressure) up to 125 MPa lead to an increase in adhesion forces on the particle surface. It was revealed and statistically confirmed that the investigated set is divided into two classes: the first class corresponds to pressures up to 125 MPa and the second class corresponds to pressures from 125 to 800 MPa. The study of the relationship between adhesion force and film water capacity showed that these indicators are statistically related. It is proved by significant coefficients of pair correlation. Hence, the bound water thickness on the clay particle surface has a significant effect on the formation of adhesion forces. The results of experimental studies of the surface roughness of kaolinite clay particles subjected to compression showed that the surface roughness of the clay particle increases with the pressure increasing up to $P = 125$ MPa (the first class). With a further increase in pressure up to $P = 800$ MPa, it (roughness) is invariant and has considerable variability. Thus, the roughness has a significant effect on the adhesion force formation at pressure to 125 MPa, which forms a surface roughness of the clay particle to 80 nm. At higher pressures $P > 125$ MPa, the roughness effect on the adhesion strength is difficult to estimate.

Key words:

kaolinite clay; adhesion force; power potential; bound water; roughness; pressure

For citation:

Seredin, V.V., Fedorov, M.V., Lunegov, I.V., Medvedeva, N.A., 2018. Regularities of adhesion forces changes on the surface of kaolinite clay particles subjected to compression. *Engineering Geology*, Vol. XIII, No. 3, pp. 8–18. DOI: 10.25296/1993-5056-2018-13-3-8-18.

Актуальность

Сила адгезии определяется прежде всего энергетической активностью изучаемого объекта. Результаты теоретических и экспериментальных исследований показали, что на энергетическую активность поверхности глинистых частиц оказывает влияние две группы факторов: факторы, которые формируют и изменяют кристаллическую решетку минерала, и показатели, изменяющие первичный энергетический потенциал поверхности минерала.

К факторам, формирующим и изменяющим кристаллическую решетку минерала, относятся: строение кристаллической решетки минералов, изоморфные замещения, изменение структуры минералов и другие. Генезис и постгенетические процессы формируют на поверхности минералов дефекты, которые представляют собой зоны с повышенным энергетическим потенциалом [4, 13, 14]. В работе [23] показано, что на плотность поверхностного заряда наибольшее влияние оказывают изоморфные замещения и степень разрушения связей Al-O-Al и Si-O-Si на краях каолинита. Zhou и др. [24] отмечают, что базальные грани вносят достаточно большой вклад в формирование поверхностного заряда каолинита. В работе [20] представлены атомно-разрешенные изображе-

ния (001) базальных плоскостей, полученные на материалах: гиббсит, каолинит, иллит и Na-монтмориллонит. Ими установлено, что наряду с областями совершенной кристалличности наблюдались области различных типов дефектов на поверхности, включая вакансии одного или нескольких атомов, островки вакансий, атомные ступени, которые во многом определяют физико-химические свойства глинистых наночастиц. Техногенные воздействия на глины путем их тепловой обработки в диапазоне температур 400–600°C высвобождают высокоэнергетические центры на поверхности минерала [5, 6, 9]. Ультрафиолетовая активация глин [10] ослабляет связи в кристаллической решетке минералов, в результате этого частицы ионов металлов выходят из октаэдрических и тетраэдрических позиций, что способствует увеличению энергетической активности глин в 1,3 раза. Обработка глин ультразвуком способствует разрушению агрегатов и достройке кристаллической структуры, что вызывает активизацию адсорбционных центров [7].

Во вторую группу входят показатели, которые изменяют первичный энергетический потенциал поверхности минерала — это прежде всего состав, свойства и содержание жидкостей, вступающих во взаимодействие с минералом.

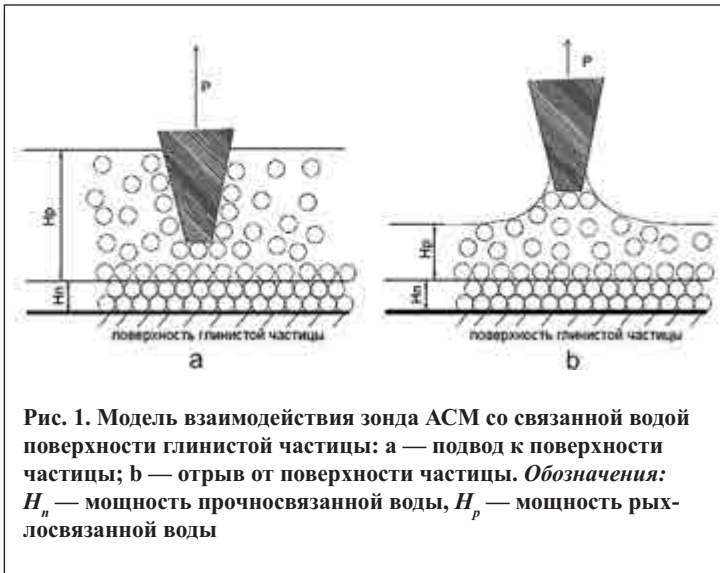


Рис. 1. Модель взаимодействия зонда АСМ со связанной водой поверхности глинистой частицы: а — подвод к поверхности частицы; б — отрыв от поверхности частицы. *Обозначения:* H_n — мощность прочносвязанной воды, H_p — мощность рыхлосвязанной воды

Увеличение содержания в поровом растворе глин солей: хлоридов кальция, алюминия, железа и др. — вызывает изменение заряда частицы с отрицательного на положительный [15], подобные результаты получены в работе [22]. Катионообменные процессы вызывают изменение заряда на поверхности частицы за счет перехода катионов из диффузного слоя частицы в ее минеральную часть [17]. Bolland и др. [16] показали, что присутствие в диффузном слое обменных катионов Li^+ и Na^+ повышает отрицательность заряда, а двухвалентных катионов, наоборот, снижает отрицательность заряда на поверхности частиц каолининовой глины. В работе [18] приведены данные сил адгезии в каолининовой глине, которые показывают, что кварцевая тетраэдрическая поверхность каолинита отрицательно заряжена при $pH > 4$, тогда как октаэдрическая грань каолинита оксида алюминия положительно заряжается при $pH < 6$ и отрицательно заряжается при $pH > 8$. Используя атомно-силовой микроскоп (АСМ), Klaassen и др. [19] показали, что поверхностный заряд на базальных плоскостях коррелируется с наличием топографических дефектов, таких как атомные ступени. Гетерогенность поверхностного заряда увеличивается с увеличением pH. Авторы [19] предполагают, что при pH от 6 до 9 дефектные участки проявляют более сильную химическую активность, чем бездефектные. Бездефектные области показывают небольшую положительную поверхностную плотность заряда $\approx 0,05 \text{ e}^-/\text{nm}^2$. Напротив — вблизи топографических дефектов наблюдается гораздо более низкий отрицательный заряд $\approx -0,1 \text{ e}^-/\text{nm}^2$. Эти измерения показывают, что поверхностные дефекты оказывают большое влияние на средний поверхностный заряд базисной плоскости гиббсита. Yuan Guo и Xiong (Bill) Yu [25], используя АСМ, измеряли топографию поверхности и силу взаимодействия между наконечником диоксида кремния и минералами каолинита/монтмориллонита. Ими установлено, что средний поверхностный потенциал монтмориллонита составляет — 62,8 мВ, а каолинита — 40,9 мВ. Кара-Сал и др. [5] показали, что при механической активации глин происходит изменение интенсивности и уширение спектральных линий, то есть нарушение исходной структуры вплоть до достижения рентгеноаморфного состояния. Механическая активация

