

ИЗМЕНЕНИЕ СИЛ АДГЕЗИИ МОНТМОРИЛЛОНИТОВОЙ И КАОЛИНОВОЙ ГЛИН, ОБРАБОТАННЫХ СТРЕССОВЫМ ДАВЛЕНИЕМ



Фото: <https://umuru.com/wp-content/uploads/2016/02/Lehm-Tonerde-rosa-gemahlen2.jpg>

СЕРЕДИН В.В.

Пермский государственный национальный исследовательский университет, г. Пермь, Россия, seredin@nedra.perm.ru
Адрес: ул. Букирева, д. 15, г. Пермь, 614990, Россия

ФЕДОРОВ М.В.*

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

ЛУНЕГОВ И.В.

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

МЕДВЕДЕВА Н.А.

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

Оригинальная статья

Поступила в редакцию 01.11.2018 / Принята к публикации 22.06.2019 / Дата публикации 28.06.2019

© ООО «Геомаркетинг», 2019

Аннотация

Для формирования технологических свойств глин разработаны различные способы их обработки: тепловая, химическая, ультрафиолетовая, механическая и др. Однако вопросы трансформации энергетических свойств поверхности глинистых частиц, предварительно уплотненных стрессовым давлением, изучены недостаточно полно. Поэтому целью работы является изучение закономерностей изменения сил адгезии на поверхности частиц монтмориллонитовой и каолиновой глин, обработанных стрессовым давлением до 800 МПа и сдвигом на 90°. Исследования сил адгезии образцов глин, подвергнутых стрессовому давлению и сдвигу, осуществлялись при помощи атомно-силового микроскопа NT-MDT NTEGRA Prima (Россия). Экспериментально доказано, что при механической обработке каолиновой и монтмориллонитовой глин стрессовым давлением и сдвигом изменения силы адгезии имеют разнонаправленный характер. В каолиновой глине при увеличении давления сила адгезии возрастает. В монтмориллонитовой рост давления до 150 МПа приводит к усилению адгезионного взаимодействия, дальнейшее увеличение до 800 МПа — к его снижению. Выявлено, что при обработке глин стрессовым давлением и сдвигом в них протекают процессы дробления, агрегации и деформации частиц, приводящие к изменению дефектности кристаллической решетки и поверхности частиц. Такие преобразования вызывают изменения энергетического потенциала глинистых частиц, что в свою очередь изменяет сорбционные и адгезионные свойства глин. При этом в исследуемых грунтах формирование энергетического потенциала на поверхности частиц при воздействии высоких давлений происходит по-разному: в каолиновой глине основным является процесс дробления, а в монтмориллонитовой — агрегации.

Ключевые слова:

каолин; монтмориллонит; сила адгезии; шероховатость; связанная вода; атомно-силовая микроскопия

Ссылка для цитирования:

Середин В.В., Лунегов И.В., Федоров М.В., Медведева Н.А., 2019. Изменение сил адгезии монтмориллонитовой и каолиновой глин, обработанных стрессовым давлением. Инженерная геология, Том XIV, № 2, с. 44–59, <https://doi.org/10.25296/1993-5056-2019-14-2-44-59>.

CHANGES IN ADHESION FORCES OF MONTMORILLONITE AND KAOLIN CLAYS AT STRESS PRESSURES

VALERIY V. SEREDIN

Perm State National Research University, Perm, Russia,
seredin@nedra.perm.ru
Address: Bld. 15, Bykireva St., 614990, Perm, Russia

MAXIM V. FEDOROV*

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

IGOR V. LUNEGOV

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

NATALIA A. MEDVEDEVA

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

Original paper

Received 1 November 2018 / Accepted 22 June 2019 / Published 28 June 2019

© "Geomarketing" LLC, 2019

Abstract

For the formation of the technological properties of clays, various methods of their processing have been developed: thermal, chemical, ultraviolet, mechanical, etc. However, the issues of changing the energy properties of the surface of clay particles, previously compacted by stress pressure, are not fully understood. Therefore, the aim of the work is to study the patterns of change in adhesion forces on the surface of particles of montmorillonite and kaolin clays treated with stress pressure up to 800 MPa and a shift of 90°. The adhesion forces of clay samples subjected to stress pressure and shear were studied using an NT-MDT NTEGRA Prima atomic force microscope (Russia). It was experimentally proved that during the machining of kaolin and montmorillonite clays by stress pressure and shear changes in adhesion forces are multidirectional in nature. In kaolin clay, as the pressure increases, the adhesion force increases. In montmorillonite, an increase in pressure up to 150 MPa leads to an increase in the adhesive interaction, a further increase to 800 MPa leads to its decrease. It was revealed that during the processing of clays by stress pressure and shear, the processes of crushing, aggregation and deformation of particles occur in them, leading to a change in the defectiveness of the crystal lattice and the surface of the particles. Such transformations create changes in the energy potential of clay particles, which in turn changes the sorption and adhesive properties of clays. At the same time, in the studied soils the formation of the energy potential on the surface of particles takes place in different ways: in kaolin clays, the main factor is the crushing process, and in montmorillonite — aggregation.

Key words:

kaolin; montmorillonite; adhesion force; roughness; bound water; atomic force microscopy

For citation:

Seredin V.V., Lunegov I.V., Fedorov M.V., Medvedeva N.A., 2019. Changes in adhesion forces of montmorillonite and kaolin clays at stress pressures. *Engineering Geology World*, Vol. XIV, No. 2, pp. 44–59, <https://doi.org/10.25296/1993-5056-2019-14-2-44-59>.

