

## К ВОПРОСУ ОБ «ИОННО-ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИХ СВЯЗЯХ» В ГЛИНАХ И ПРИЧИНАХ УПРОЧНЕНИЯ ГЛИН ПРИ ДЕГИДРАТАЦИИ

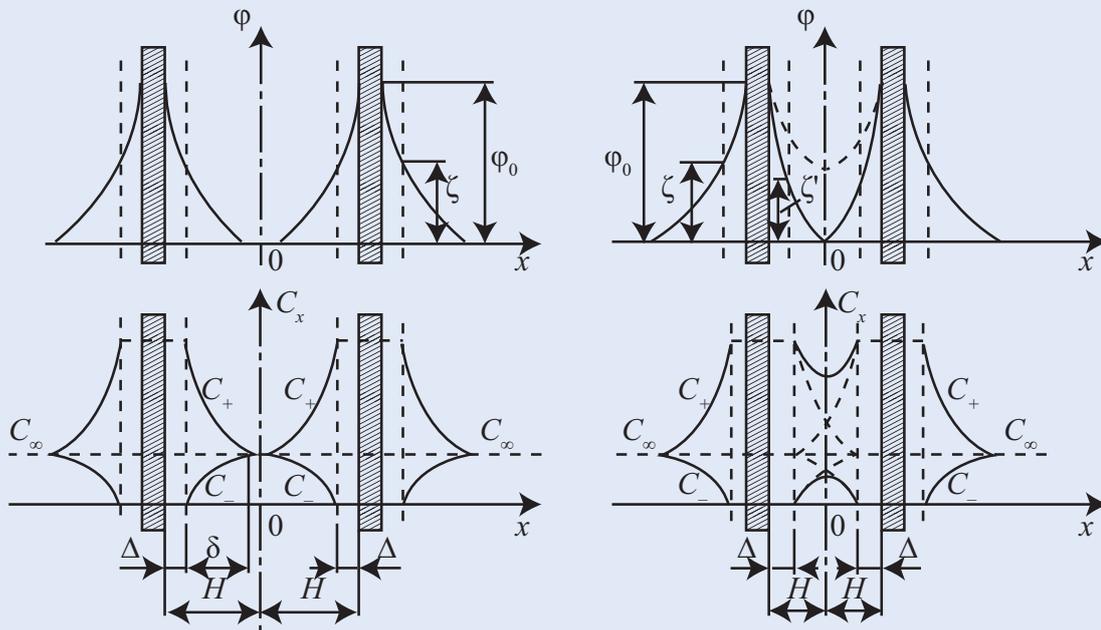


Рисунок автора

**КОРОЛЕВ В.А.**

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия, va-korolev@bk.ru

Адрес: Ленинские горы, д. 1, г. Москва, 119991, Россия

Оригинальная статья

Поступила в редакцию 10.03.2019 / Принята к публикации 12.09.2019 / Дата публикации 30.09.2019

© ООО «Геомаркетинг», 2019

### Аннотация

Анализируются вопросы, связанные с механизмом формирования и выделением в самостоятельный вид так называемых «ионно-электростатических связей» в глинистых грунтах, якобы обуславливающих силы притяжения между частицами. В статье отмечается, что прямых доказательств существования этих связей в дисперсных системах не существует, а приводимые в отечественной и зарубежной литературе вышеуказанные аргументы их существования не состоятельны или ошибочны. Более того, в современной зарубежной литературе по исследованиям в области поверхностных сил (Дж. Израелашвили и др.) эти связи вообще не упоминаются. Тем не менее именно наличием данного типа связей в отечественном грунтоведении объяснялось упрочнение глин при высушивании или дегидратации, т.е. природа точечных (или переходных) контактов между глинистыми частицами связывалась именно с наличием таких структурных связей в грунтах. В настоящей статье показано, что точечные контакты в глинах при высушивании могут формироваться не за счет «ионно-электростатических связей», а за счет явления так называемой «самосборки», приводящей при высушивании глин к перераспределению в контактном зазоре между глинистыми частицами различных компонентов — ионов растворимых солей и твердых наночастиц. В основе формирования структурного сцепления глинистых частиц за счет переходных контактов лежат процессы: а) «самосборки» за счет кристаллизации в контактном зазоре водорастворимых солей; б) «самосборки» за счет перераспределения в контактном зазоре наночастиц; в) увеличения площади контакта между глинистыми частицами за счет процессов «самосборки». Все известные явления образования структурного сцепления между глинистыми частицами при уплотнении паст и порошков, отжати порошкового раствора или гидратации-высушивании и т.п. могут быть объяснены без учета гипотетических «ионно-электростатических сил», за счет явлений «самосборки».

### Ключевые слова:

электростатические связи; ионно-электростатические связи; теория ДЛФО; контактные взаимодействия; структурообразование; «самосборка»; глины; глинистые частицы

### Ссылка для цитирования:

Королёв В.А., 2019. К вопросу об «ионно-электростатических связях» в глинах и причинах упрочнения глин при дегидратации. Инженерная геология, Том XIV, № 3, с. 6–18, <https://doi.org/10.25296/1993-5056-2019-14-3-6-18>.

# TO THE QUESTION OF "ION-ELECTROSTATIC BONDS" IN CLAYS AND CAUSES OF STRENGTHENING CLAY DURING DEHYDRATATION

VLADIMIR A. KOROLEV

Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia, va-korolev@bk.ru

Address: Bld. 1, Leninskie Gory, 119991, Moscow, Russia

Original paper

Received 10 March 2019 / Accepted 12 September 2019 / Published 30 September 2019

© "Geomarketing" LLC, 2019

## Abstract

The article analyzes the issues related with the formation mechanism and the selection into an independent form, the so-called "ion-electrostatic bonds" in clay soils, allegedly causing the forces of attraction between the particles. The article notes that direct evidence of the existence of these bonds in dispersed systems does not exist, and the above arguments presented in the domestic and foreign literature are not consistent or erroneous. Moreover, in modern foreign literature on research in the field of surface forces (J. Israelashvili and etc.), these "connections" are not mentioned at all. Nevertheless, it was the presence of this type of bonds in the domestic soil science that explained the hardening of clays during drying or dehydration, i.e. the nature of point (or transitional) contacts between clay particles was associated precisely with the presence of such structural bonds in soils. This article shows that point contacts in clays during drying can be formed not due to "ion-electrostatic bonds", but due to the phenomenon of so-called "self-assembly", which leads to redistribution of different components in the contact gap between clay particles of various components during drying of clays – ions of soluble salts and solid nanoparticles. The formation of the structural adhesion of clay particles due to transitional contacts is based on the processes: a) "self-assembly" due to crystallization of water-soluble salts in the contact gap; b) "self-assembly" due to redistribution of nanoparticles in the contact gap; c) increasing the area of contact between clay particles due to "self-assembly" processes. All known phenomena of the formation of structural adhesion between clay particles during compaction of pastes and powders, squeezing of a pore solution or hydration-drying, etc. can be explained without taking into account the hypothetical "ion-electrostatic forces", and due to the phenomena of "self-assembly".

## Key words:

electrostatic bonds; ion-electrostatic bonds; DLVO theory; contact interactions; structure formation; "self-assembly"; clays; clay particles

## For citation:

Korolev V.A., 2019. To the question of "ion-electrostatic bonds" in clays and causes of strengthening clay during dehydration. Engineering Geology World, Vol. XIV, No. 3, pp. 6–18, <https://doi.org/10.25296/1993-5056-2019-14-3-6-18>.

*«Никогда не принимать за истинное ничего,  
что я не признал бы таковым с очевидностью...»  
Р. Декарт, «Рассуждение о методе», 1637 г.*

## Введение

Вопросы структурообразования дисперсных систем, и глинистых грунтов в частности, имеют огромное значение для различных областей знаний и практики. Особую роль они играют в грунтоведении, поскольку механизм структурообразования дисперсных грунтов в конечном итоге определяет их строение, а оно, в свою очередь, влияет на совокупность почти всех основных свойств этих грунтов. Именно поэтому в грунтоведении уделяют пристальное внимание структурным связям, действующим между частицами, их природе и механизму образования<sup>1, 2, 3</sup>.

В третьем издании учебника «Грунтоведение» 1971 года в грунтах между их структурными элементами выделялись химические, «молекулярные» и «молекулярно-ионно-электростатические» структурные связи, а также

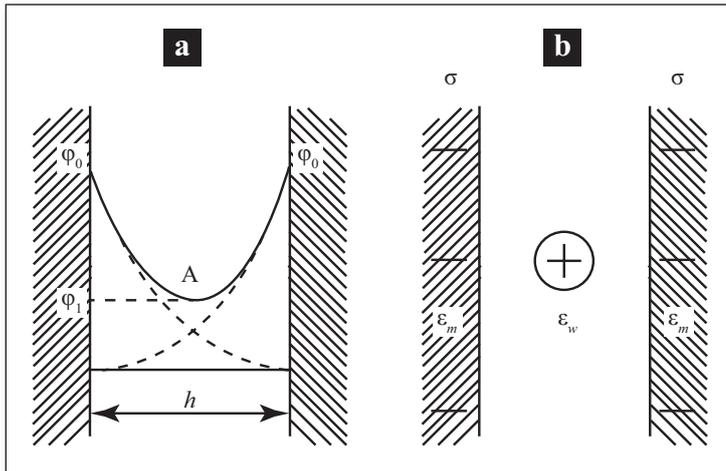
магнитные и «связь за счет зарядов, возникающих на контакте минеральных частиц» — т.е. электростатическая связь в современной трактовке. Спустя десять с небольшим лет в пятом издании «Грунтоведения» (1983 г.)<sup>2</sup> была приведена уже более полная систематизация структурных связей в грунтах, выделяемых по своей природе: связи химические, физические и физико-химические (молекулярные, электростатические, магнитные, ионно-электростатические и капиллярные), а также механические (зацепления). При этом указывалось [2, с. 89], что «...при уплотнении тонкодисперсных пород в ходе литогенеза или их подсушивания расстояния между частицами существенно сокращаются, что приводит к появлению на контактах ионно-электростатических сил».