изменяет не только физико-химические свойства глин, но и других материалов. Так, в работе М.В. Григорьева и др. [3] установлено, что механическая обработка порошка карбида титана в шаровой мельнице приводит к уменьшению размеров области когерентного рассеивания (ОКР) с 55 до 45 нм для фазы $TiC_{0,68}$ и с 44 до 30 нм для фазы $TiC_{0,53}$; а уровень остаточных микронапряжений кристаллической решетки $TiC_{0,68}$ увеличивается с 4×10^{-3} до 7×10^{-3} , а у $TiC_{0,53}$ — с $3,5 \times 10^{-3}$ до 12×10^{-3} . Это свидетельствует о том, что в процессе механической обработки происходит не только размол частиц, но и активация их поверхности. В работе [21] показано, что при обработке глин высоким давлением разнонаправленно изменяется их гранулометрический состав и как следствие удельная поверхность глинистых частиц. В.В. Болдырев [1] в своей обзорной работе отмечал, что высокие давления влияют на изменения структуры твердой частицы и прежде всего концентрации различного рода дефектов, а также на изменения межатомного расстояния, углов связей и изменения, происходящие в атомах и ионах. Исследуя реакции твердого вещества, в основном металлов, с жидкостью, В.В. Болдырев подчеркнул, что наиболее важную роль в физико-химических процессах между ними играют дефекты-дислокации на поверхности твердой частицы. К подобным выводам пришел и В.Г. Шлыков [13].

Из приведенного видно, что, несмотря на имеющиеся исследования, вопросы влияния высокого давления на изменения физико-химических свойств глин изучены недостаточно полно. *Поэтому целью работы является изучение закономерностей изменения сил адгезии на поверхности частиц каолининовой глины при ее сжатии со сдвигом.*

Объектом исследования стала каолининовая глина. По результатам рентгеноструктурного анализа [12], каолининовая сырая глина содержит (масс. %): каолинит — 76,7; монтмориллонит — 15,6; кварц — 7,7.

Методика исследований

Измерения силы адгезии проводились на специально подготовленных образцах глинистого грунта с помощью атомно-силового микроскопа. Подготовка образцов включала в себя разработку и изготовление устройства, позволяющего произвести сжатие порошка каолининовой глины и сдвиг (поворот) верхней обоймы на 90° [11]. Следует отметить, что термин «сжатие с поворотом на 90° » в данной работе будет являться синонимом термина «давление». Согласно расчетам, приведенным ниже, на поверхности образца находится слой прочносвязанной воды мощностью от $H_n = 1,08 \text{ нм}$ и рыхлосвязанной воды мощностью от $H_p = 3,24 \text{ нм}$. Таким образом, в процессе измерений зонд (игла) находился в мягком физическом контакте с глинистой частицей в пограничной зоне прочно- и рыхлосвязанной вод на расстоянии нескольких десятых нанометра от ее поверхности (рис. 1).

Используя зависимость DFL (Height) и зная жесткость кантилевера¹ $k = 0,01 \text{ Н/м}$, вычислялись силы адгезии F по зависимости:

$$F = k \times \Delta \text{Height} \quad (1)$$

Измерения сил адгезии проводились на поверхности частицы (F_n) и между частицами (F_m).

¹ Кантилевер (англ. cantilever — кронштейн, консоль) — устоявшееся название наиболее распространенной в сканирующей атомно-силовой микроскопии конструкции микромеханического зонда.

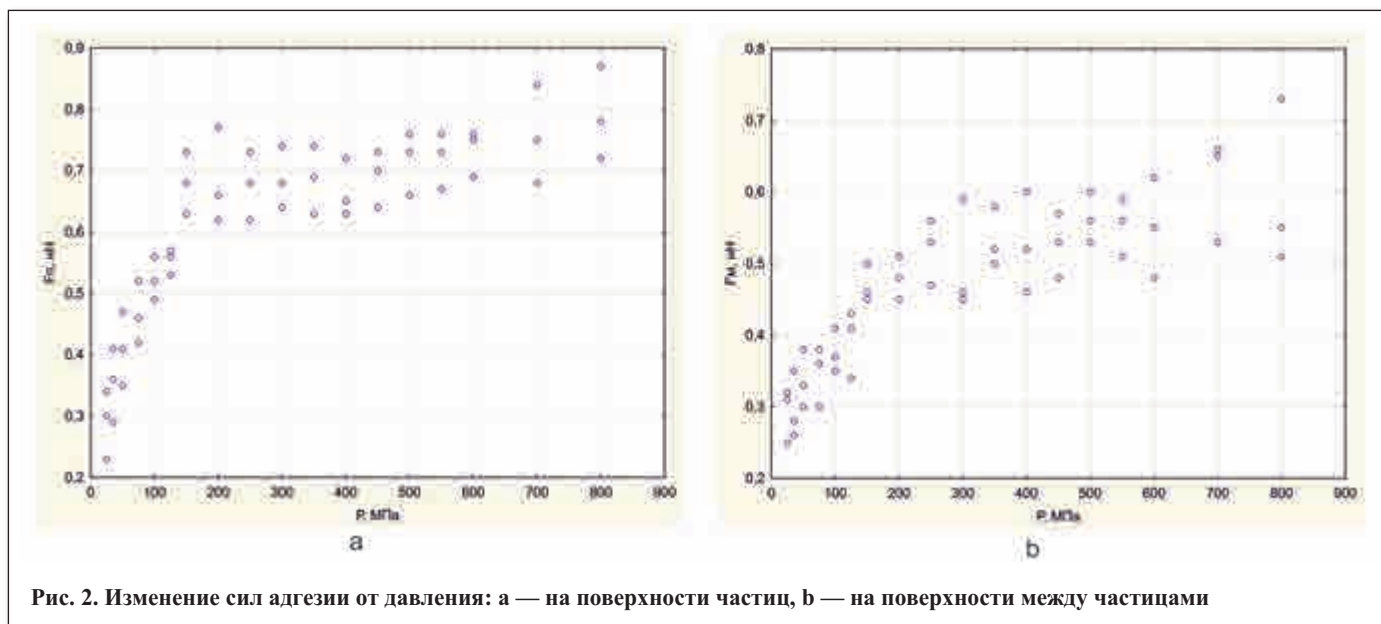


Рис. 2. Изменение сил адгезии от давления: а — на поверхности частиц, б — на поверхности между частицами

Определение шероховатости (R_c) производилось по следующей методике: на АСМ изучаемые образцы глины сканировались в полуконтактном режиме для определения их топологии. Выбирались три сканируемых области: одна в центре образца и две на периферии. Все исследования микрорельефа поверхности образца проведены в поле зрения 10×10 мкм. Сканирование морфологии образцов позволило рассчитать их среднеарифметическую шероховатость по формуле:

$$R_c = (\Sigma Ri)/N, \quad (2)$$

где: ΣRi — сумма измерений неровностей поверхности образца, N — число точек измерений.

Обработка информации производилась геологически и вероятностно-статистическими методами [2].