Введение

Для формирования технологических свойств глин разработаны различные способы их обработки: тепловая, химическая, ультрафиолетовая, механическая и др. Проведен анализ литературных источников с позиций факторов, определяющих адгезионные свойства грунтов. Изменение силы адгезии зависит от плотности заряда, шероховатости поверхности глинистых частиц, толщины и свойств водной и биологической пленок на поверхности частиц и вида техногенного воздействия.

Плотность заряда. В работах [16, 27, 37–39] показано, что на плотность поверхностного заряда наибольшее влияние оказывают изоморфные замещения. Используя атомно-силовой микроскоп (АСМ) Yuan Guo and Xiong (Bill) Yu [23], установлено, что с увеличением плотности заряда глинистых минералов сила адгезии увеличивается. Измерения, представленные в работе А. Klaassen с соавторами [25] показывают, что поверхностные дефекты оказывают большое влияние на средний заряд поверхности базальной плоскости гиббсита. Гладкие области демонстрируют небольшой положительный поверхностный заряд $\approx 0,05$ е/нм², в то время как вблизи топографических

дефектов плотность заряда становится отрицательной и равняется $\approx -0,1$ е/нм². Авторы предполагают, что участки дефектов проявляют более сильную химическую активность, чем атомно-гладкие области базальной плоскости.

Шероховатость поверхности глинистых частиц. По данным В.Н.Ж. Persson и Е. Tosatti [31], Zh. Peng и S.H. Chen [30], J. Fritzsche и U.A. Peuker [21], на величину адгезионного взаимодействия оказывает большое влияние морфология (шероховатость) поверхности глинистой частицы: снижение шероховатости увеличивает силу адгезии. Çolak А. с коллегами [19] показали, что при снижении шероховатости поверхности кремния от 13,7 нм до 0,67 нм сила адгезии увеличивается в 12 раз (от 90 нН до 1080 нН) при влажности близкой к нулю. Leite F.L. с соавторами [29], исследуя субстраты слюды и оксида кремния, получили, что средние значения силы адгезии между кремниевым наконечником и гладкой поверхностью слюды составляют $26,6 \pm 0,4$ нН, а грубой поверхностью оксида кремния — $19,0 \pm 1,7$ нН. Предполагается, что дисперсия выше для более грубой подложки.

Толщина и свойства водной и биологической пленок. Исследования, приведенные в работах А. Ata с соавтора-

Гранулометрический состав монтмориллонитовой и каолиновой глин Grading of montmorillonite and kaolin clays							
Глина	Содержание фракций Ф, мас. %						
	< 0,1 мкм	0,1–0,2 мкм	0,2–0,5 мкм	0,5–1,0 мкм	1,0–2,0 мкм	2,0–5,0 мкм	5,0–50,0 мкм
Каолиновая	0,70	1,22	5,54	14,8	30,10	41,22	6,42
Монтмориллонитовая	0,48	0,77	2,66	8,30	17,73	32,95	37,11

Таблица 2
Table 2

Валовый химический состав монтмориллонитовой и каолиновой глин Gross chemical composition of montmorillonite and kaolin clays											
Глина	Оксиды, мас. %										
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	ППП
Каолиновая	59,48	1,73	25,45	2,42	0,01	0,31	0,31	0,29	0,49	0,02	9,49
Монтмориллонитовая	51,0	0,85	12,06	9,37	0,2	4,72	3,8	1,06	1,66	0,13	15,15

Примечание: ППП — потери при прокаливании

ми [17], S. Biggs с соавторами [18], R. Jones с коллегами [24], показали, что на изменение силы адгезии большое влияние оказывает тип и свойства пленки, покрывающей поверхность частиц. Так, с ростом толщины пленки воды (при влажности до 70%) на гладкой поверхности кремния сила адгезии увеличивается на 40%, а для шероховатой поверхности — на 400% [19]. При загрязнении поверхности оксида кремния углеводородами адгезионное взаимодействие снижалось по сравнению с очищенной поверхностью по данным авторского коллектива во главе с F.L. Leite [29]. Механизм формирования пленок воды и их свойства на поверхности частиц приведены в работе [7].

Техногенное воздействие. Для формирования технологических свойств глин разработаны различные способы их обработки (активации). По данным [5, 9] при нагревании глин до температур 400–600°C их сорбционная активность увеличивается за счет высвобождения высокоэнергетических центров на поверхности минерала. При ультрафиолетовой активации глин [10] за счет ослабления связи в кристаллической решетке минералов ионы металлов выходят из октаэдрических позиций. Это способствует увеличению сорбционной активности глин в 1,3 раза. Обработка глин ультразвуком приводит к разрушению агрегатов и достройке кристаллической структуры, что повышает сорбционную активность глин [6]. Исследования, приведенные в работе М.В. Григорьева с соавторами [4], показали, что при механической обработке порошка карбида титана в шаровой мельнице происходит изменение структуры и свойств порошка, тем самым повышается энергетический потенциал частиц.

Воздействие давлением. Изучению вопроса, касающегося изменения физико-химических свойств каолинита, обработанного давлением, посвящено ограниченное число работ. Наиболее детально этими вопросами занимались А.Г. Косовская и В.Д. Шутов [26], Э.А. Гойло с соавторами [3], К.К. Range с соавторами [32], В.А. Франк-Каменецкий с соавторами [13, 14], А. La Iglesia [28], Е. Galan с коллегами [22].