Однако понятие об «ионно-электростатических» структурных связях и их природе было введено еще

<sup>1</sup> Сергеев Е.М. (ред.), 1971. Грунтоведение. 3-е изд. Изд-во Московского университета, Москва.

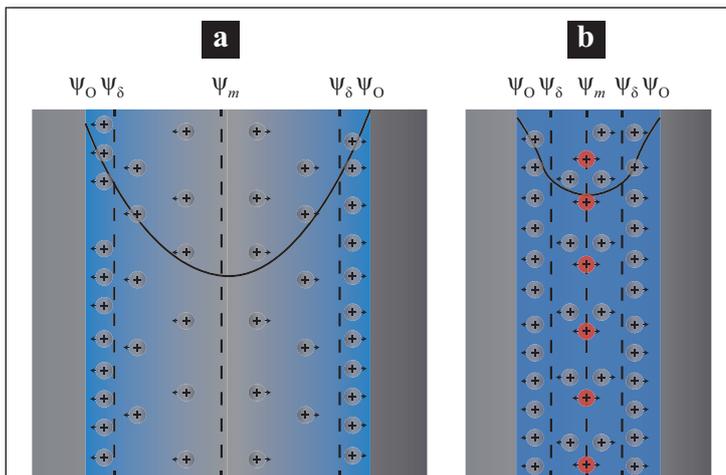
<sup>2</sup> Сергеев Е.М. (ред.), 1983. Грунтоведение. 5-е изд. Изд-во Московского университета, Москва.

<sup>3</sup> Трофимов В.Т. (ред.), 2005. Грунтоведение. 6-е изд. Изд-во Московского университета, Москва.



**Рис. 1.** Падение потенциала в зазоре между частицами при перекрытии их диффузных слоев (а) и схема ионно-электростатического взаимодействия двух заряженных частиц с катионами, расположенными между ними (б) [9]

**Fig. 1.** The potential drop in the gap between the particles when their diffuse layers overlap (a) and the scheme of ion-electrostatic interaction of two charged particles with cations located between them (b) [9]



**Рис. 2.** Изменение потенциала в зазоре между двумя плоскими частицами при отжатии раствора из зазора (а) и появление сил ионно-электростатического притяжения при уменьшении толщины гидратной прослойки (б) [8, с. 295]

**Fig. 2.** A change in the potential in the gap between two flat particles when the solution is squeezed out of the gap (a) and the appearance of forces of ion-electrostatic attraction with decreasing thickness of the hydrate layer (b) [8, p. 295]

раньше — в статье В.И. Осипова и В.Н. Соколова [10], опубликованной в 1974 г. В ней авторы как раз и «обосновали» наличие этих структурных связей, после чего эти представления вошли в учебник 1983 г.<sup>2</sup> и во все последующие их публикации по структурным связям в глинистых грунтах вплоть до настоящего времени [8–11, 17]. Тем не менее, как будет показано ниже, введение данного типа связей — «ионно-электростатических» — не доказано и поэтому является ложным. Обоснованию этого положения и посвящена настоящая статья.

### История введения понятия «ионно-электростатические структурные связи»

Вводя понятие об «ионно-электростатических структурных связях» в глинах, В.И. Осипов подчеркивал, что они изучены менее всего [9, 10]. И это естественно, т.к. ни в одном учебнике по физической или коллоидной химии ни в нашей стране<sup>4, 5</sup>, ни за рубежом<sup>6</sup> эти связи по сей день вообще не упоминаются. А их упоминание в области грунтоведения<sup>2, 3</sup> основывается лишь на выше-названных публикациях.

Как же обосновывают авторы введение этих связей? Согласно [9, с. 152–153], «они возникают за счет электростатического притяжения отрицательно заряженных частиц находящимися между ними катионами. Образование таких связей возможно в глинах средней и высокой степени литификации, а также в глинах различной степени литификации при их подсушивании.

Известно, что перекрытие диффузных слоев двух дисперсных частиц приводит к характерному распределению потенциала между ними (рис. 1, а).

Рассматривая такую систему, большинство исследователей [1, 7] считает, что распределение ионов в контактном зазоре сохраняется в соответствии с уравнением Пуассона-Больцмана и что каждый катион взаимодействует только с одной поверхностью и окружающими его катионами. При этом рассчитывается энергия электростатического отталкивания катионов друг от друга без учета возможности их одновременного взаимодействия с обеими частицами.

Между тем расчеты С. Харста и Е. Джордайна [16] свидетельствуют о том, что при сближении двух частиц на расстояние менее 20–30 Å распределение катионов в зазоре существенно отличается от распределения их в диффузном слое. Для катионов в этом случае энергетически более выгодно находиться в центре зазора, т.е. размещаться в потенциальной яме (рис. 1, а, точка А). Такое распределение катионов будет приводить к взаимодействию их с обеими сближаемыми поверхностями и образованию за счет этого ионно-электростатических «мостиков» между частицами (рис. 1, б). Следовательно, при достаточном сближении частиц происходит изменение знака ионно-электростатического взаимодействия между ними: из сил отталкивания, обеспечивающих стабилизацию частиц в растворе, они переходят в силы притяжения, способствующие усилению структурных связей между частицами. Подтверждением последнего может быть ионно-электростатическое притяжение между слоистыми пакетами слюд, у которых катионы калия, находясь между двумя отрицательно заряженными поверхностями, прочно связывают их друг с другом, обуславливая высокую прочность и ненабухаемость кристаллической решетки этого минерала. Об этом же свидетельствуют экспериментальные данные К. Норриша [13] по изучению внутрикристаллического набухания монтмориллонитов и вермикулитов в растворах различных солей. Им было установлено, что притяжение, действующее между слоями этих минералов, в несколько раз превышает молекулярные силы, рассчитанные для определенных межплоскостных расстояний» [9, с. 152–153].

<sup>4</sup> Фридрихсберг Д.А., 1984. Курс коллоидной химии. 2-е изд. Химия, Ленинград.

<sup>5</sup> Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А., 1982. Коллоидная химия. Изд-во Московского университета, Москва.

<sup>6</sup> Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G. (eds.), 2006. Handbook of Clay Science. Elsevier Ltd, Oxford, UK.

В монографии В.И. Осипова и В.Н. Соколова [8] приводится более развернутая трактовка «ионно-электростатических» структурных связей. Так, авторы пишут [8, с. 295–297]: «При уплотнении глины из зазора между частицами раствор отжимается вместе с катионами. В результате возникает некомпенсированность диффузного слоя, что приводит к переходу части катионов из адсорбционного слоя в диффузный и вместе с этим к увеличению потенциалов  $\psi_\delta$  и  $\psi_m$  в плоскости симметрии. Это сопровождается увеличением сил электростатического отталкивания и требует значительного наращивания внешних сил для дальнейшего сближения частиц.

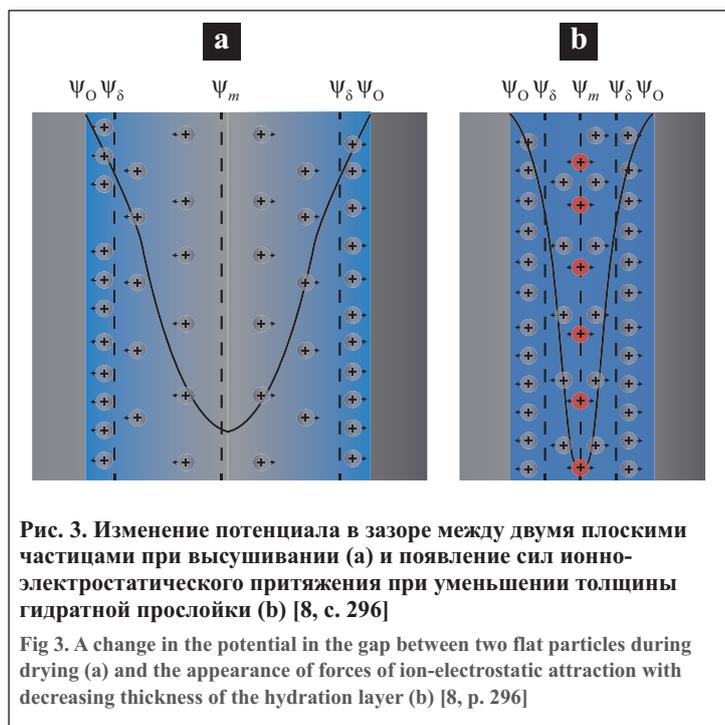
В то же время при уменьшении зазора между частицами изменяется распределение катионов в нем. При значительном расстоянии между частицами, несмотря на перекрытие диффузных слоев, ионы продолжают сохранять связь с одной из поверхностей, в диффузный слой которой они входят (рис. 2, а).

Однако с уменьшением зазора и увеличением потенциала  $\psi_m$  в плоскости симметрии зазора часть катионов, находящихся в его центре, вступает во взаимодействие одновременно с обеими поверхностями (рис. 2, б). Это приводит к появлению между частицами дополнительных сил ионно-электростатического притяжения, которые вместе с молекулярными силами значительно увеличивают энергию взаимодействия частиц.

Описанный выше эффект существенно усиливается, когда идет выпаривание раствора из зазора и взаимное поджатие частиц под влиянием капиллярных менисков. При этом процессе суммарное количество катионов сохраняется неизменным, а их концентрация возрастает. Следовательно, диффузный слой остается скомпенсированным, но заряд на границе слоя Штерна  $\psi_\delta$  уменьшается в результате перераспределения катионов в адсорбционной и диффузной частях ДЭС<sup>7</sup> (рис. 3, а).

Это способствует снижению сил отталкивания между частицами и их сближению. Важно, что так же, как и при уплотнении, часть катионов в зазоре частиц, удерживаемых ранее одной из поверхностей, в результате высушивания и сближения частиц начинает взаимодействовать с обеими поверхностями с образованием ионно-электростатического «мостика» (рис. 3, б).