Результаты исследований и их обсуждение

Изучение сил адгезии от величины давления

Результаты экспериментальных исследований изменения сил адгезии на поверхности образцов, подверженных сжатию со сдвигом, приведены на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что с увеличением давления на каолиновую глину возрастают значения F_m и F_n . При этом в диапазоне давлений от 0 до 125 МПа влияние давления на силу адгезии выше, чем в диапазоне давлений от 125 до 800 МПа. Таким образом, визуально выборку можно разделить на две совокупности (класса): первый класс соответствует нагрузкам ≤ 125 МПа, второй — нагрузкам > 125 МПа. При этом в каждом классе условия формирования сил адгезии различны.

Для доказательства данного предположения проведен дискриминантный анализ, суть которого сводится к тому, что если в исследуемой выборочной совокупности выделяются два класса, то правильность распознавания образцов будет стремиться к 100% [2]. Результаты дискриминантного анализа представлены на рис. 3.

Из рис. 3 видно, что давление $P = 125$ МПа делит выборочную совокупность на два класса, при этом правильность деления на классы составила 100%.

Таким образом, с увеличением давления от 0 до 125 МПа наблюдается рост сил адгезии на поверхности частиц. Выявлено и статистически подтверждено, что исследуемая совокупность разделяется на два класса: первый класс при $P \leq 125$ МПа и второй класс при $P > 125$ МПа. При этом в каждом классе влияние давления на энергетическую активность глин различно, поэтому ниже рассмотрим влияние давления на энергетическую активность глин через показатель «силы адгезии» по выделенным классам.

Изучение взаимосвязи между силами адгезии и давлением по классам

Для реализации поставленной задачи по изучению взаимосвязей между силами адгезии и давлением, при котором происходило уплотнение частиц каолиновой глины, использован корреляционный анализ. Оценка связей производилась посредством коэффициента корреляции. Методика расчета приведена в работе [2]. Результаты расчетов коэффициентов парной корреляции между давлением (P), силой адгезии (F_n , F_m) и мощностью слоев связанной воды (H_n , H_p) приведены в таблице.

Из таблицы видно, что в первом классе наблюдается более тесная статистическая связь между давлением и силой адгезии, чем во втором классе. Об этом свидетельствуют более высокие значения коэффициентов корреляции: в первом классе между P и F_n расчетный коэффициент корреляции $r_p = 0,89$, а во втором классе — $r_p = 0,55$. Следует отметить, что все расчетные значения коэффициента корреляции (r_p) больше критического ($r_m = 0,27$), рассчитанного при числе степеней свободы $k = n - 2 = 54$ и уровне значимости $\alpha = 0,05$. Поэтому можно утверждать, что давление оказывает влияние на формирование сил адгезии.

Для оценки степени влияния P на силы адгезии в каждом классе использован регрессионный анализ, суть которого сводится к тому, что чем выше значения углового коэффициента при независимой переменной (P), тем большее влияние оказывает давление на формирование сил адгезии [2]. Математические модели имеют вид:

для первого класса:

$$F_n = 0,260 + 0,0025P; F_m = 0,271 + 0,0010P, \quad (3)$$

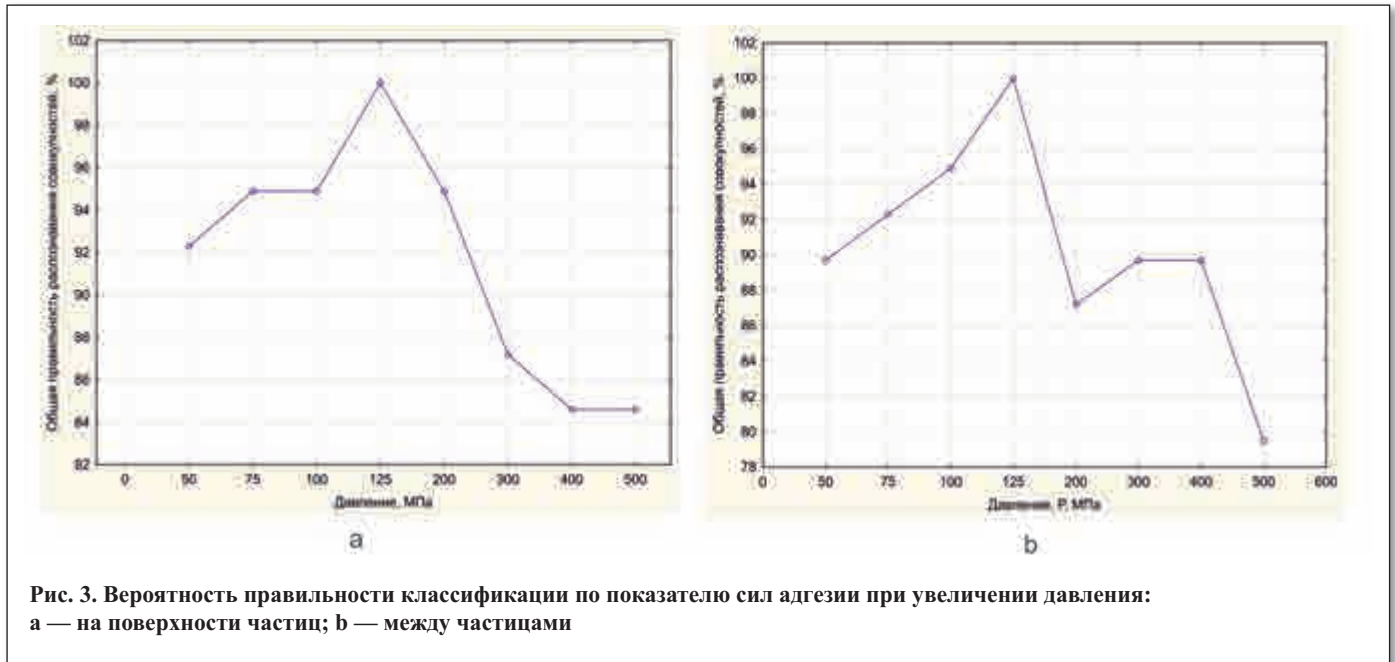


Рис. 3. Вероятность правильности классификации по показателю сил адгезии при увеличении давления: а — на поверхности частиц; б — между частицами

Таблица

Корреляционная матрица

Показатели	Первый класс						Второй класс					
	P, МПа	F _n , нН	F _m , нН	R _c , нм	H _n , нм	H _p , нм	P, МПа	F _n , нН	F _m , нН	R _c , нм	H _n , нм	H _p , нм
P, МПа	1	0,89	0,73	0,80	0,96	0,98	1	0,55	0,59	-0,13	0,96	0,95
F _n , нН		1	0,91	0,84	0,90	0,94		1	0,86	0,02	0,54	0,52
F _m , нН			1	0,83	0,73	0,72			1	0,15	0,56	0,58
R _c , нм				1	0,79	0,75				1	-0,12	-0,12
H _n , нм					1	0,96					1	0,95
H _p , нм						1						1