Так, А. La Iglesia [28] установил, что, когда образцы каолинита подвергаются давлению в интервале 100–2000 МПа, размер области когерентного рассеивания d_{001} существенно не изменяется, а при давлениях более 4000 МПа эти изменения проявляются. Инфракрасная спектроскопия подтверждает прогрессивное смещение слоев с увеличением давления. Наблюдение с помощью электронной микроскопии сжатых образцов при давлениях 100–2000 МПа обнаруживает большое количество дефектов (трещины, изгибы, деформации и прокатки слоев, скольжение и вращение листов и т. д.), которые отвечают за уменьшение кристалличности материала каолинита. Изменения структуры каолинита при сжатии проявляются в снижении начальной температуры дегидратации. Исследования Е. Galan с коллегами [22] показали, что при обработке каолинита давлениями до 1320 МПа, в нем формируются структурные изменения-дефекты. Влияние на формирования дефектов изостатического нагружения в 1,4 раза выше, чем сухого одноосного сжатия. При давлении 400 МПа среднее значение слоев (кристаллитов) увеличилось с 25 до 36. Исследуя каолинит при воздействии 1500–2300 МПа, Э.А. Гойло с соавторами [3] установили, что стрессовое давление является основной причиной возникновения разупорядоченности в структуре этого минерала. К подобным выводам пришли В.А. Франк-Каменецкий с коллегами в [13, 14], В.В. Болдырев [1] и др. Каолинит при сжатии трансформируется, например, в диксит, калиево-полевые шпаты и др. [13, 14, 20, 26, 33].

Из приведенного видно, что вопросы влияния давления на изменение адгезионных свойств глин исследованы недостаточно полно. Поэтому целью работы является изучение закономерностей изменения сил адгезии монтмориллонитовой и каолиновой глин, подвергнутых стрессовому давлению и сдвигу.

Объектом исследования являлись Лобановская аргиллитоподобная монтмориллонитовая глина Пермского края и Челябинская каолиновая глина. По результатам рентгенофазового анализа, первая состоит из следующих минералов:

монтмориллонит — 75%, каолинит — 3,6%, кварц — 11,4%, альбит — 6,7%, кальцит — 3,3%. Каолиновая глина содержит: каолинит — 76,6%, кварц — 7,6%, монтмориллонит — 15,6% и др. — 0,2%.

Гранулометрический анализ показал, что в исходных образцах аргиллитоподобной монтмориллонитовой глины содержание глинистой фракции меньше, чем в каолиновой, а песчаной фракции наоборот, больше (табл. 1). Валовый химический состав исследуемых глин приведен в табл. 2.

Методика исследований

Подготовка образцов

Установка и методика изготовления образцов глин подробно описана в [12]. Полученные образцы представляли собой «таблетки» массой 0,2 г и диаметром 1 см. Для определения сил адгезии было подготовлено 54 образца каждой глины.

Измерения шероховатости и сил адгезии на поверхности частиц

Измерения сил адгезии и шероховатости проведены на установке ACM NT-MDT NTEGRA Prima (Россия). Обработка и количественный анализ ACM изображений осуществляли с помощью программы Nova 1.1.1 Revision 14785 NT-MDT Tech.

На первом этапе осуществлено определение шероховатости образцов. В качестве примера на рис. 1 представлено ACM-изображение для образца монтмориллонита, уплотненного при $P = 100$ МПа. Шероховатость образцов устанавливали сканированием поверхности в контактном режиме с использованием кремниевого кантилевера GOLDEN Silicon Probes CSG10 с постоянной жесткостью 0,01–0,5 Н/м и радиусом наконечника около 25 нм. Установленные микрорельефа поверхности образца проводили в поле зрения 10x10 мкм. На основании результатов сканирования была рассчитана их среднеарифметическая шероховатость (R_c) по формуле, приведенной в ISO 4287/1-1997 «Geometrical Product Specifications (GSP) — Surface texture: Profile method — Terms, definitions and surface texture parameters»:

$$R_c = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N |r_j|, \quad (1)$$

где: $\sum_{j=1}^N |r_j|$ — сумма измерений неровностей поверхности образца; N — количество точек измерений.

На втором этапе были определены силы адгезии между кантилевером ACM и поверхностью глинистых частиц ($F_{п}$), а также между кантилевером и пространством между частицами ($F_{м}$). Далее в статье для удобства $F_{п}$ будет называться силой адгезии на поверхности частиц, $F_{м}$ — силой адгезии между частицами. Значения сил адгезии регистрировали с графиков зависимости силы взаимодействия зонда с поверхностью образца от расстояния между ними. Из кривой сила–расстояние величина F была рассчитана по следующей формуле¹:

$$F = k \cdot \Delta \text{Height}, \quad (2)$$

где k — жесткость кантилевера, принимаемая в расчетах

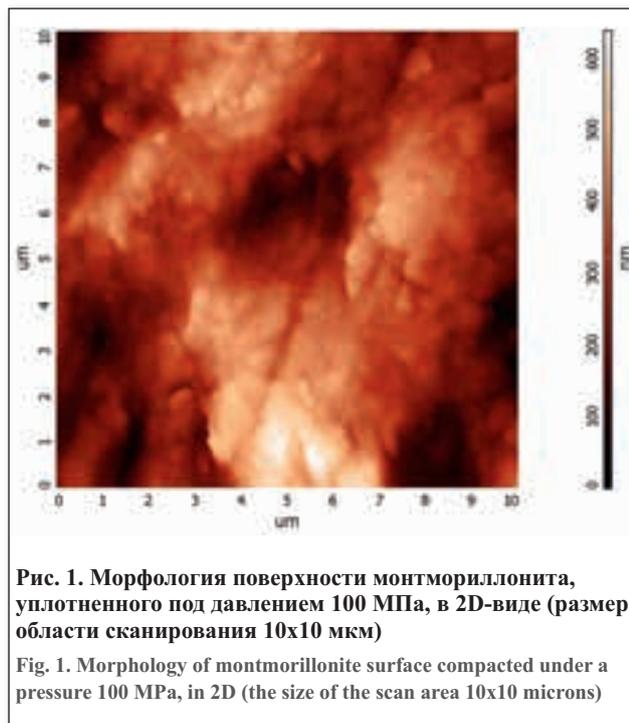


Рис. 1. Морфология поверхности монтмориллонита, уплотненного под давлением 100 МПа, в 2D-виде (размер области сканирования 10x10 мкм)