Таким образом, в обоих случаях происходит формирование дополнительного притяжения частиц за счет ионно-электростатических сил. Однако повышение потенциала Штерна при уплотнении глинистых систем и, наоборот, его снижение при высушивании создает более благоприятные условия для образования ионно-электростатических связей при высушивании по сравнению с их уплотнением. Этим объясняется тот факт, что образцы, приготовленные из глинистых паст путем уплотнения до определенных значений плотности, а затем высушенные, имеют существенно большую прочность, чем образцы, сформированные из сухого порошка и доведенные до аналогичной плотности, несмотря на то, что образцы обеих серий имели одинаковую конечную плотность и влажность [10]. В то же время прочность образцов обеих серий значительно превышает теоретическую прочность, обусловленную молекулярными силами. Важно отметить, что полученные значения прочности помимо всего зависят от состава катионов порового раствора.



**Рис. 3. Изменение потенциала в зазоре между двумя плоскими частицами при высушивании (а) и появление сил ионно-электростатического притяжения при уменьшении толщины гидратной прослойки (б) [8, с. 296]**

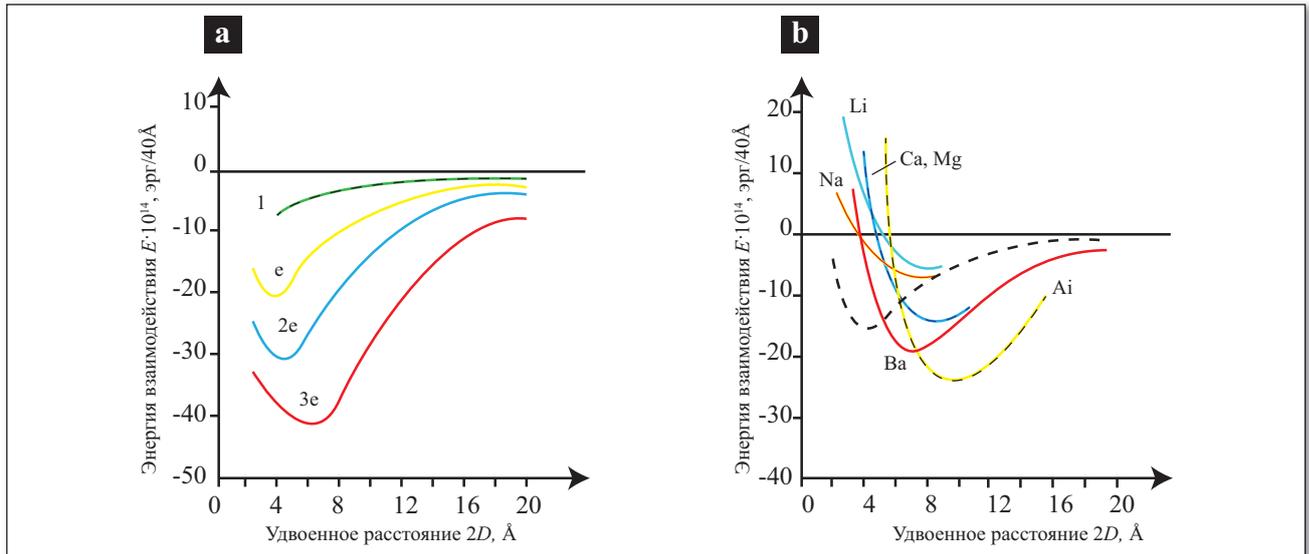
Fig 3. A change in the potential in the gap between two flat particles during drying (a) and the appearance of forces of ion-electrostatic attraction with decreasing thickness of the hydration layer (b) [8, p. 296]

О существовании сил ионно-электростатической природы между поверхностями глинистых минералов можно было судить, опираясь на данные К. Норриша [13] по изучению внутрикристаллического разбухания монтмориллонита и вермикулита в различных растворах солей с помощью рентгеновского метода. Им было установлено, что силы притяжения, уравнивающие отталкивание структурных слоев этих минералов, в несколько раз превышают молекулярные силы, рассчитываемые для определенных межплоскостных расстояний ( $d$ ). Поэтому наблюдаемые значения  $d$  в равновесном состоянии у монтмориллонита и вермикулита значительно меньше межплоскостных расстояний, которые бы следовало ожидать из расчета баланса сил молекулярного притяжения и электростатического отталкивания между слоями. Данные К. Норриша свидетельствуют о существовании между структурными слоями дополнительных сил притяжения, намного превышающих по своей величине молекулярные силы.

Если учесть то обстоятельство, что внутрикристаллические базальные поверхности глинистых минералов аналогичны внешним поверхностям их кристаллов, ионно-электростатические связи, наблюдаемые между структурными слоями внутри кристаллов глинистых минералов, должны существовать и между отдельными глинистыми частицами, а также агрегатами при достаточном сближении их друг с другом.

Первые попытки теоретического обоснования возможности существования связей ионно-электростатической природы на контактах двух плоских частиц, разделенных тонкой гидратной прослойкой, были сделаны Е. Джордайн, Г. Бодманом и А. Голдом [14], а затем С. Харстом и Е. Джордайн [16]. Расчет взаимодействия между частицами за счет ионно-электростатических сил основывается на решении задачи взаимодействия точечного заряда, находящегося между симметрично расположенными и одноименно заряженными пластинами диэлектрика

<sup>7</sup> ДЭС — двойной электрический слой (прим. автора)



**Рис. 4.** Зависимость энергии ионно-электростатического взаимодействия ( $E$ ) на структурную ячейку двух слоев монтмориллонита от расстояния между ними: **а** — без учета энергии гидратации катионов: молекулярное взаимодействие (1), ионно-электростатическое взаимодействие для одновалентных (e), двухвалентных (2e) и трехвалентных (3e) катионов; **б** — с учетом энергии гидратации катионов:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ . Сплошные линии — ионно-электростатическое взаимодействие для различных катионов, пунктирная линия — молекулярное взаимодействие [15]

**Fig. 4.** The dependence of the ion-electrostatic interaction energy ( $E$ ) on the structural cell of two layers of montmorillonite on the distance between them: **a** — without taking into account the hydration energy of cations: molecular interaction (1), ion-electrostatic interaction for monovalent (e), bivalent (2e) and trivalent (3e) cations; **b** — taking into account the hydration energy of the cations:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ . The continuous lines are the ion-electrostatic interaction for different cations, the dashed line is the molecular interaction [15]

с равномерно распределенной плотностью заряда. Используя метод отражений в диэлектрике, эти авторы получили следующее выражение для энергии взаимодействия ( $U_{ie}$ ) одного иона с двумя заряженными пластинами диэлектрика:

$$U_{ie} = \left[ \frac{(\epsilon_w - \epsilon_m)V^2e^2}{\epsilon_w(\epsilon_w + \epsilon_m)8D} + \frac{\pi\sigma V_e D}{(\epsilon_w + \epsilon_m)} \right], \quad (1)$$

где  $V$  — валентность иона,  $e$  — заряд электрона,  $\epsilon_w, \epsilon_m$  — соответственно диэлектрические константы воды в зазоре частиц и самих частиц,  $\sigma$  — поверхностная плотность заряда,  $D$  — расстояние между частицами.

Основные результаты данных расчетов для монтмориллонита согласно [15] приведены на рис. 4.

Энергия гидратации ионов, использованная при расчетах, определялась на основании работ Дж. Бернала и Р. Фаулера (1934):

$$U_c = (nP(r, z) - U_\omega)(e-1)e^{-D} \cdot 10^{-7} \text{ [эрг/ион]}, \quad (2)$$

где  $nP(r, z)$  — общая потенциальная энергия иона,  $n$  — количество молекул воды в гидратном слое иона,  $U_\omega$  — электростатическая энергия дезориентированных молекул воды.

Для сравнения на рис. 4, *b* дана кривая изменения энергии молекулярного притяжения двух слоев монтмориллонита, рассчитанная по формуле Е. Фервея и Т. Овербека.

Из приведенных данных можно сделать следующие выводы: 1) кривая энергии ионно-электростатического притяжения имеет четкий потенциальный минимум, положение которого (с учетом энергии гидратации ионов) подтверждается экспериментальными данными по внутрикристаллическому разбуханию монтмориллонита,

2) энергия ионно-электростатического взаимодействия между глинистыми частицами при малых толщинах гидратных прослоек намного превышает энергию молекулярного притяжения» [8, с. 295–297]. Приведенная здесь эта длинная цитата показывает ход рассуждений авторов при введении ими понятия об «ионно-электростатических структурных связях».

Тем не менее анализ приведенных выше длинных цитат авторов позволяет заключить, что единственными «доказательствами» существования «ионно-электростатических структурных связей» являются следующие **аргументы**:

1) при сближении плоских частиц глин на расстоянии  $< 20\text{--}30 \text{ \AA}$  в межконтактном зазоре ионам энергетически более выгодно находится в центре зазора, что будет приводить к их одновременному взаимодействию (притягиванию) с обеими поверхностями — образованию «ионно-электростатического мостика».

Другим «доказательством» этого служит:

2) наличие «ионно-электростатического притяжения» между пакетами за счет катионов калия в кристаллической микроструктуре иллита (гидрослюды);

3) данные К. Норриша 1954 г. по внутрикристаллическому набуханию монтмориллонита и вермикулита [13].

Далее авторами из этого выводятся различные следствия, в частности объяснение того хорошо известного факта, что пластичные глины при высыхании приобретают твердую консистенцию и высокую прочность, что, по их мнению, также обусловлено именно «ионно-электростатическими структурными связями» [8–12]. Иногда увеличение прочности глин при высыхании приводят как четвертый аргумент существования «ионно-электростатических» структурных связей.

Ниже проанализированы эти аргументы.