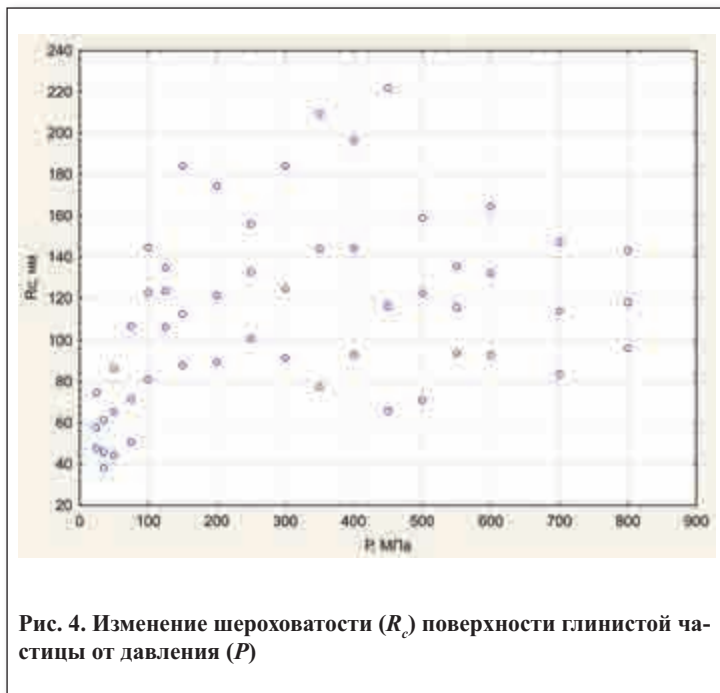


Рис. 4. Изменение шероховатости (R_c) поверхности глинистой частицы от давления (P)

для второго класса:

$$F_n = 0,625 + 0,0002P; F_m = 0,440 + 0,0002P, \quad (4)$$

Анализ полученных уравнений показывает, что в первом классе коэффициенты (κ) при P в 5–12 раз выше, чем

во втором классе. Поэтому можно предположить, что давление до P ≤ 125 МПа оказывает большее влияние на формирования сил адгезии, чем давление P > 125 МПа.

Таким образом, при увеличении давления со сдвигом на каолинитовую глину на поверхности частиц увеличивается энергетический потенциал, который, в свою очередь, повышает структурную прочность молекул связанной воды, а свойства воды отражаются в виде увеличения силы адгезии. При этом давление до 125 МПа оказывает большее влияние на формирование сил адгезии, чем давление больше 125 МПа. Данные изменения сил адгезии от давления, вероятно, связаны с дефектностью поверхности частиц, поэтому этот вопрос рассмотрен ниже.

Влияние давления на формирование энергетического потенциала поверхности частиц

Результаты предыдущих исследований показали, что в качестве критериев оценки энергетического потенциала поверхности глинистой частицы можно использовать: концентрацию различного рода дефектов, изменения межатомного расстояния, углов связей и изменения, происходящие в атомах и ионах [1], интенсивность и уширение спектральных линий [5], область когерентного рассеивания (ОКР) [3, 12]. Таким образом, энергетический потенциал поверхности минералов коррелируется с дефектностью поверхности: чем выше дефектность, тем выше энергетический потенциал. Дефект-

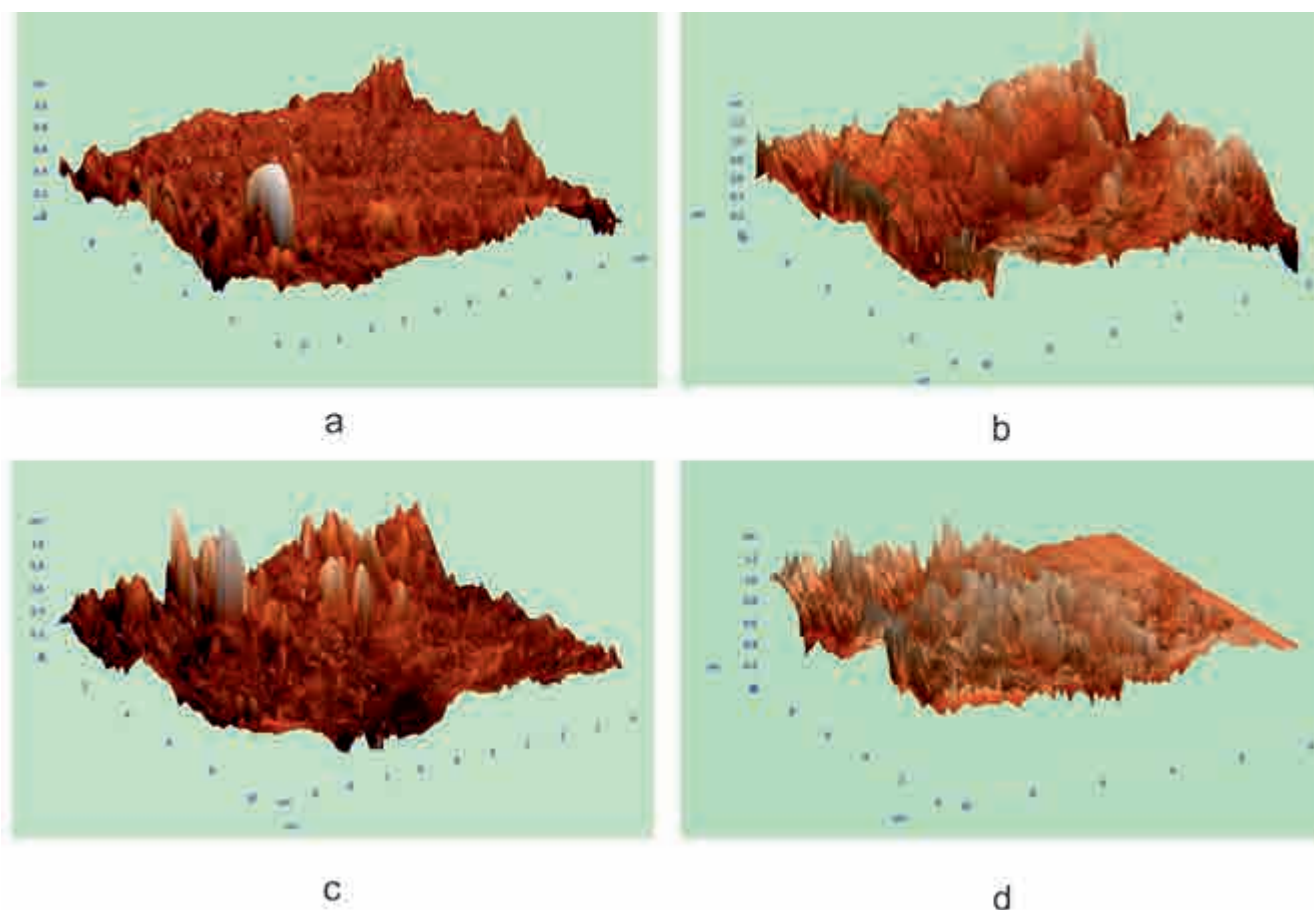


Рис. 5. Изменение морфологии поверхности глинистой частицы при давлениях: а — $P = 25$ МПа; б — $P = 90$ МПа; с — $P = 250$ МПа; д — $P = 350$ МПа. Обозначения: μm — мкм

ность поверхности минерала можно оценить также через показатель шероховатости (R_c), который будем трактовать в дальнейшем как показатель энергетической активности поверхности минерала: чем выше шероховатость, тем выше энергетический потенциал исследуемой поверхности.

Результаты экспериментальных исследований по оценке шероховатости поверхности частиц каолинитовой глины, подверженной сжатию, приведены на рис. 4. Из рисунка видно, что шероховатость (R_c) поверхности глинистой частицы возрастает с увеличением давления до $P = 125$ МПа (первый класс). При дальнейшем увеличении давления до $P = 800$ МПа наблюдается значительная изменчивость показателя R_c . На рис. 5 приведены данные съемки морфологии поверхности глинистой частицы при ее сжатии с поворотом на 90° . Следует отметить, что на рисунках, вероятно, наблюдаются «артефакты» в виде отскоков зонда от поверхности, поэтому рисунки не в полной мере отражают топографию исследуемой поверхности. Однако эти рисунки приведены для того, чтобы на качественном уровне оценить изменения морфологии поверхности образца от прилагаемого к нему давления.