Fig. 1. Morphology of montmorillonite surface compacted under a pressure 100 MPa, in 2D (the size of the scan area 10x10 microns)

$k = 0,01$ Н/м; ΔHeight — максимальное отклонение кантилевера при отводе [29].

Измерение сил адгезии производилось минимум в трех точках как на поверхности частицы, так и в пространстве между частицами.

Расчет толщины пленки связанной воды на поверхности образцов

Сканирование образцов на ACM производилось на воздухе при относительной влажности около 40% (RH), следовательно, на поверхности глинистых частиц происходила активная адсорбция воды из воздуха, вследствие чего образовывалась тонкая пленка связанной воды.

Для расчета толщины этой пленки использовались данные как по потере массы образцов уплотненной монтмориллонитовой и каолиновой глин при высушивании, так и данные по изменению площади активной поверхности исследуемых глин, подвергнутых сжатию со сдвигом [11, 12]. Согласно проведенным ранее исследованиям, пленка адсорбированной воды на поверхности монтмориллонита и каолинита полностью удаляется при температуре 150–200°C. Масса связанной воды определялась как разность масс исходного образца и после его высушивания. Отношение массы связанной воды к площади активной поверхности показывает количество связанной воды на единицу площади. Учитывая массу одной молекулы воды ($2,99 \cdot 10^{-23}$ г) и ее эффективный диаметр (0,27 нм), была вычислена толщина пленки. Подробное описание методики расчета представлено в работе [12].

Электронная микроскопия проводилась на образцах каолиновой и монтмориллонитовой глин, подвергнутых сжатию давлениями: $P = 0$ МПа (исходная глина), 500 МПа, 1000 МПа, 1500 МПа и 2000 МПа по методике, изложенной в². Исследования выполняли на сканирующую

¹ Миронов В.Л., 2004. Основы сканирующей зондовой микроскопии. Изд-во Института физики микроструктур РАН, Нижний Новгород.

² Нагорнов Ю.С., Ясников И.С., Тюрков М.Н., 2012. Способы исследования поверхности методами атомно-силовой и электронной микроскопии. Изд-во Тольяттинского государственного университета, Тольятти.