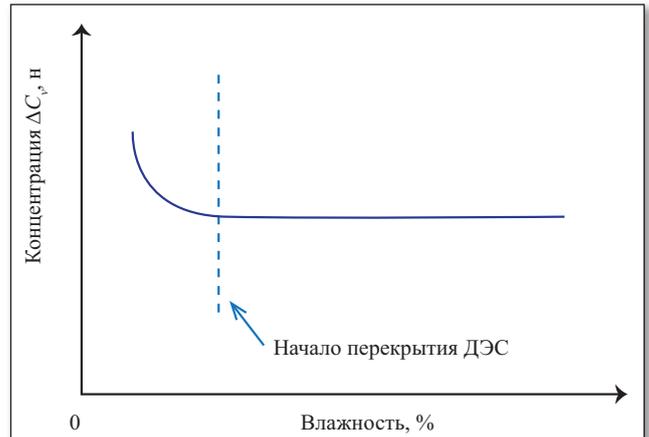
мере объясняется в рамках теории ДЛФО и последних современных работ для «не-ДЛФО» взаимодействий, имеющих осциллирующий характер [3]. Таким образом, первый аргумент не выдерживает критики.

**Аргумент 2.** Наличие необменного калия в структуре иллита также не доказывает образование этого типа связи, т.к. в данном случае речь идет о межслоевой (по сути химической) связи в кристаллической структуре иллита за счет электростатического притяжения не скомпенсированных отрицательных зарядов соседних слоев положительным зарядом иона калия. Это возможно лишь внутри кристалла иллита за счет симметрии кристаллической структуры соседних слоев, но невозможно между отдельными частицами иллита или других глинистых минералов. На внешней (базальной) поверхности частиц иллита калий теряет свою устойчивость и становится обменным. Лишь гипотетически можно представить себе такую ситуацию, когда мы приводим в соприкосновение (например, при дегидратации глины) базальными (внешними) поверхностями две частицы иллита, и они так точно и симметрично совпадают друг с другом, что «склеиваются» обменными ионами калия, которые становятся необменными, точно попадая в углубления соседних тетраэдрических сеток. В природе, в том числе при дегидратации глины, этого не происходит.

Таким образом, второй аргумент также не обоснован.

**Аргумент 3** основывается на данных К. Норриша 1954 г. [13] по внутрикристаллическому набуханию монтмориллонита и вермикулита (расчет сил притяжения между пакетами). Он определял межплоскостное расстояние в смектите при разных относительных давлениях паров воды ( $p/p_s$ ), а затем рассчитывал силы притяжения и сравнивал их с теорией ДЛФО.

Как видим, это не прямое определение сил, а расчет, базирующийся на определенных предположениях. Ин-



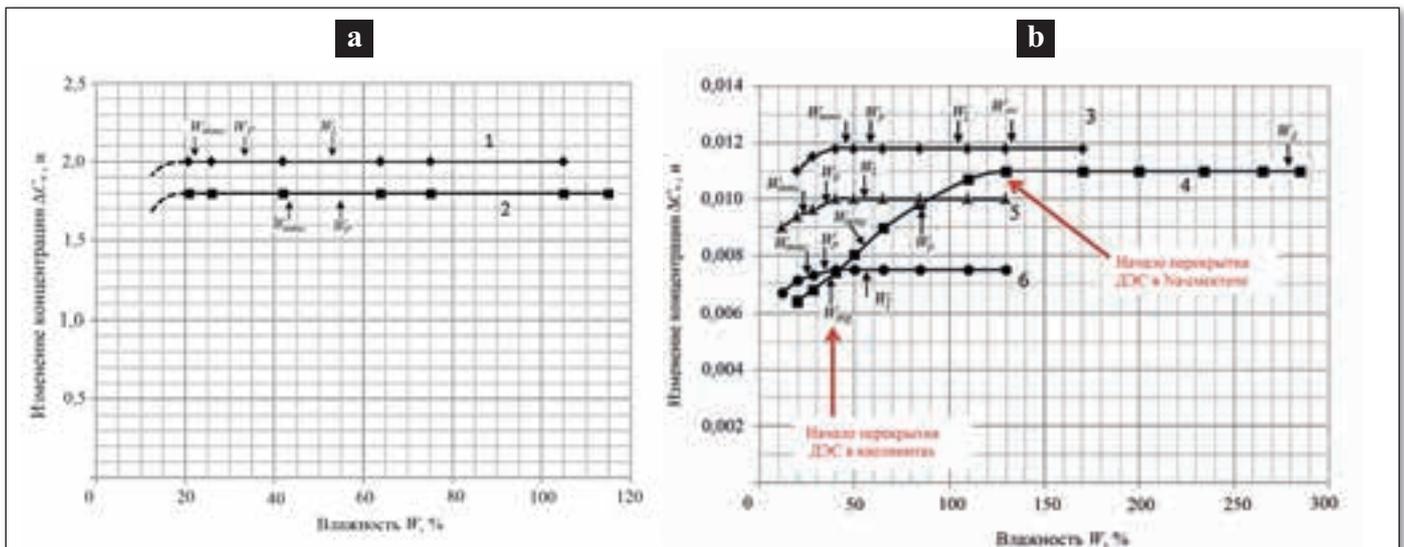
**Рис. 6. Изменение концентрации солей в последовательно отжимаемых порциях раствора ( $\Delta C_v$ ) согласно модели Осипова-Соколова [10]**

Fig. 6. Change in salt concentration in successively squeezed portions of the solution ( $\Delta C_v$ ) according to the Osipov-Sokolov model [10]

терпретировать внутрикристаллическое набухание можно по-разному.

Но какие же имеются прямые доказательства тому, что катионы концентрируются в центре межчастичного зазора, согласно вышеприведенным схемам на рис. 2 и 3, при отжатии порового раствора или высушивании глин? Такими доказательствами могут служить опыты по оценке концентрации солей в последовательно отжимаемых порциях раствора ( $\Delta C_v$ ) из уплотняемых глин<sup>6</sup>.

Если бы катионы концентрировались в центре зазора, то концентрация солей в последовательно отжимаемых порциях раствора ( $\Delta C_v$ ) по модели Осипова-Соколова [8, 10, 11, 15] менялась бы так, как показано на рис. 6:



**Рис. 7. Изменение концентрации порового раствора ( $\Delta C_v$ ) в последовательно отжимаемых порциях при уплотнении моновалентных форм глин, взаимодействующих с 2 н (а) и 0,01 н (б) растворами электролитов: 1 — Са-каолин с 2 н раствором  $\text{CaCl}_2$ ; 2 — Са-смектит с 2 н раствором  $\text{CaCl}_2$ ; 3 — Са-смектит с 0,01 н раствором  $\text{CaCl}_2$ ; 4 — На-смектит с 0,01 н раствором  $\text{NaCl}$ ; 5 — Са-каолин с 0,01 н раствором  $\text{CaCl}_2$ ; 6 — На-каолин с 0,01 н раствором  $\text{NaCl}$**

Fig. 7. Changes in the concentration of the pore solution ( $\Delta C_v$ ) in successively pressed portions during compaction of mono-valent forms of clays interacting with 2N (a) and 0.01 N (b) electrolyte solutions: 1 — Ca-kaolin with 2 N  $\text{CaCl}_2$  solution; 2 — Ca-smectite with 2 N  $\text{CaCl}_2$  solution; 3 — Ca-smectite with 0.01 N  $\text{CaCl}_2$  solution; 4 — Na-smectite with 0.01 N  $\text{NaCl}$  solution; 5 — Sa-kaolin with 0.01 N  $\text{CaCl}_2$  solution; 6 — Na-kaolin with 0.01 N  $\text{NaCl}$  solution

т.е. с начала перекрытия ДЭС и при последующем отжиге раствора концентрация ( $\Delta C_c$ ) увеличивалась бы.

Однако экспериментальные данные свидетельствуют об обратном (рис. 7). При уплотнении влажных глин катионы ДЭС не отжимаются вместе с раствором, что доказано нами экспериментально путем анализа концентраций последовательно отжимаемых порций порового раствора из различных по минеральному составу катион-замещенных форм глин<sup>9</sup> [2]. Следовательно, и третий вышеуказанный аргумент также не выдерживает критики.

### Современные представления об обратимых структурных связях в глинах

Рассмотрим, наконец, и четвертый аргумент, связанный с формированием структурного сцепления у глин при их высушивании. Традиционно формирующиеся при этом контакты называются переходными (при гидратации они переходят в коагуляционные) или точечными (при дегидратации они осуществляются в «точке»).

Один из возможных механизмов формирования структурного сцепления между частицами глины при ее высушивании (дегидратации) может быть связан с явлениями «самосборки» кристаллизующихся солей и «самосборки» коллоидных частиц (наночастиц) в контактном зазоре, заполненном высыхающим мениском воды. В водных менисках на контактах глинистых микроагрегатов и частиц содержатся растворенные соли (которые есть всегда в поровом растворе глины, даже при отмывании глины от избытка солей), а также наночастицы, состоящие из мельчайших осколков глинистых минералов и аморфных веществ. Все эти наночастицы хаотично «плавают» в объеме мениска.