Из рис. 5 видно, что в первом классе (рис. 5, а, б) с увеличением давления величина шероховатости закономерно увеличивается. Во втором классе (рис. 5, с, д) наблюдается значительная дисперсия показателя R_c .

Результаты корреляционного анализа (см. таблицу) также показали, что в первом классе (при $P < 125$ МПа) давле-

ние оказывает значительное влияние на формирование морфологии (дефектности) поверхности глинистой частицы, о чем свидетельствует значимый коэффициент корреляции между P и R_c , составляющий $r_p = 0,80 > r_m = 0,27$ при $n = 54$, $\alpha = 0,05$. Во втором классе (при $P > 125$ МПа) такой закономерности выявить не удалось: $r_p = -0,13 < r_m = 0,44$. Вероятно, здесь на давление накладываются другие факторы, которые и определяют формирование дефектности поверхности частиц.

Таким образом, внешнее давление оказывает существенное влияние на формирование шероховатости (дефектности) поверхности глинистой частицы, а, значит, и на изменение ее энергетического потенциала. При этом его влияние особенно заметно при значениях $P < 125$ МПа.

Исследование влияния шероховатости (дефектности) поверхности глинистой частицы на силу адгезии

Для исследования взаимосвязей между шероховатостью поверхности глинистых частиц и силой адгезии применен корреляционный анализ. Поля корреляции приведены на рис. 6. Из рисунка видно, что с увеличением шероховатости до $R_c = 80$ нм сила адгезии возрастает, а при дальнейшем увеличении шероховатости $R_c > 80$ нм F_n и F_m изменяются хаотично.

Из рис. 6 также видно, что при $F_n = 0,60$ нН (рис. 6, а) и $F_m = 0,45$ нН (рис. 6, б) поле корреляции делится на два класса. Для каждого класса рассчитаны коэффициенты корреляции между R_c и F , результаты расчетов приведены в таблице. Из таблицы видно, что в первом классе между F_n

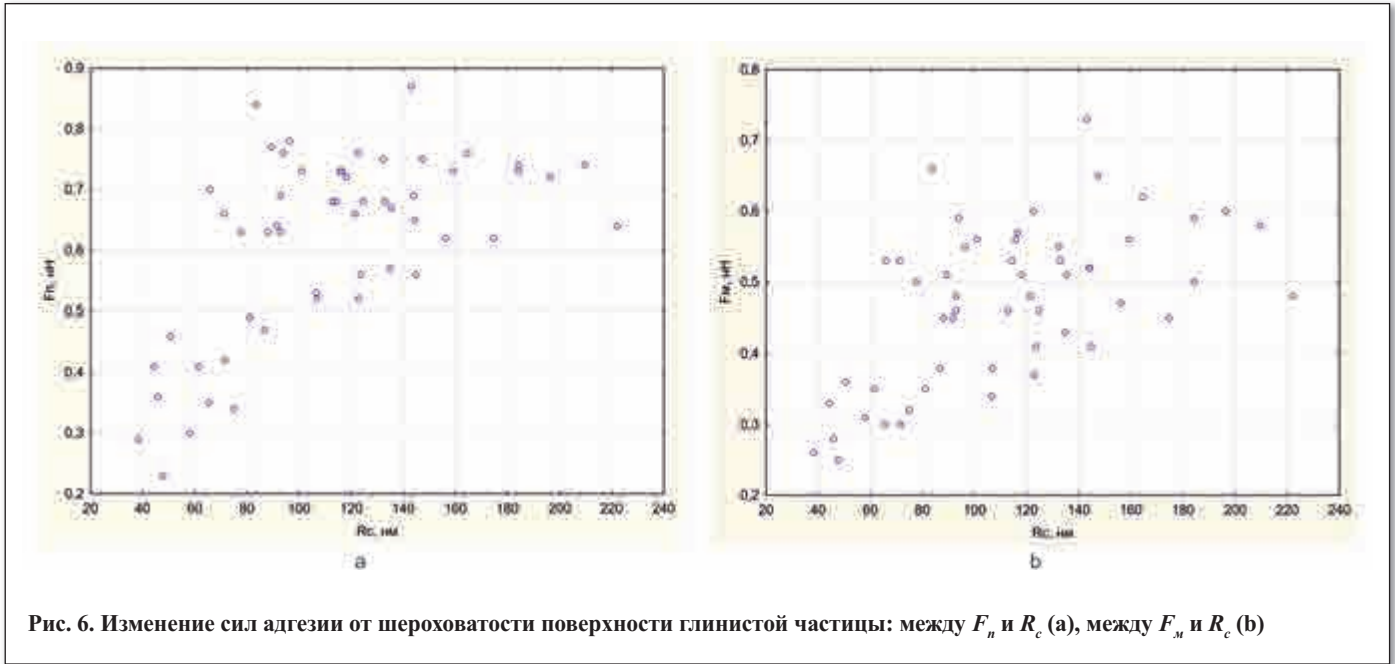


Рис. 6. Изменение сил адгезии от шероховатости поверхности глинистой частицы: между F_n и R_c (а), между F_m и R_c (б)

и R_c ($r_p = 0,84 > r_m = 0,27$), а также между F_m и R_c ($r_p = 0,83 > r_m = 0,27$) наблюдаются статистические связи, о чем свидетельствуют значимые коэффициенты корреляции. Во втором классе взаимосвязи между F и R_c статистически не значимы, как между F_n и R_c ($r_p = 0,02 < r_m = 0,27$), а также между F_m и R_c ($r_p = 0,15 < r_m = 0,27$).

Таким образом, при давлении до 125 МПа (первый класс), которое формирует шероховатость поверхности глинистой частицы до $R_c = 80$ нм, последняя (шероховатость) оказывает существенное влияние на формирование силы адгезии, при больших давлениях $P > 125$ МПа (второй класс) влияния шероховатости на F оценить достаточно сложно.

Влияние мощности слоев связанной воды на силу адгезии

Исследования проводились поэтапно. Сначала проводилась оценка мощности слоев прочно- и рыхлосвязанной воды на поверхности частиц в исходной глине. По методике, представленной в [11], определялись влажности прочносвязанной (W_n), рыхлосвязанной (W_p) и общая влажность ($W_{об}$) глины, которые по результатам измерений составили: $W_n = 0,3\%$, $W_p = 0,96\%$, $W_{об} = 1,26\%$ (0,0126 доли ед.), соответственно.