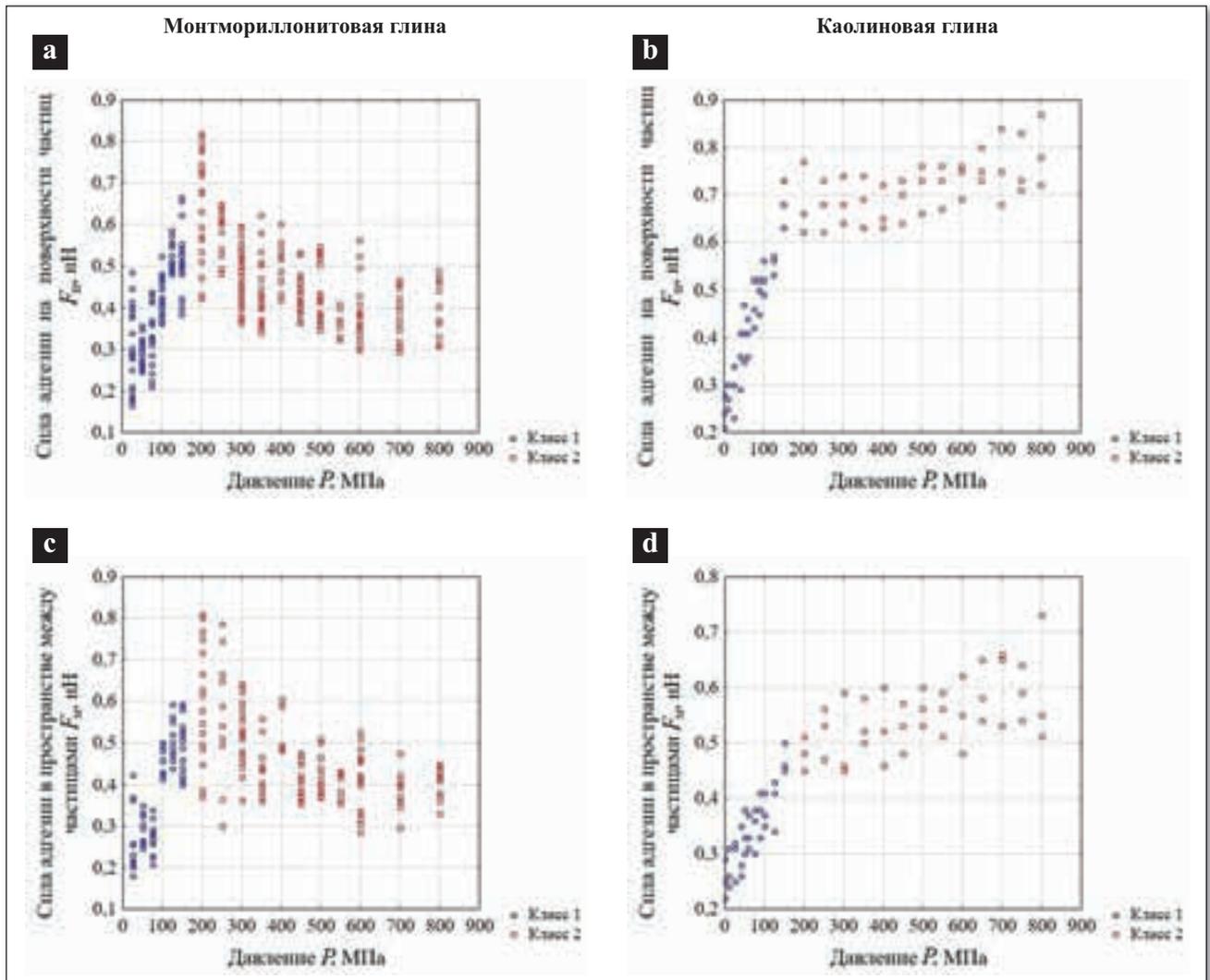


Рис. 2. Изменение сил адгезии (F) в зависимости от давления (P) монтмориллонитовой и каолиновой глин: а и б — на поверхности частиц, с и д — в пространстве между частицами
 Fig. 2. Change of adhesion forces (F) depending on the pressure (P) of montmorillonite and kaolin clays: a and b — on the surface of particles, c and d — in the space between particles

ших электронных микроскопах JEOL JSM 7500F и JEOL JSM 6390LV (Япония).

Результаты исследований и их обсуждение

Влияние давления на изменение сил адгезии

Результаты экспериментальных исследований изменения сил адгезионного взаимодействия между различными поверхностями образцов (кантилевер/глинистая частица — F_n ; кантилевер/пространство между глинистыми частицами — F_m), подвергнутых сжатию со сдвигом, приведены на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что для монтмориллонитовой глины с увеличением давления до 150 МПа сила адгезии возрастает, а дальнейший рост давления до 800 МПа приводит к уменьшению сил адгезии.

Для каолиновой глины выявлена иная закономерность: во всем исследованном диапазоне давлений сила адгезии возрастает. При этом в диапазоне $P = 0 \div 150$ МПа влияние давления на силу адгезии выше, чем в интервале давлений $P = 150 \div 800$ МПа. Таким образом, выборку значений можно разделить на две совокупности (класса): первый класс соответствует нагрузкам $P \leq 125-150$ МПа,

второй — $P > 125-150$ МПа. Данная градация не противоречит [11].

Для установления влияния давления (P) на формирование сил адгезии (F) использован корреляционный анализ. Его суть сводится к тому, что если давление оказывает влияние на образование сил адгезии, то между этими показателями ($F-P$) должны наблюдаться статистические связи. Оценку этих связей производили с помощью коэффициента корреляции — если расчетный коэффициент корреляции (r_p) больше критического (r_t), то статистическая связь между исследуемыми показателями существует. Методика расчета приведена в работе [2]. Результаты расчетов коэффициентов парной корреляции между давлением (P) и силой адгезии (F_n, F_m) приведены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что для обеих глин полученные расчетные значения коэффициентов корреляции (r_p) больше критического значения коэффициента корреляции ($r_t = 0,27$), рассчитанного при $n = 54, \alpha = 0,05$. Поэтому можно утверждать, что давление оказывает влияние на формирование сил адгезии на поверхности глинистых частиц. При этом в классе 1 наблюдается более тесная статистическая связь между давлением и силой адгезионного взаимодействия, чем в классе 2. Об этом свидетель-

Таблица 3
Table 3

Корреляционная матрица Correlation Matrix												
Показатели	Класс 1						Класс 2					
	P , МПа	F_n , нН	F_m , нН	R_c , нм	$H_{об}$, нм	$M_k \text{ \AA}$	P , МПа	F_n , нН	F_m , нН	R_c , нм	$H_{об}$, нм	$M_k \text{ \AA}$
Каолиновая глина												
P , МПа	1,00	0,95	0,87	0,80	0,99	-0,71	1,00	0,58	0,56	-0,17	0,96	-0,69
F_n , нН	0,95	1,00	0,96	0,86	0,94	-0,63	0,58	1,00	0,88	-0,01	0,57	-0,32
F_m , нН	0,87	0,96	1,00	0,85	0,86	-0,53	0,56	0,88	1,00	0,16	0,55	-0,41
R_c , нм	0,80	0,86	0,85	1,00	0,80	-0,26	-0,17	-0,01	0,16	1,00	0,15	-0,06
$H_{об}$, нм	0,99	0,94	0,86	0,80	1,00	-0,74	0,96	0,57	0,55	0,15	1,00	-0,67
$M_k \text{ \AA}$	-0,71	-0,63	-0,53	-0,26	-0,74	1,00	-0,69	-0,32	-0,41	-0,06	-0,67	1,00
Монтмориллонитовая глина												
P , МПа	1,00	0,96	0,97	0,51	0,94	-0,84	1,00	-0,85	-0,89	-0,06	0,14	0,75
F_n , нН	0,96	1,00	0,98	0,47	0,90	-0,81	-0,85	1,00	0,95	0,15	-0,28	-0,77
F_m , нН	0,97	0,98	1,00	0,48	0,88	-0,82	-0,89	0,95	1,00	0,09	-0,22	-0,73
R_c , нм	0,51	0,47	0,48	1,00	0,41	-0,49	-0,06	0,15	0,09	1,00	-0,05	0,02
$H_{об}$, нм	0,94	0,90	0,88	0,41	1,00	-0,70	0,14	-0,28	-0,22	-0,05	1,00	0,22
$M_k \text{ \AA}$	-0,84	-0,81	-0,82	-0,49	-0,70	1,00	0,75	-0,77	-0,73	0,02	0,22	1,00

Примечание: $H_{об}$ — толщина пленки адсорбированной на поверхности частиц воды, нм; M_k — толщина бездефектного микроблока кристалла, \AA .