Однако, когда при испарении или дегидратации объем мениска уменьшается и меняется его кривизна, в нем начинаются процессы перераспределения солей (катионов и анионов) и наночастиц. Во-первых, в объеме испаряющегося мениска начинает возрастать концентрация солей. Но этот процесс не может идти бесконечно: при достижении солями концентрации насыщенного раствора ( $C_{max}$ ) начинается процесс их выпадения из раствора

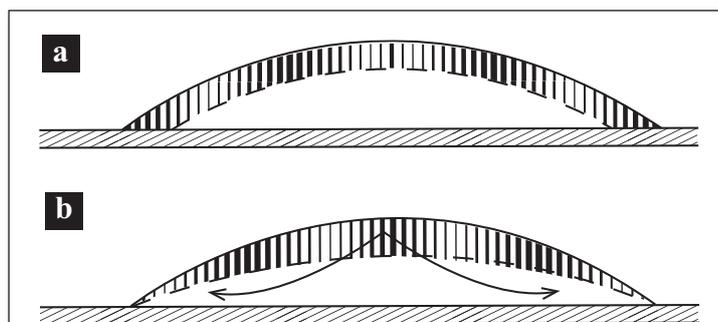


Рис. 8. Удержание силами сцепления контактной линии капли с подложкой (а) приводит к возникновению радиальных потоков (б) компенсационной природы<sup>5</sup> [6]

Fig. 8. Holding the contact line of the drop with the substrate by the adhesion forces (a) leads to the appearance of radial flows (b) of a compensating nature<sup>5</sup> [6]

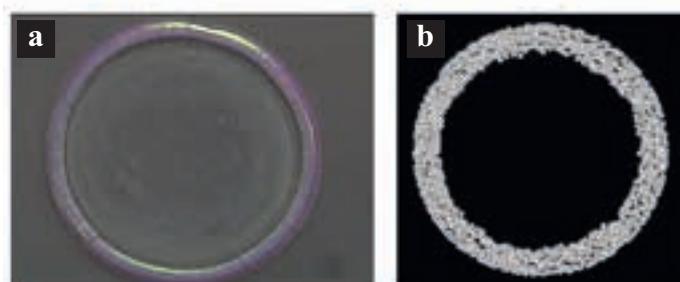


Рис. 9. Характерные типы морфологии структуры «самосборки» частиц в микрокапле при ее высыхании: эксперимент (а) и компьютерное моделирование (б) [6]

Fig. 9. Characteristic types of morphology of the structure of «self-assembly» of particles in a micro-droplet during its drying: experiment (a) and computer simulation (b) [6]

в виде микрокристаллов, а в самом мениске устанавливается состояние гетерогенного равновесия. При этом микрокристаллы (кристаллиты) солей за счет явления

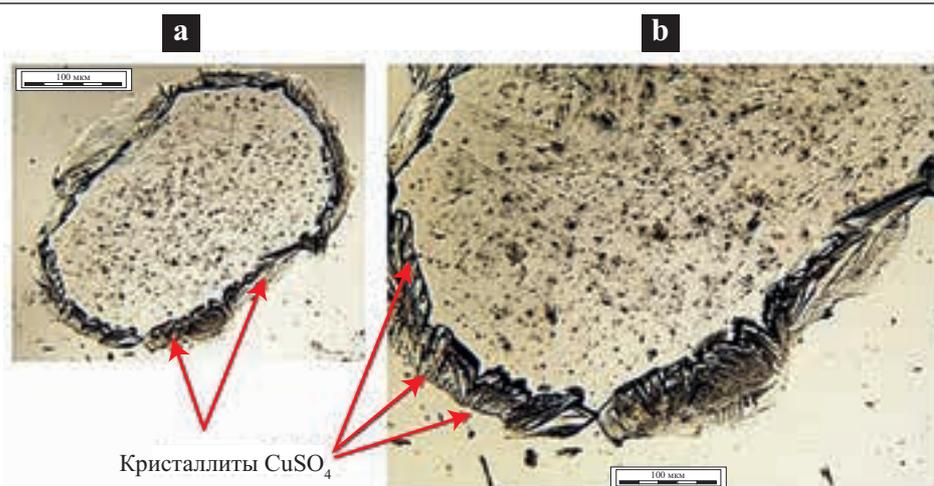
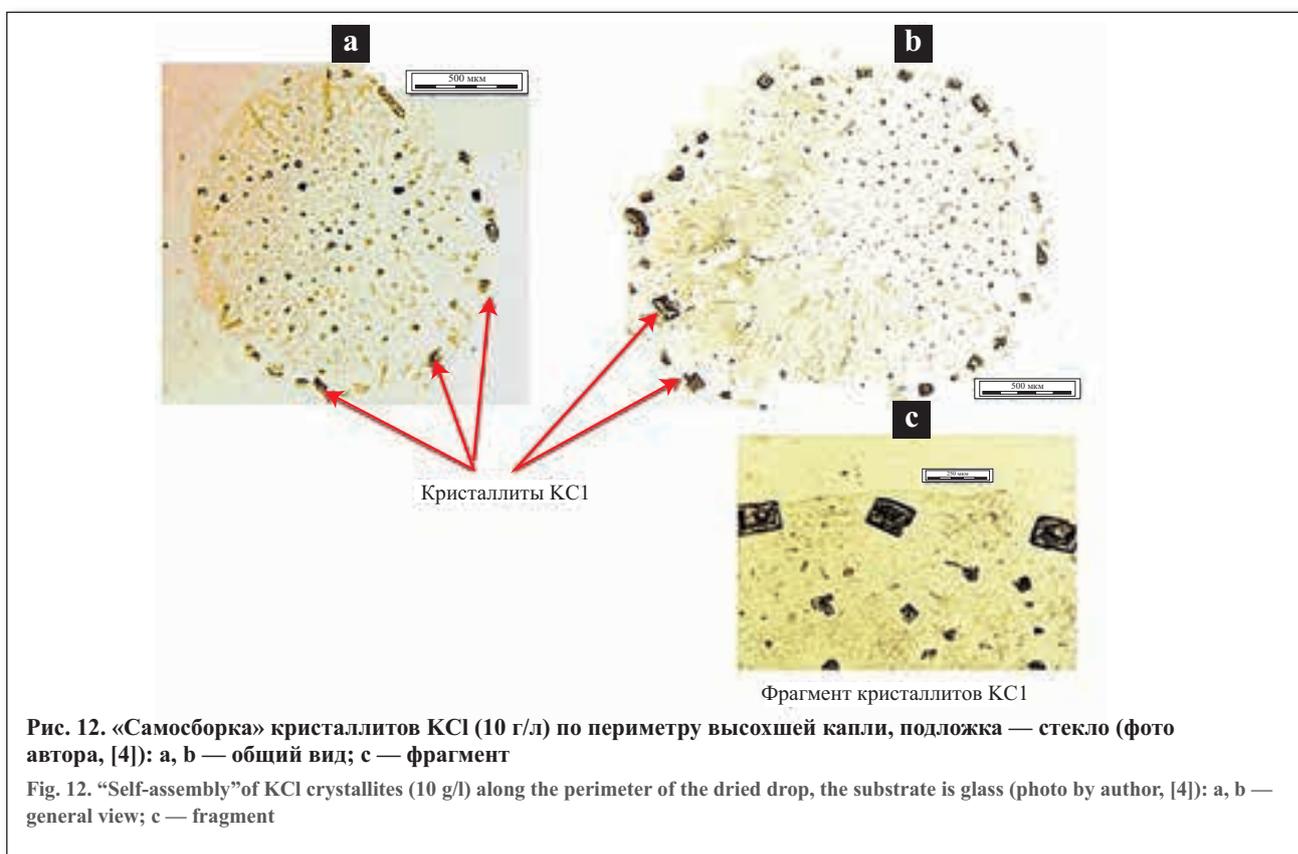
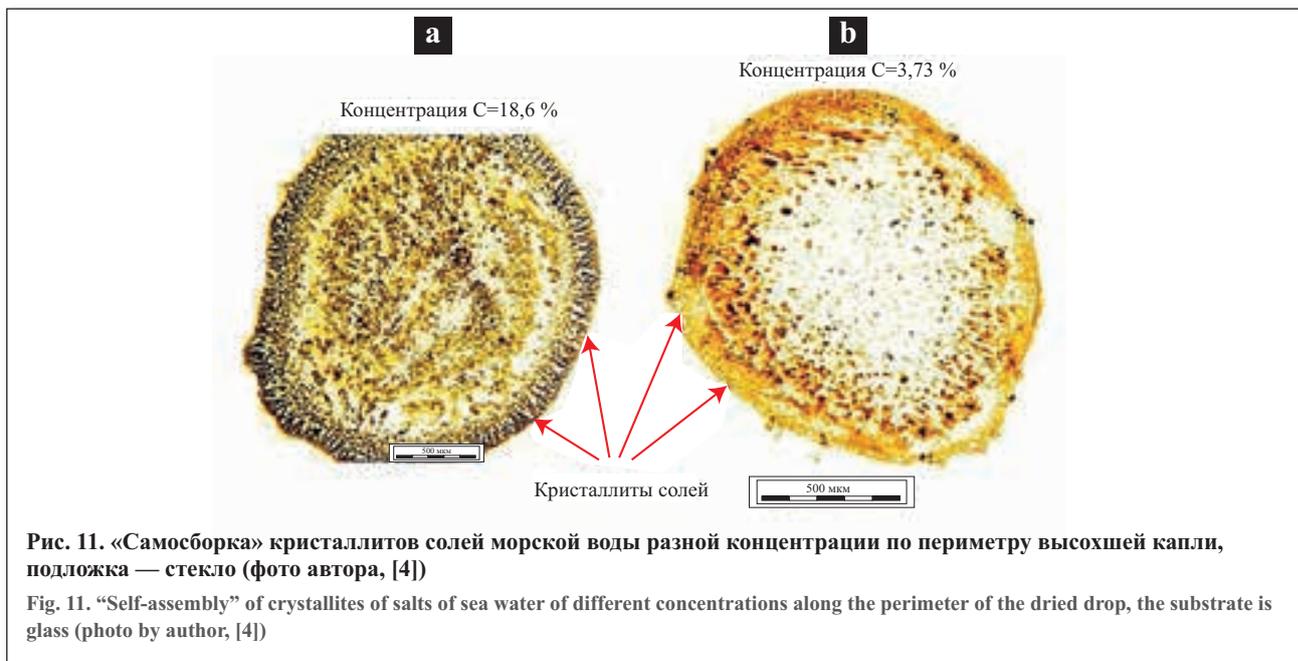


Рис. 10. «Самосборка» кристаллитов  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (100 г/л) по периметру высохшей капли, подложка — стекло (фото автора, [4]): а — общий вид; б — фрагмент

Fig. 10. «Self-assembly» of  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  crystallites (100 g/l) along the perimeter of the dried drop, the substrate is glass (photo by author, [4]): a — general view; b — fragment

<sup>9</sup> Злочевская Р.И., Королев В.А., 1988. Электроповерхностные явления в глинистых породах. Изд-во Московского университета, Москва.