Затем определялась площадь S_a активной поверхности частиц в 1 мм³ каолинитовой глины ($S_a = 4949,44$ мм²), а также плотность минеральных частиц $\rho_m = 0,0026$ г/мм³ [11]. Используя вышеприведенные данные, вычислялась масса связанной воды (m_e) в объеме $V_1 = 1$ мм³ каолинитовой глины:

$$m_e = W_{об} \rho_m V_1 = 0,00003276 \text{ г} \quad (5)$$

После чего вычислялась масса связанной воды на единицу площади ($m_{e/s}$):

$$m_{e/s} = m_e / S = 6,62 \times 10^{-21} \text{ г/мм}^2 \quad (6)$$

и находилось количество (k) молекул воды на единице площади частицы, равной 1 мм². При массе одной молекулы воды, равной $m_{мо} = 2,99 \times 10^{-23}$ г [8], количество частиц на единицу площади поверхности оказалось равным:

$k = m_e / S m_{мо} \approx 221$ шт/мм². Принимая эффективный диаметр одной молекулы воды равным $d_0 \approx 0,27$ нм, площадь молекулы составит $S_m = 0,063$ нм². Затем рассчитывалось количество молекул воды в одном слое связанной воды $k_d = 15$ шт. на площади 1 нм². После чего рассчитывалось количество слоев связанной воды ($n_{об}$) на площади 1 нм²:

$$n_{об} = k / k_d \approx 16 \text{ слоев} \quad (7)$$

На заключительном этапе, зная количество слоев связанной воды в грунте $n_{об}$ и мощность одного слоя (принимается равной эффективному диаметру одной молекулы воды $d_0 \approx 0,27$ нм), можно найти общую мощность слоев связанной воды $H_{об} = n_{об} \times d_0 = 16 \times 0,27 = 4,32$ нм. Имея сведения о соотношении прочно- и рыхлосвязанной воды, легко можно рассчитать мощность слоя рыхлосвязанной $H_p = 3,24$ нм и прочносвязанной $H_n = 1,08$ нм воды.

Затем изучалось изменение мощности слоев прочно- и рыхлосвязанной воды, расположенных на поверхности частиц в глине, подверженной высокому давлению. Результаты расчетов показали, что мощности прочно- и рыхлосвязанной воды с увеличением давления возрастают. При этом наибольшая скорость роста H_n и H_p наблюдается в диапазоне давлений $P = 0-150$ МПа, далее с увеличением давления скорость изменения мощности связанной воды уменьшается.

После чего исследовалось влияние мощности слоев связанной воды на силу адгезии.

На рис. 7 приведены диаграммы рассеивания между мощностью слоев связанной воды и силами адгезии, из которых видно, что с увеличением мощности слоя связанной воды сила адгезии возрастает. Данная закономерность обусловлена возрастанием Ван-дер-Вальсовых сил между зондом и связанной водой (см. рис. 1), а это в свою очередь связано с повышением связей между молекулами воды.

Из рис. 7, а, б видно, что при мощности прочносвязанной воды до $H_n = 4$ нм скорость возрастания силы адгезии F_n на поверхности частицы выше, чем при $H_n > 4$ нм. Подобная же закономерность выявлена и для силы адгезии F_m между частицами. Однако граничные значения H_n , которые изме-

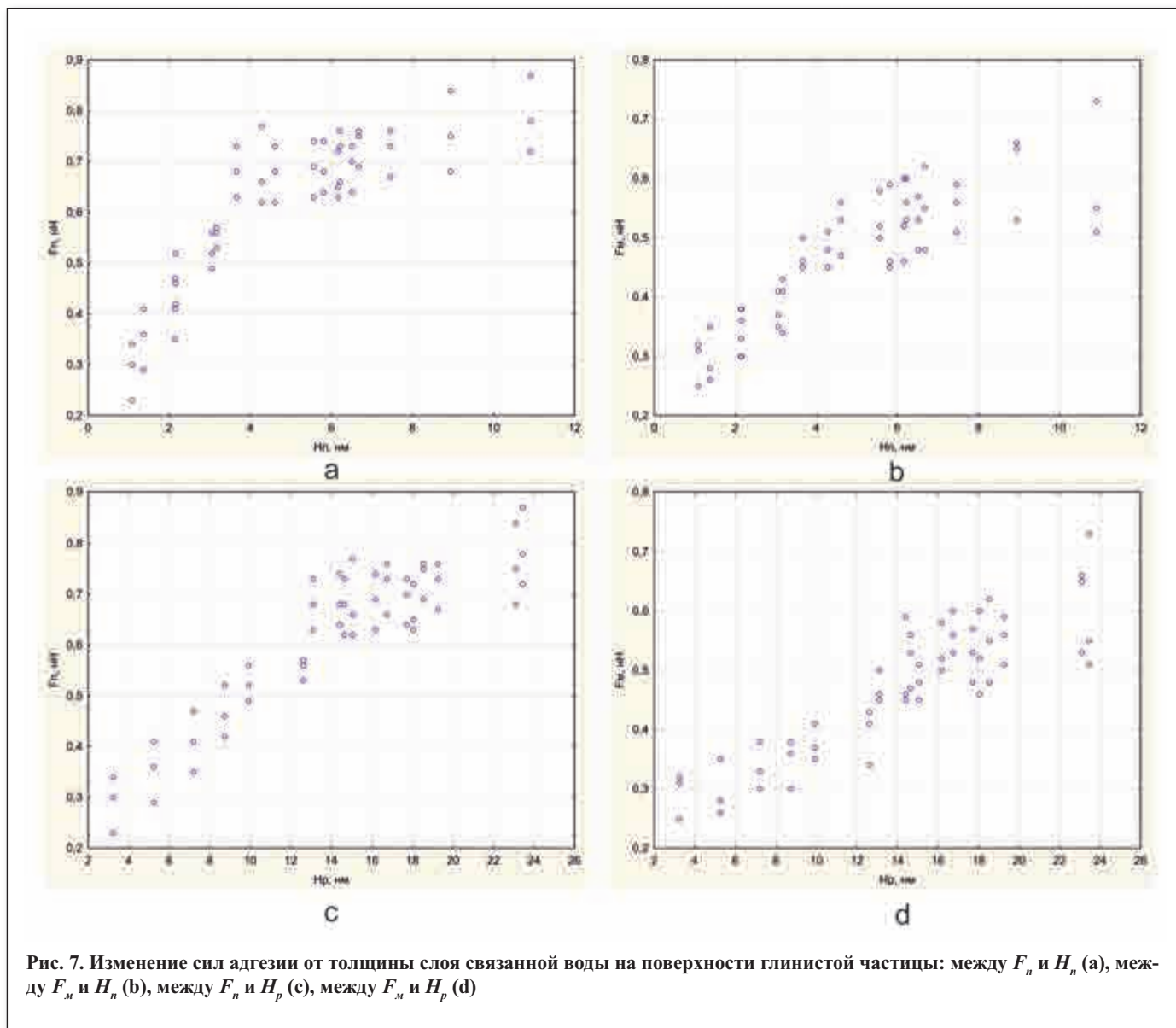


Рис. 7. Изменение сил адгезии от толщины слоя связанной воды на поверхности глинистой частицы: между F_n и H_n (а), между F_m и H_n (б), между F_n и H_p (с), между F_m и H_p (д)

няют степень влияния мощности прочносвязанной воды на F_n , F_m , несколько выше и составляют $H_n > 6$ нм.

Результаты корреляционного анализа (см. таблицу) показали, что между F_n и H_n , а также между F_m и H_n наблюдаются статистические связи, о чем свидетельствуют значимые коэффициенты парной корреляции, которые, соответственно, составляют $r_p = 0,54 > r_m = 0,27$ (F_n — H_n) и $r_p = 0,56 > r_m = 0,27$ (F_m — H_n).