ствуют более высокие значения коэффициентов корреляции. Так, для каолинита в классе 1 между P и F_n расчетный коэффициент корреляции составляет $r_p = 0,95$, а в классе 2 — $r_p = 0,58$.

Следует отметить, что природа глины незначительно влияет на силу адгезии при давлениях $0 \div 150$ МПа (класс 1), а свыше 150 МПа (класс 2) оказывает существенное влияние (рис. 2). Так, в классе 1 среднее значение сил адгезии составляет $F_n = 0,43$ нН для каолинита и $F_n = 0,37$ нН для монтмориллонита. В классе 2 сила адгезии в каолиновой ($F_n = 0,73$ нН) в 1,7 раза выше, чем в монтмориллонитовой ($F_n = 0,44$ нН) глинах.

Таким образом, установлено, что увеличение давления в исследуемом диапазоне приводит к усилению адгезионного взаимодействия в каолиновой глине. В монтмориллонитовой глине до 150 МПа наблюдается увеличение силы адгезии, дальнейший рост давления до 800 МПа приводит к ее снижению.

Выявленные изменения сил адгезии в зависимости от давления, вероятно, связаны со структурными изменениями (дефектностью) частиц, с изменением морфологии поверхности частиц и толщиной пленки воды на поверхности частиц, что не противоречит данным Zh. Peng и S.H. Chen [30], J. Fritzsche и U.A. Peucker [21], A. La Iglesia [28], E. Galan с коллегами [22]. С учетом этого рассмотрим ниже влияние этих факторов на формирования сил адгезии.

Влияние структурных особенностей (дефектов) на изменение сил адгезии

Дифрактометрические исследования

В ранних авторских работах В.В. Середина с коллегами [35, 36] описано влияние давления на изменения структуры каолиновой и монтмориллонитовой глин. Установлено, что воздействие давления на изменение ха-

рактеристик дифракционного спектра глин имеет разнонаправленный характер.

Для монтмориллонита с увеличением давления до 125 МПа (класс 1) наблюдается увеличение ширины базального рефлекса h_1 ($r_p = 0,86$) и площади пика s_1 ($r_p = 0,72$). Это свидетельствует о том, что при нагружении и сдвиге в глине протекают процессы дробления частиц (кристаллитов), что приводит, с одной стороны, к уменьшению толщины кристаллов, а с другой — к увеличению их количества.

При увеличении давления до 750 МПа (класс 2) значения показателей h_1 ($r_p = -0,80$) и s_1 ($r_p = -0,91$), наоборот, уменьшаются. Такие изменения, вероятно, обусловлены процессами «агрегации кристаллитов», о чем свидетельствует возрастание размера среднего бездефектного кристаллита, которое приводит к уменьшению энергетического потенциала частиц. Таким образом, во втором классе по сравнению с первым наблюдается снижение энергетического потенциала на поверхности глинистых частиц.

Для каолинита с увеличением давления до 125 МПа (класс 1) наблюдается уменьшение интегральной интенсивности (s_1) базального рефлекса ($r_p = -0,56$). Между давлением P и h_1 взаимосвязей установить не удалось, хотя наблюдается тенденция к увеличению h_1 с ростом давления.

С увеличением нагрузки до 750 МПа наблюдается уменьшение интегральной интенсивности (s_1) базального рефлекса ($r_p = -0,90$) и увеличение полуширины рефлекса h_1 ($r_p = 0,76$). Данные изменения связаны с ростом количества кристаллитов и уменьшением толщины кристаллов. Следовательно, процесс сжатия глин повышает энергетический потенциал частиц.

Изменение структуры глин [35] коррелируется с ее дефектностью [16, 34] и может быть оценено посредством обобщенного показателя «размер области когерентного