«самосборки»<sup>10</sup> [6] перемещаются к краевой контактной линии мениска. Аналогичная «самосборка» происходит и с наночастицами глинистых минералов и аморфных веществ: они перемещаются к контактной линии мениска, где и концентрируются.

Явление «самосборки» наночастиц по периферии контактной линии смачивания доказано экспериментально в микрокаплях воды на гидрофильных поверхностях (стекле и кварце)<sup>5</sup> [6]. На рис. 8, б стрелки показывают траекторию радиальных потоков компенсационной природы внутри микрокапли воды при ее испаре-

нии. В этом направлении и происходит перемещение наночастиц и солей.

В итоге этого процесса по периферии капли, т.е. по ее контактной линии наблюдается концентрирование и солей, и наночастиц, что подтверждается и экспериментально (рис. 9, а), и расчетами методом компьютерного моделирования (рис. 9, б), а также авторскими экспериментальными данными для высыхающих капель с растворами разных солей (рис. 10–12).

Аналогичные процессы происходят и на границе смачивания вертикальной гидрофильной пластинки, по-

<sup>10</sup> Лебедев-Степанов П.В., 2012. Введение в методы самосборки ансамблей микро- и наночастиц. Изд-во МИФИ, Москва.

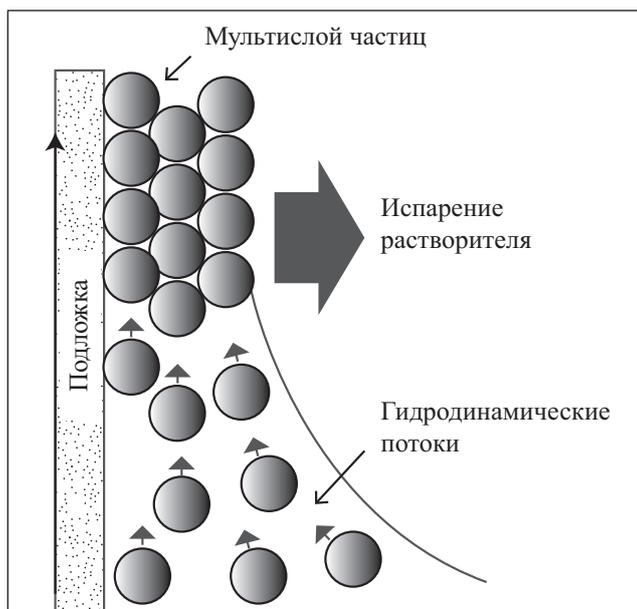


Рис. 13. Механизм «самосборки» упорядоченного мультислоя из коллоидного раствора (метод вертикальной пластинки) [6]

Fig. 13. The mechanism of “self-assembly” of an ordered multilayer from a colloidal solution (vertical plate method) [6]

груженной в воду с коллоидным раствором — раствором наночастиц (рис. 13). В этом случае возникающие при испарении воды в области мениска гидродинамические микропотоки также обуславливают «самосборку» наночастиц и солей по краевой линии смачивания — они концентрируются по периферии этой линии.

Такие же процессы «самосборки» на микроуровне происходят и в глинах при их дегидратации (испарении воды, сушке, усадке и т.п.). В этом случае в водных менисках между двумя соседними частицами при постепенном испарении воды, утончении водной пленки и изменении конфигурации (кривизны) мениска в его микрообъеме начинает возрастать концентрация солей (рис. 14).

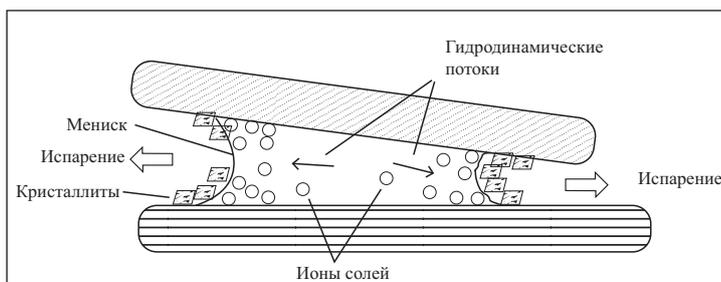


Рис. 14. Механизм «самосборки» и упрочнения контакта между частицами глины при ее дегидратации за счет кристаллизации солей

Fig. 14. The mechanism of “self-assembly” and strengthening of contact between clay particles during its dehydration due to salt crystallization

Как показали наши эксперименты, при достижении концентрации насыщения микрокристаллы (кристаллиты) солей выпадают вдоль контактной линии мениска, цементируя контактный зазор между частицами и увеличивая эффективную площадь самого контакта. За счет этого прочность такого контакта возрастает (см. рис. 14).

Однако не следует считать, что кристаллизация и «самосборка» солей является единственной и основной причиной формирования сцепления между частицами глин при дегидратации. Наряду с этим формирование сцепления может быть связано и с явлением «самосборки» мельчайших наночастиц, которое, как указывалось выше, вызывает их концентрирование по периферии контактной линии водного мениска, при высыхании и отступании которого формирующийся мультислой наночастиц также концентрируется по контактной линии мениска (рис. 15–17). Этот слой вызывает увеличение площади контакта и, соответственно, упрочнение грунта в целом. Таким образом, при формировании сцепления за счет высыхания в незасоленных или «промытых» глинах преобладает механизм «самосборки» наночастиц, а в глинах с заметным содержанием солей в поровом растворе — механизм «самосборки» кристаллитов солей.

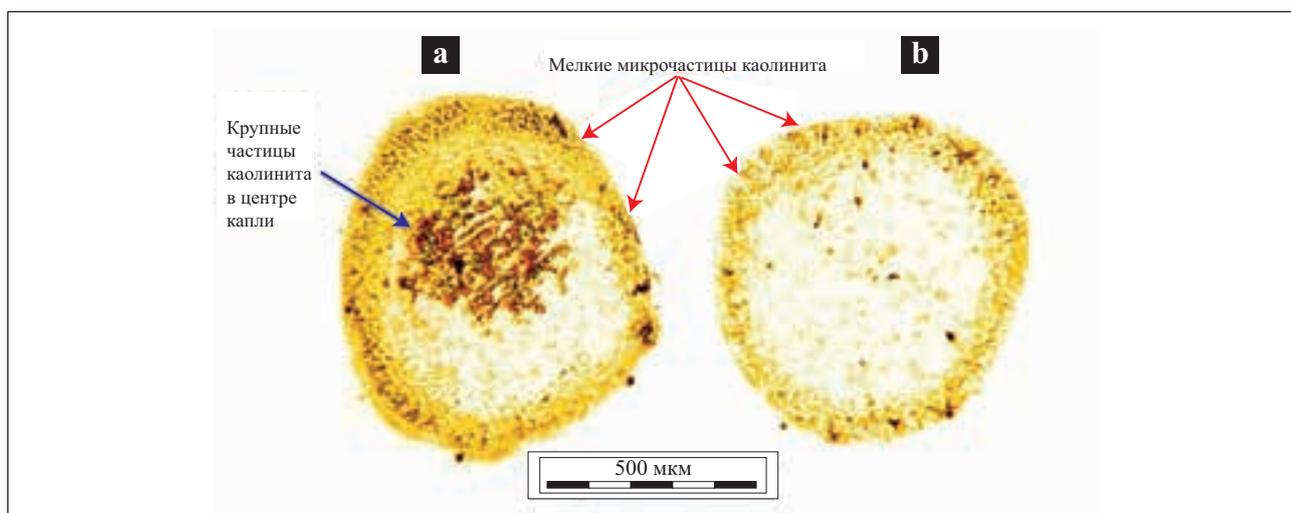
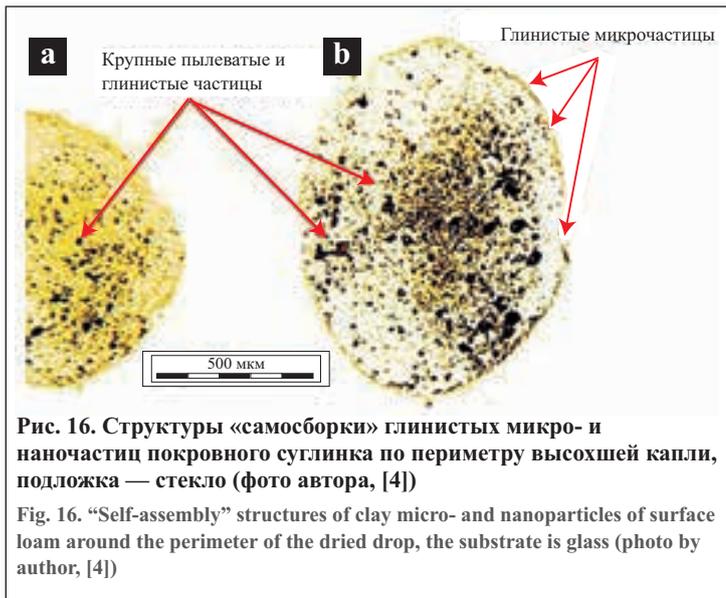