Изучение взаимосвязей между силой адгезии и мощностью рыхлосвязанной воды (рис. 7, с, д) показали, что между этими показателями также наблюдаются статистические связи, о чем свидетельствуют значимые коэффициенты парной корреляции (см. таблицу), которые, соответственно, составляют $r_p = 0,52 > r_m = 0,27$ (F_n — H_p) и $r_p = 0,58 > r_m = 0,27$ (F_m — H_p).

Таким образом, мощность связанной воды на поверхности глинистой частицы оказывает существенное влияние на формирования сил адгезии.

Заключение

Результаты экспериментальных исследований показали, что при увеличении давления (со сдвигом) на каолинитовую глину на поверхности частицы формируются зоны с повышенным энергетическим потенциалом (дефектностью), который реализуется в виде повышения молекулярных связей в прочно- и рыхлосвязанной водах, а также повышения сил адгезии. Выявлено, что давления до 125 МПа наиболее существенно влияют на изменения энергетического потенциала поверхности глинистой частицы и сил адгезии. 🔄

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Болдырев, В.В., 2006. Механохимия и механическая активация твердых веществ. Успехи химии, Том 75, № 3, с. 203–216.
2. Галкин, В.И., Растегаев, А.В., Галкин, С.В., 2001. Вероятностно-статистическая оценка нефтегазоносности локальных структур. Уро РАН, Екатеринбург.

3. Григорьев, М.В., Молчунова, Л.М., Буякова, С.П., Кульков, С.Н., 2013. Влияние механической обработки на структуру и свойства порошка нестехиометрического карбида титана. Изв. Высших учебных заведений. Физика, Том 56, № 7/2, с. 206–210.
4. Дерягин, Б.В., Чураев, Н.В., Муллер, В.М., 1985. Поверхностные силы. Наука, М.
5. Кара-Сал, Б.К., Сапелкина, Т.В., 2012. Повышение сорбционных свойств глинистых пород Тувы в зависимости от методов активации. Актуальные проблемы современной науки, № 5, с. 158–162.
6. Кузнецова, Т.А., Чижик, Н.В., Ширяева, Т.И., 2013. Микрозонды для определения силы адгезии и удельной поверхностной энергии методом атомно-силовой микроскопии. Приборы и методы измерений, № 1 (6), с. 41–45.
7. Ничипоренко, С.П., Круглицкий, Н.Н., Панасевич, А.А., Хилько, В.В., 1974. Физико-химическая механика дисперсных минералов. Наукова думка, Киев.
8. Осипов, В.И., 2011. Нанопленки адсорбированной воды в глинах, механизм их образования и свойства. Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геокриология, № 4, с. 291–305.
9. Пушкарева, Г.И., 2000. Влияние температурной обработки брусита на его сорбционные свойства. Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых, № 6, с. 90–93.
10. Сапронова, Ж.А., Лесовик, В.С., Гомес, М.Ж., Шайхиева, К.И., 2015. Сорбционные свойства УФ-активированных глин Ангольских месторождений. Вестник КазНУТУ, Том 18, № 1, с. 91–93.
11. Середин, В.В., Растегаев, А.В., Медведева, Н.А., Паршина, Т.Ю., 2017. Влияние давления на площадь активной поверхности частиц глинистых грунтов. Инженерная геология, № 3, с. 18–27. DOI: 10.25296/1993-5056-2017-3-18-27.
12. Середин, В.В., Растегаев, А.В., Медведева, Н.А., Паршина, Т.Ю., 2017. Влияние давления и гранулометрического состава на энергетическую активность глин. Инженерная геология, № 4, с. 62–71. DOI: 10.25296/1993-5056-2017-4-62-71.
13. Шлыков, В.Г., 2000. Использование структурных характеристик глинистых минералов для оценки физико-химических свойств дисперсных грунтов. Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геокриология, № 1, с. 43–52.
14. Шлыков, В.Г., 2006. Рентгеновский анализ минерального состава дисперсных грунтов. ГЕОС, М.
15. Alkan, M., Demirbas, O., Dogan, M., 2005. Electrokinetic properties of kaolinite in mono- and multivalent electrolyte solutions. Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 83, pp. 51–59.
16. Bolland, M.D.A., Posner, A.M., Quirk, J.P., 1976. Surface charge on kaolinites in aqueous suspension. Soil Research, Vol. 14, No. 2, pp. 197–216.
17. Brady, P.V., Cygan, R.T., Nagy, K.L., 1996. Molecular controls on kaolinite surface charge. Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 183, pp. 356–364.
18. Gupta, V., Miller, J.D., 2010. Surface force measurements at the basal planes of ordered kaolinite particles. Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 344, pp. 362–371.
19. Klaassen, A., Liu, F., D Van den Ende, Mugele, F., Siretanu, I., 2017. Impact of surface defects on the surface charge of gibbsite nanoparticles. Nanoscale, Vol. 9, No. 14, pp. 4721–4729. DOI: 10.1039/c6nr09491k.
20. Kumar, N., Zhao, C., Klaassen, A., Dirk van den Ende, Mugele, F., Siretanu, I., 2016. Characterization of the surface charge distribution on kaolinite particles using high resolution atomic force microscopy. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 175, pp. 100–112. DOI: 10.1016/j.gca.2015.12.003.
21. Seredin, V.V., Rastegaev, A.V., Galkin, V.I., Panova, E.G., Parshina, T.Y., 2017. Investigation of formation laws of clays composition under high pressures. International Journal of Engineering Research and Science (IJOER), Vol. 3, Issue 10, pp. 33–42. DOI: 10.25125/engineering-journal-IJOER-OCT-2017-3.
22. Tombacz, E., Szekeres, M., 2006. Surface charge heterogeneity of kaolinite in aqueous suspension in comparison with montmorillonite. Applied Clay Science, Vol. 34, pp. 105–124.
23. Zhu, X., Zhu, Z., Lei, X., Yan, C., 2016. Defects in structure as the sources of the surface charges of kaolinite. Applied Clay Science, Vol. 124–125, pp. 127–136.
24. Zhou, Z., Gunter, W.D., 1992. The nature of the surface charge of kaolinite. Clays and Clay Minerals, Vol. 40, pp. 365–368.
25. Yuan Guo, Xiong (Bill) Yu, 2017. Characterizing the surface charge of clay minerals with Atomic Force Microscope (AFM). AIMS Materials Science, Vol. 4, No. 3, pp. 582–593.

REFERENCES

1. Boldyrev, V.V., 2006. Mechanochemistry and mechanical activation of solids. Russian Chemical Reviews, Vol. 75, No. 3, pp. 203–216. (in Russian)
2. Galkin, V.I., Rastegaev, A.V., Galkin, S.V., 2001. Probability and statistical estimation of the oil-gas content in local structures. Uro RAS, Ekaterinburg. (in Russian)