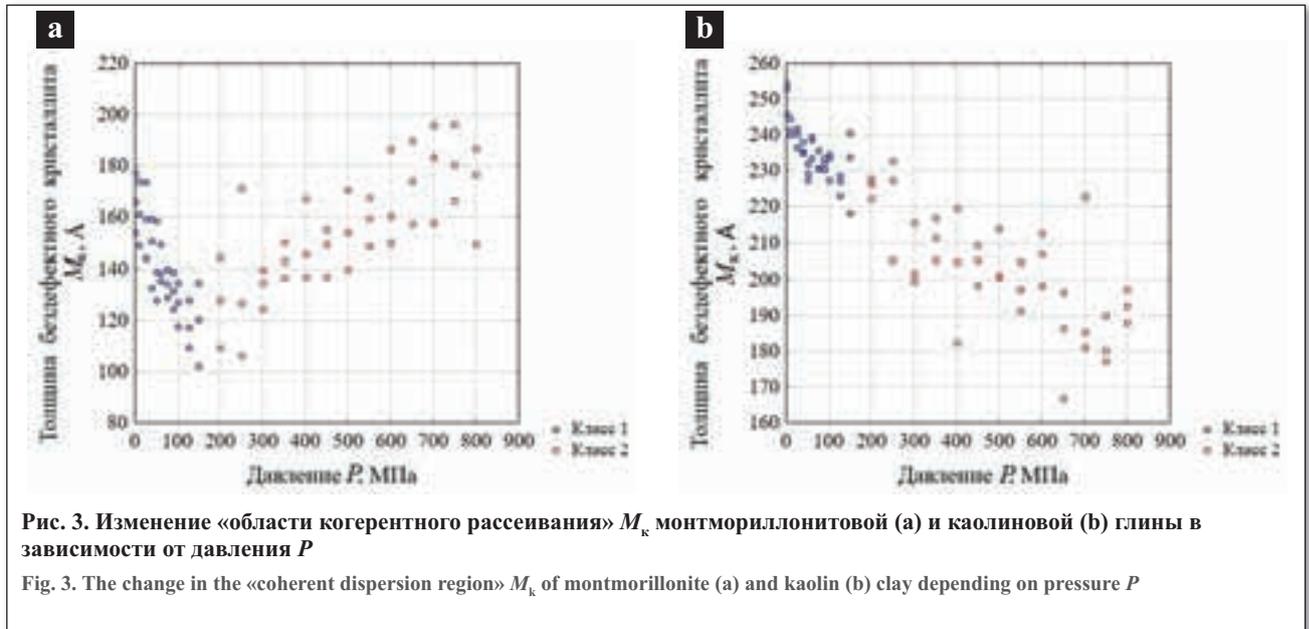


Рис. 3. Изменение «области когерентного рассеивания» M_k монтмориллонитовой (а) и каолиновой (б) глины в зависимости от давления P

Fig. 3. The change in the «coherent dispersion region» M_k of montmorillonite (a) and kaolin (b) clay depending on pressure P

рассеяния» (ОКР) в направлении нормали к базальным плоскостям (M_k). Областью когерентного рассеивания называется микроблок кристалла (в данном случае глинистой частицы) без дефектов структуры. Этот показатель сопоставляется с энергетической активностью частиц, чем меньше M_k , тем выше дефектность структуры, а значит, и выше энергетический потенциал на поверхности кристаллита. Результаты определения M_k изложены в работе В.В. Середина с коллегами [35], а результаты в виде графика рассеивания между толщиной бездефектного микроблока кристалла M_k (кристаллита) и давлением (P) представлены на рис. 3.

Из рис. 3 видно, что для монтмориллонитовой глины с увеличением давления до 150 МПа размер кристаллита снижается с 180 Å до 100 Å. Дальнейшее повышении нагрузки до 800 МПа приводит к тому, что параметр M_k возрастает с 100 Å до 195 Å. Для каолиновой глины выявлена иная закономерность: во всем интервале давлений наблюдается снижение M_k с 255 Å до $M_k = 170$ Å. Следует отметить, что в целом толщина кристаллита в монтмориллонитовой глине в 1,5 раза меньше, чем в каолиновой глине, энергетическая активность монтмориллонитовой глины выше, чем каолиновой, что согласуется с работами других авторов [3, 8].

В глине, подвергнутой нагружению со сдвигом, происходит преобразование структуры за счет изменения энергетической активности поверхности частиц, а последняя в свою очередь формирует физико-химические свойства глин. Исходя из выше изложенного, рассмотрим влияние структурных параметров (h_1 , M_k) на изменение сил адгезии глин при сжатии со сдвигом.

На рис. 4 приведены поля корреляции между дифрактометрическими показателями и силами адгезии между частицами глин F_m .

Из рис. 4 видно, что в глинах с увеличением ширины базального рефлекса h_1 сила адгезии возрастает, а с увеличением M_k , наоборот, снижается. Следовательно, структурные показатели оказывают существенное влияние на формирование сил адгезии, об этом также свидетельствуют значимые статистические связи между ними. Так, между F_m и h_1 в монтмориллонитовой глине расчетное значение коэффициента корреляции больше критическо-

го: в классе 1 $r_p = 0,91 > r_t = 0,44$ при $\alpha = 0,05$ и $n = 21$, а в классе 2 $r_p = 0,85 > r_t = 0,35$ при $\alpha = 0,05$ и $n = 30$.