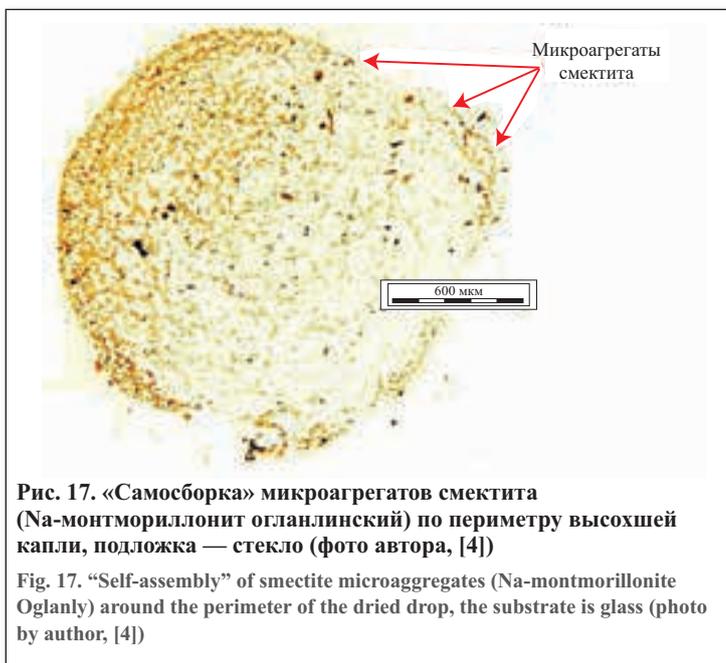
Рис. 15. Структуры «самосборки» микро- и наночастиц каолина глуховецкого по периметру высохшей капли, подложка — стекло (фото автора, [4]): а — концентрированная суспензия; б — разбавленная суспензия

Fig. 15. Structures of “self-assembly” of micro- and nanoparticles of Glukhovets kaolin along the perimeter of a dried drop, the substrate is glass (photo by author, [4]): —concentrated suspension; b — diluted suspension



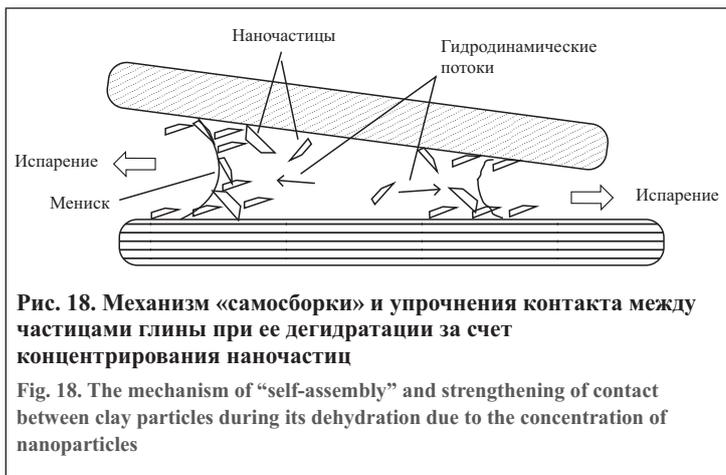
**Рис. 16.** Структуры «самосборки» глинистых микро- и наночастиц покровного суглинка по периметру высохшей капли, подложка — стекло (фото автора, [4])

Fig. 16. “Self-assembly” structures of clay micro- and nanoparticles of surface loam around the perimeter of the dried drop, the substrate is glass (photo by author, [4])



**Рис. 17.** «Самосборка» микроагрегатов смектита (Na-монтмориллонит огланлинский) по периметру высохшей капли, подложка — стекло (фото автора, [4])

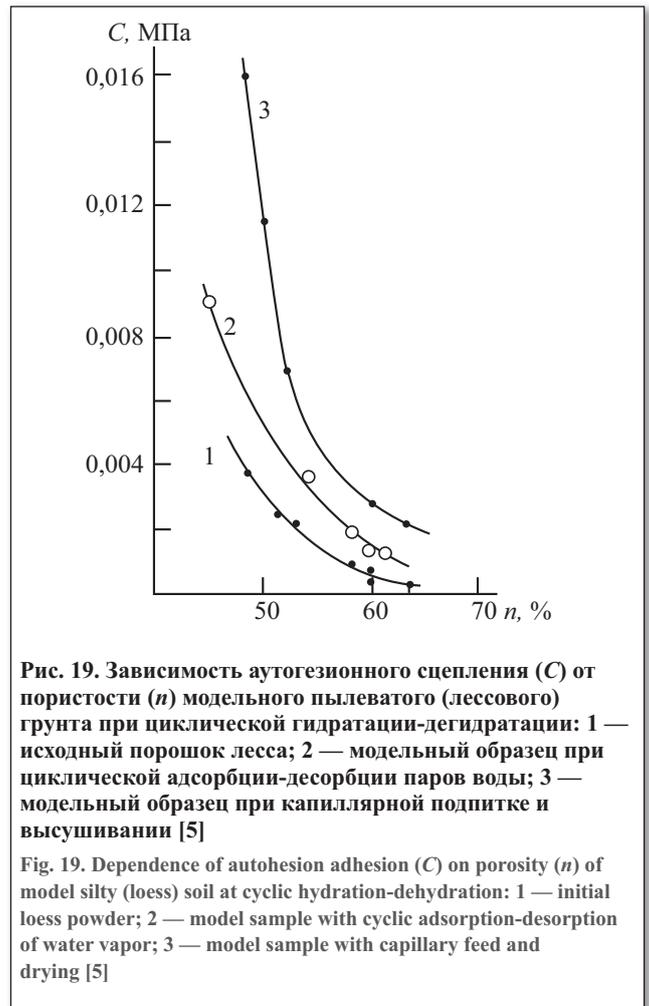
Fig. 17. “Self-assembly” of smectite microaggregates (Na-montmorillonite Oglanly) around the perimeter of the dried drop, the substrate is glass (photo by author, [4])



**Рис. 18.** Механизм «самосборки» и упрочнения контакта между частицами глины при ее дегидратации за счет концентрирования наночастиц

Fig. 18. The mechanism of “self-assembly” and strengthening of contact between clay particles during its dehydration due to the concentration of nanoparticles

При этом взаимодействие между наночастицами осуществляется только за счет молекулярных сил притяжения, поскольку в условиях повышенной концентрации солей в объеме мениска их взаимное отталкивание за счет перекрывающихся двойных электрических слоев отсут-



**Рис. 19.** Зависимость аутогезионного сцепления (С) от пористости (n) модельного пылеватого (лессового) грунта при циклической гидратации-дегидратации: 1 — исходный порошок лесса; 2 — модельный образец при циклической адсорбции-десорбции паров воды; 3 — модельный образец при капиллярной подпитке и высушивании [5]

Fig. 19. Dependence of autohesion adhesion (C) on porosity (n) of model silty (loess) soil at cyclic hydration-dehydration: 1 — initial loess powder; 2 — model sample with cyclic adsorption-desorption of water vapor; 3 — model sample with capillary feed and drying [5]

ствует вследствие сжатия диффузной части ДЭС и исчезновения при этом энергетического барьера отталкивания в соответствии с теорией ДЛФО. Такое концентрирование наночастиц по периферии мениска также вызывает увеличение эффективной площади контакта между двумя глинистыми частицами, а следовательно — рост его прочности (рис. 18). В результате эти два одновременно протекающих процесса и приводят к упрочнению высыхающей глины в целом.

Соответственно, при гидратации глины в контактом зазоре начинается обратный процесс: рост толщины смачивающих пленок воды и объема мениска приводит к растворению кристаллитов и переходу их в фазу порового раствора, а смачиваемые водой наночастицы аморфных компонентов и мельчайших осколков глинистых минералов начинают «свободно плавать» в водном мениске, находясь сначала под действием лишь сил молекулярного притяжения, а затем, по мере снижения концентрации электролита порового раствора в мениске, и под действием сил электростатического отталкивания (по теории ДЛФО).

Другим прямым доказательством формирования структурного сцепления в глинистых грунтах по рассмотренному механизму «самосборки» солей и наночастиц являются и наши экспериментальные данные по оценке аутогезионного сцепления в модельных пылеватых (лессовых) грунтах, возникающего при циклической гидратации-дегидратации сухого порошка лесса путем адсорбции водяных паров, а также капиллярной подпитки [5], представленные на рис. 19.

Эти данные доказывают, что циклическая адсорбция влаги сухим порошком и ее последующее высыхание приводят к появлению у порошка при разной его пористости заметного структурного сцепления.

## Выводы

1. Образование связей между глинистыми частицами за счет «ионно-электростатических мостиков» (катионов в зазоре) строго не доказано и поэтому является гипотетичным. Следовательно, нет никаких оснований выделять в глинистых грунтах особый вид структурных связей — «ионно-электростатические».

2. Все известные явления образования структурного сцепления между глинистыми частицами при уплотнении паст и порошков, отжатию порового раствора, гидратации-высушивания и т.п. могут быть объяснены без учета «ионно-электростатических сил» за счет явлений «самосборки».

3. В основе формирования структурного сцепления частиц за счет переходных контактов лежат процессы:

- а) «самосборки» за счет кристаллизации водорастворимых солей;
- б) «самосборки» за счет перераспределения наночастиц;
- в) увеличения площади контакта за счет процессов «самосборки».