3. Grigoryev, M.V., Molchunova, L.M., Buyakova, S.P., Kulkov, S.N., 2013. Influence of mechanical treatment on the structure and properties of non-stoichiometric titanium carbide powder. *Russian Physics Journal*, Vol. 56, No. 7/2, pp. 206–210. (in Russian)
4. Deryagin, B.V., Churaev, N.V., Muller, V.M., 1985. *Surface forces*. Nauka, Moscow. (in Russian)
5. Kara-Sal, B.K., Sapelkina, T.V., 2012. Increase of sorption properties of clay rocks of Tuva depending on the activation methods. *Actual Problems of Modern Science*, pp. 158–162. (in Russian)
6. Kuznetsova, T.A., Chizhik, N.V., Shiryaeva, T.I., 2013. Microprobe for determination of adhesion force and the specific surface energy by AFM. *Devices and Methods of Measurements*, No. 1 (6), pp. 41–45. (in Russian)
7. Nichiporenko, S.P., Kruglitsky, N.N., Panasevich, A.A., Khilko, V.V., 1974. *Physical and chemical mechanics of disperse minerals*. Naukova Dumka, Kiev. (in Russian)
8. Osipov, V.I., 2011. Nanofilms of adsorbed water in clay: mechanism of formation and properties. *Geoekologiya. Inzhenernaya geologiya, gidrogeologiya, geokriologiya*, No. 4, pp. 291–305. (in Russian)
9. Pushkareva, G.I., 2000. Influence of temperature treatment of brucite on its sorption properties. *Journal of Mining Science*, No. 6, pp. 90–93. (in Russian)
10. Saponova, Zh.A., Lesovik, V.S., Gomez, M.Zh., Shaykhieva, K.I., 2015. Sorption properties of UV-activated clays of the Angolian deposits. *Heralds of Kazan Technological University*, Vol. 18, No. 1, pp. 91–93. (in Russian)
11. Seredin, V.V., Rastegaev, A.V., Medvedeva, N.A., Parshina, T.Yu., 2017. Influence of pressure on the active surface area of clay soil particles. *Engineering Geology*, No. 3, pp. 18–27. DOI: 10.25296/1993-5056-2017-3-18-27. (in Russian)
12. Seredin, V.V., Rastegaev, A.V., Medvedeva, N.A., Parshin, T.Yu., 2017. Influence of pressure and particle-size composition on energy activity of clay. *Engineering Geology*, No. 4, pp. 62–71. DOI: 10.25296/1993-5056-2017-4-62-71. (in Russian)
13. Shlykov, V.G., 2000. Use of structural characteristics of clay minerals to assess the physical and chemical properties of dispersed soils. *Geoekologiya. Inzhenernaya geologiya, gidrogeologiya, geokriologiya*, No. 1, pp. 43–52. (in Russian)
14. Shlykov, V.G., 2006. *X-ray analysis of the mineral composition of dispersed soils*. GEOS, Moscow. (in Russian)
15. Alkan, M., Demirbas, O., Dogan, M., 2005. Electrokinetic properties of kaolinite in mono- and multivalent electrolyte solutions. *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 83, pp. 51–59.
16. Bolland, M.D.A., Posner, A.M., Quirk, J.P., 1976. Surface charge on kaolinites in aqueous suspension. *Soil Research*, Vol. 14, No. 2, pp. 197–216.
17. Brady, P.V., Cygan, R.T., Nagy, K.L., 1996. Molecular controls on kaolinite surface charge. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 183, pp. 356–364.
18. Gupta, V., Miller, J.D., 2010. Surface force measurements at the basal planes of ordered kaolinite particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 344, pp. 362–371.
19. Klaassen, A., Liu, F., Dirk Van den Ende, Mugele, F., Siretanu, I., 2017. Impact of surface defects on the surface charge of gibbsite nanoparticles. *Nanoscale*, Vol. 9, No. 14, pp. 4721–4729. DOI: 10.1039/c6nr09491k.
20. Kumar, N., Zhao, C., Klaassen, A., Dirk van den Ende, Mugele, F., Siretanu, I., 2016. Characterization of the surface charge distribution on kaolinite particles using high resolution atomic force microscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 175, pp. 100–112. DOI: 10.1016/j.gca.2015.12.003.
21. Seredin, V.V., Rastegaev, A.V., Galkin, V.I., Panova, E.G., Parshina, T.Y., 2017. Investigation of formation laws of clays composition under high pressures. *International Journal of Engineering Research and Science (IJOER)*, Vol. 3, Issue 10, pp. 33–42. DOI: 10.25125/engineering-journal-IJOER-OCT-2017-3.
22. Tombacz, E., Szekeres, M., 2006. Surface charge heterogeneity of kaolinite in aqueous suspension in comparison with montmorillonite. *Applied Clay Science*, Vol. 34, pp. 105–124.
23. Zhu, X., Zhu, Z., Lei, X., Yan, C., 2016. Defects in structure as the sources of the surface charges of kaolinite. *Applied Clay Science*, Vol. 124–125, pp. 127–136.
24. Zhou, Z., Gunter, W.D., 1992. The nature of the surface charge of kaolinite. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 40, pp. 365–368.
25. Yuan Guo, Xiong (Bill) Yu, 2017. Characterizing the surface charge of clay minerals with Atomic Force Microscope (AFM). *AIMS Materials Science*, Vol. 4, No. 3, pp. 582–593.

CAPTIONS TO FIGURES

Fig. 1. Relationship model of AFM probe with a bound water surface of a clay particle: a — approach to the particle surface; b — separation from the particle surface. Designations: H_n — power of firmly bound water, H_p — power of loosely bound water

Fig. 2. Change of adhesion forces under pressure: a — on the surface of particles, b — on the surface between particles

Fig. 3. Probability of correct classification according to the index of adhesion forces under increasing pressure: a — on the surface of the particles; b — between particles

Fig. 4. Roughness change (R_c) of the clay particle surface under pressure (P)

Fig. 5. Change in the morphology of clay particle surface under pressures: a — $P = 25$ MPa; b — $P = 90$ MPa; c — $P = 250$ MPa; d — $P = 350$ MPa. Designations: μm — μm

Fig. 6. Change of adhesion forces from the roughness of the clay particle surface: between F_n and R_c (a), between F_m and R_c (b)

Fig. 7. Change of adhesion forces from the layer thickness of the bound water on the clay particle surface: between F_n and H_n (a), between F_m and H_n (b), between F_n and H_p (c), between F_m and H_p (d)

CAPTION TO TABLE

Table. Correlation matrix

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

СЕРЕДИН В.В.

Заведующий кафедрой инженерной геологии и охраны недр геологического факультета Пермского государственного национального исследовательского университета, д.г.-м.н., профессор, г. Пермь, Россия

ФЕДОРОВ М.В.

Магистрант кафедры инженерной геологии и охраны недр геологического факультета Пермского государственного национального исследовательского университета, г. Пермь, Россия

ЛУНЕГОВ И.В.

Заведующий кафедрой радиоэлектроники и защиты информации физического факультета Пермского государственного национального исследовательского университета, к.ф.-м.н., доцент, г. Пермь, Россия

МЕДВЕДЕВА Н.А.

Доцент кафедры физической химии химического факультета Пермского государственного национального исследовательского университета, к.х.н., г. Пермь, Россия

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

SEREDIN V.V.

Head of the Engineering Geology and Mineral Protection Department, Faculty of Geology, Perm State National Research University, DSc (Doctor of Science in Geology and Mineralogy), professor, Perm, Russia

FEDOROV M.V.

Candidate for a master's degree of the Engineering Geology and Mineral Protection Department, Faculty of Geology, Perm State National Research University, Perm, Russia

LUNEGOV I.V.

Head of the Radioelectronics and Information Protection Department, Faculty of Physics, Perm State National Research University, PhD (Candidate of Science in Physics and Mathematics), associate professor, Perm, Russia

MEDVEDEVA N.A.

Associate professor of Physical Chemistry Department, Faculty of Chemistry, Perm State National Research University, PhD (Candidate of Science in Chemistry), Perm, Russia