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М., 1985. Поверхностные силы. Наука, Москва.
2. Злочевская Р.И., Королев В.А., Алексеенко Г.П., 1974. Роль концентрации порового раствора при формировании физико-химических и физико-механических свойств глинистых грунтов. Влияние поровых вод на физико-механические свойства пород, Материалы Всесоюзной конференции, Киев, 1974, с. 232–242.
3. Израелашвили Дж., 2011. Межмолекулярные и поверхностные силы, под ред. И.В. Яминского, перев. с англ. И.М. Охупкина, К.Б. Зельдовича. Научный мир, Москва.
4. Королев В.А., 2015. Существуют ли «ионно-электростатические» структурные связи в грунтах? Ломоносовские чтения-2015. Секция Геология, Сборник статей, Москва, 2015, URL: <https://istina.msu.ru/publications/article/20228986/>.
5. Королев В.А., Еремина О.Н., 1986. К вопросу о формировании аутогезионного сцепления в лессовых грунтах в связи с их просадочностью. Инженерная геология, № 2, с. 51–57.
6. Лебедев-Степанов П.В., Кадушников Р.М., Молчанов С.П., Иванов А.А., Митрохин В.П., Власов К.О., Рубин Н.И., Юрасик Г.А., Назаров В.Г., Алфимов М.В., 2013. Самосборка наночастиц в микрообъеме коллоидного раствора: физика, моделирование, эксперимент. Российские нанотехнологии, Том 8, № 3–4 (март), с. 5–23.
7. Муллер В.М., Дерягин Б.В., 1975. Термодинамический метод расчета расклинивающего давления в плоском слое электролита. Коллоидный журнал, Том 37, № 6, с. 1116–1122.
8. Осипов В.И., Соколов В.Н., 2013. Глины и их свойства. Состав, строение и формирование свойств. ГЕОС, Москва.
9. Осипов В.И., 1979. Природа прочностных и деформационных свойств глинистых пород. Изд-во МГУ, Москва.
10. Осипов В.И., Соколов В.Н., 1974. Роль ионно-электростатических сил в формировании структурных связей глин. Вестник Московского университета. Серия 4. Геология, № 1, с. 16–32.
11. Осипов В.И., Соколов В.Н., Еремеев В.В., 2001. Глинистые покрышки нефтяных и газовых месторождений. Наука, Москва.
12. Соколов В.Н., 1973. Влияние влажности на прочность структурных связей глинистых частиц. Вестник Московского университета. Серия 4. Геология, № 6, с. 100–104.
13. Norrish K., 1954. The swelling of montmorillonite. Discussion Faraday Society, Vol. 18, pp. 120–134.
14. Jordine E.St.A., Bodman G.B., Gold A.H., 1962. Effect of surface ions on the mutual interactions of montmorillonite particles. Soil Science, Vol. 94, No. 6, pp. 371–378.
15. Jordine E.St.A., Steel B.J., Wolfe J.D., 1965. Application of electrostatic models to the colloidal behavior of plate-shaped particles. Bulletin of the Chemical Society of Japan, Vol. 38, No. 2, pp. 199–206, <https://doi.org/10.1246/bcsj.38.199>.
16. Hurst C.A., Jordine E.St.A., 1964. Role of electrostatic energy barriers in the expansion of lamellar crystals. Journal of Chemical Physics, Vol. 41, No. 9, pp. 23–27.
17. Osipov V.I., 1975. Structural bonds and properties of clays. Bulletin of IAEG, No. 12, pp. 13–20.

## REFERENCES

1. Deryagin B.V., Churaev N.V., Muller V.M., 1985. Surface forces. Science, Moscow. (in Russian)
2. Zlochevskaya R.I., Korolev V.A., Alekseenko G.P., 1974. The role of the concentration of the pore solution in the formation of physicochemical and physicommechanical properties of clay soils. Influence of pore waters on the physicommechanical properties of rocks, Materials of the All-Union Conference, Kiev, 1974, pp. 232–242. (in Russian)
3. Izraelashvili J., 2011. Intermolecular and surface forces, in I.V. Yaminsky (ed.), transl. from English I.M. Okhupkin, K.B. Zeldovich. Nauchniy mir, Moscow. (in Russian)
4. Korolev V.A., 2015. Are there “ion-electrostatic” structural bonds in soils? Lomonosov readings-2015. Section Geology, Collection of papers, Moscow, 2015, URL: <https://istina.msu.ru/publications/article/20228986/>. (in Russian)

5. Korolev V.A., Eremina O.N., 1986. On the question of the formation of autohesion adhesion in loess soils due to their subsidence. *Inzhenernaya geologiya*, No. 2, pp. 51–57. (in Russian)
6. Lebedev-Stepanov P.V., Kadushnikov R.M., Molchanov S.P., Ivanov A.A., Mitrokhin V.P., Yurasik G.A., Alfimov M.V., Rubin N.I., Vlasov K.O., Nazarov V.G., 2013. Self-assembly of nanoparticles in a microvolume of a colloidal solution: physics, simulation, experiment. *Nanotechnologies in Russia*, Vol. 8, No. 3–4 (March), pp. 5–23. (in Russian)
7. Muller V.M., Deryagin B.V., 1975. Thermodynamic method for calculating wedging pressure in a flat electrolyte layer. *Colloid Journal*, Vol. 37, No. 6, pp. 1116–1122. (in Russian)
8. Osipov V.I., Sokolov V.N., 2013. Clays and their properties. Composition, structure and formation of properties. GEOS, Moscow. (in Russian)
9. Osipov V.I., 1979. The nature of the strength and deformation properties of clay rocks. Publishing house of the Moscow State University, Moscow. (in Russian)
10. Osipov V.I., Sokolov V.N., 1974. The role of ion-electrostatic forces in the formation of the structural bonds of clays. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Series 4. Geology*, No. 1, pp. 16–32. (in Russian)
11. Osipov V.I., Sokolov V.N., Eremeev V.V., 2001. Clay tires of oil and gas fields. Science, Moscow. (in Russian)
12. Sokolov V.N., 1973. The effect of moisture on the strength of the structural bonds of clay particles. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Series 4. Geology*, No. 6, pp. 100–104. (in Russian)
13. Norrish K., 1954. The swelling of montmorillonite. *Discussion Faraday Society*, Vol. 18, pp. 120–134.
14. Jordine E.St.A., Bodman G.B., Gold A.H., 1962. Effect of surface ions on the mutual interactions of montmorillonite particles. *Soil Science*, Vol. 94, No. 6, pp. 371–378.
15. Jordine E.St.A., Steel B.J., Wolfe J.D., 1965. Application of electrostatic models to the colloidal behavior of plate-shaped particles. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, Vol. 38, No. 2, pp. 199–206, <https://doi.org/10.1246/bcsj.38.199>.
16. Hurst C.A., Jordine E.St.A., 1964. Role of electrostatic energy barriers in the expansion of lamellar crystals. *Journal of Chemical Physics*, Vol. 41, No. 9, pp. 23–27.
17. Osipov V.I., 1975. Structural bonds and properties of clays. *Bulletin of IAEG*, No. 12, pp. 13–20.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

##### КОРОЛЕВ ВЛАДИМИР АЛЕКСАНДРОВИЧ

*Профессор кафедры инженерной и экологической геологии геологического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, д.г.-м.н., г. Москва, Россия*

#### INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

##### VLADIMIR A. KOROLEV

*Professor of the Department of Engineering and Ecological Geology, Faculty of Geology, Lomonosov Moscow State University, DSc (Doctor of Science in Geology and Mineralogy), Moscow, Russia*

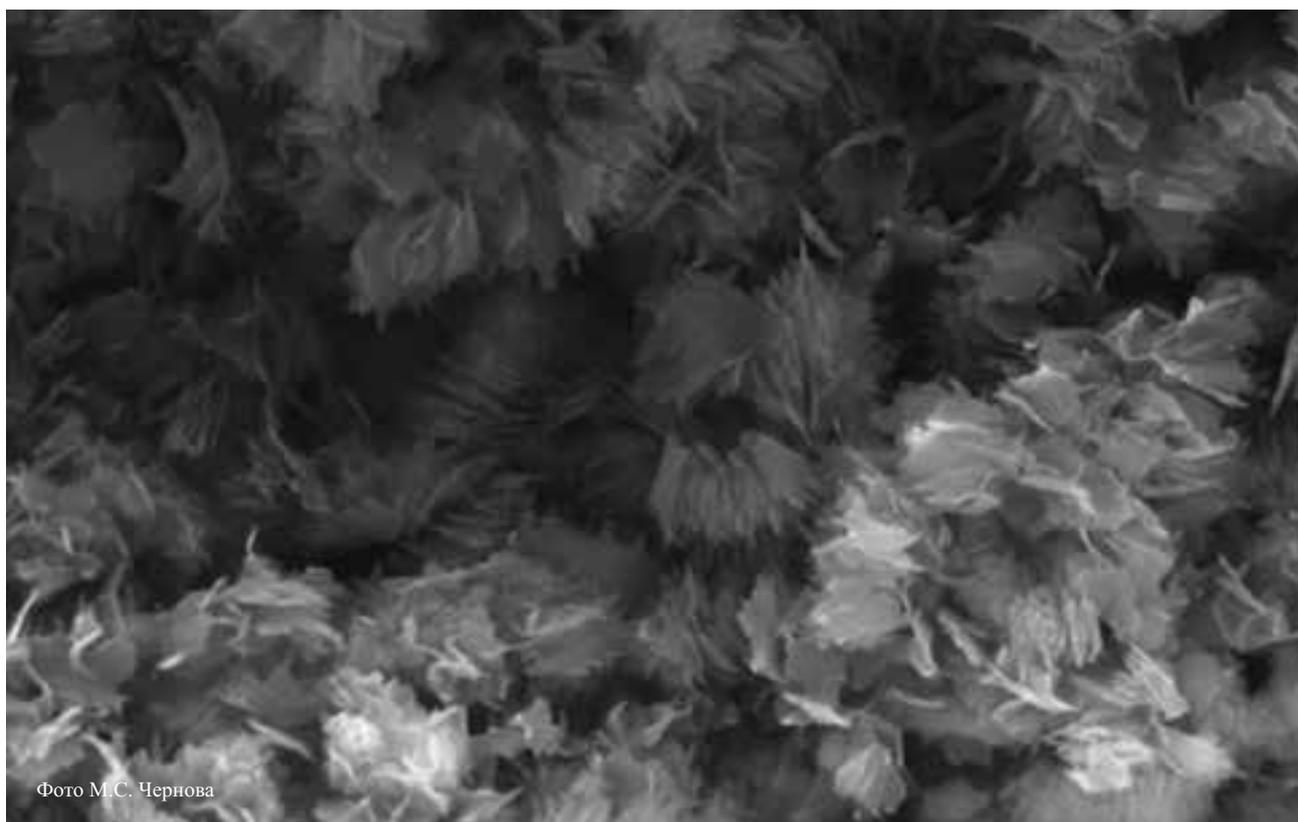


Фото М.С. Чернова