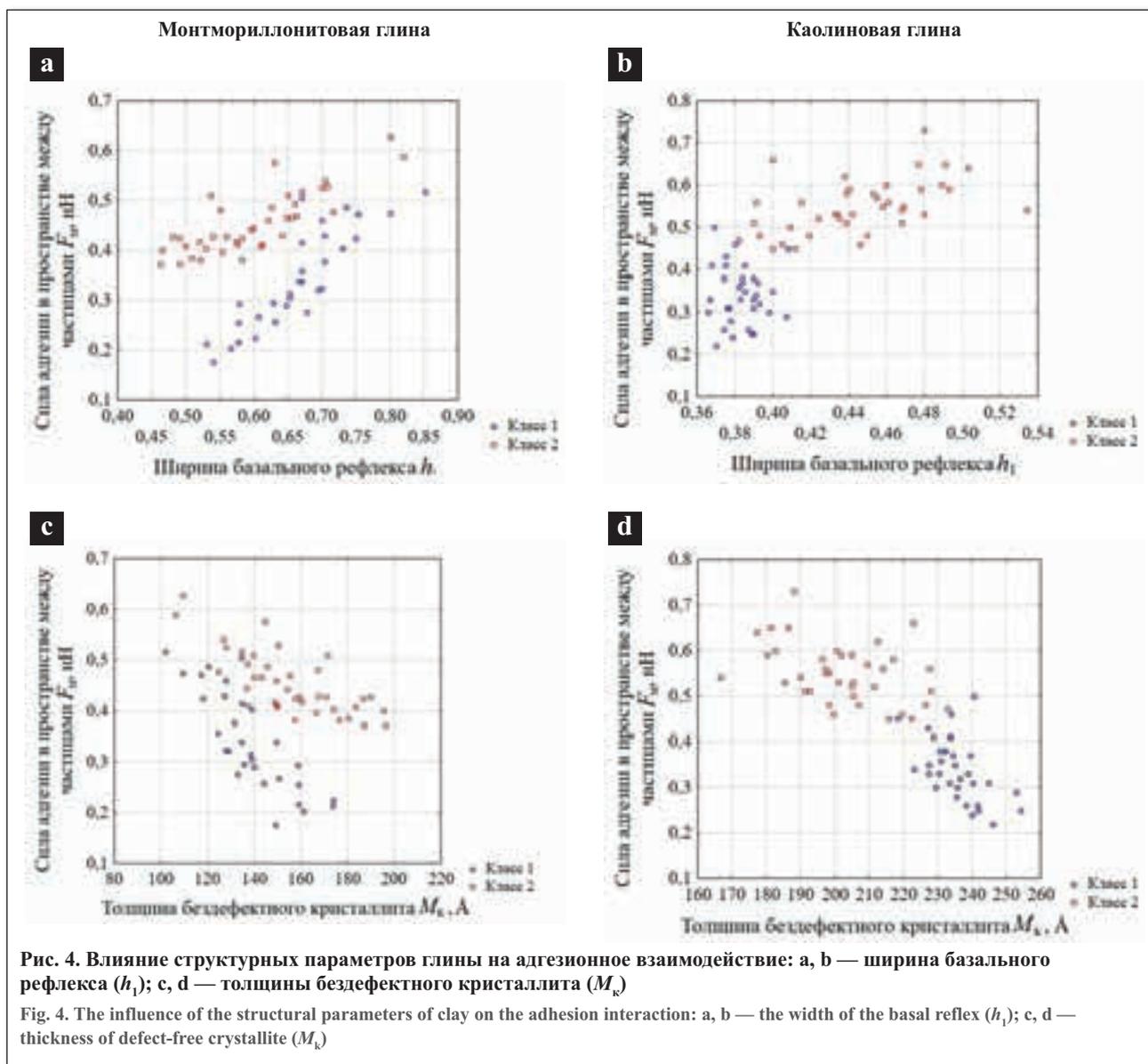
Следует отметить, что вышеописанные условия формирования дифрактометрических показателей — процессы дробления (для каолиновой глины), дробления и «агрегации» (для монтмориллонитовой глины) — подтверждены статистически. Так, на рис. 4, а, б выделяются два поля корреляции (класс 1 и 2), условия формирования которых значительно различаются между собой (процессы дробления и «агрегации»). На рис. 4, с, d показано поле корреляции, сформированное в одних условиях (процессы дробления).

Таким образом, при обработке каолиновой и монтмориллонитовой глин давлением в кристаллите формируются различного рода дефекты, что согласуется с результатами Э.А. Гойло с соавторами [3], К.Л. Range с соавторами [32], В.А. Франк-Каменецкого с соавторами [13], А. La Iglesia [28], Е. Galan с коллегами [22], А. Klaassen с соавторами [25]. Дефектность структуры повышает на поверхности частицы энергетический потенциал, который реализуется в виде изменения сил адгезии между частицами. Следует отметить, что в диапазоне давлений $P = 0 \div 150$ МПа энергетический заряд на поверхности частицы изменяется существенно, в отличие от $P > 150$ МПа. Вследствие этого влияние M_k на силу адгезии в первом классе несколько выше, чем во втором.

Для повышения достоверности вышеприведенной информации по влиянию давления на изменения структуры глин проведены электронно-микроскопические исследования образцов каолиновой и монтмориллонитовой глин.

Электронная микроскопия

Результаты электронной микроскопии показали, что для исходной монтмориллонитовой глины характерны агрегаты разной формы и крупного размера, которые в целом соответствуют слоистой структуре. Многие агрегаты имеют многослойное строение. В межслоевом пространстве расположены отдельные глинистые частички монтмориллонита размером от долей до десятков микрон. Плотность расположения агрегатов и микрочастиц невелика, между ними наблюдаются многочисленные пустоты, каналы и т.д. (рис. 5, а). При увеличении давле-



ния до 500 МПа резко уменьшается количество пустот, каналов и пор. Крупные частицы дробятся, а мелкие объединяются, при этом процесс агрегации превалирует над дисперсацией. Появляются удлиненные формы агрегатов глинистых минералов, а также сколы под прямым углом между отдельными фрагментами структуры (рис. 5, с).

При дальнейшем увеличении давления до $P = 1000 \div 2000$ МПа в составе глинистой фракции наблюдаются разные формы агрегатов: хлопьевидные, ветвистые, уплощенные и т.д. Кроме того, в образцах появляются единичные агрегаты более крупного размера по сравнению с исходными образцами, что согласуется с данными [15]. Между крупными агрегатами присутствуют изолированные частички разной формы и размером как более, так и менее одного микрона. Формирование этих частиц связано, вероятно, с дроблением крупных агрегатов. Агрегаты имеют плотную структуру, в них довольно редко прослеживаются отдельные поры, каналы и другого рода пустоты (рис. 5, е). Следует отметить, что при давлениях от 1000 МПа до 2000 МПа принципиальных отличий в структуре образцов не установлено.

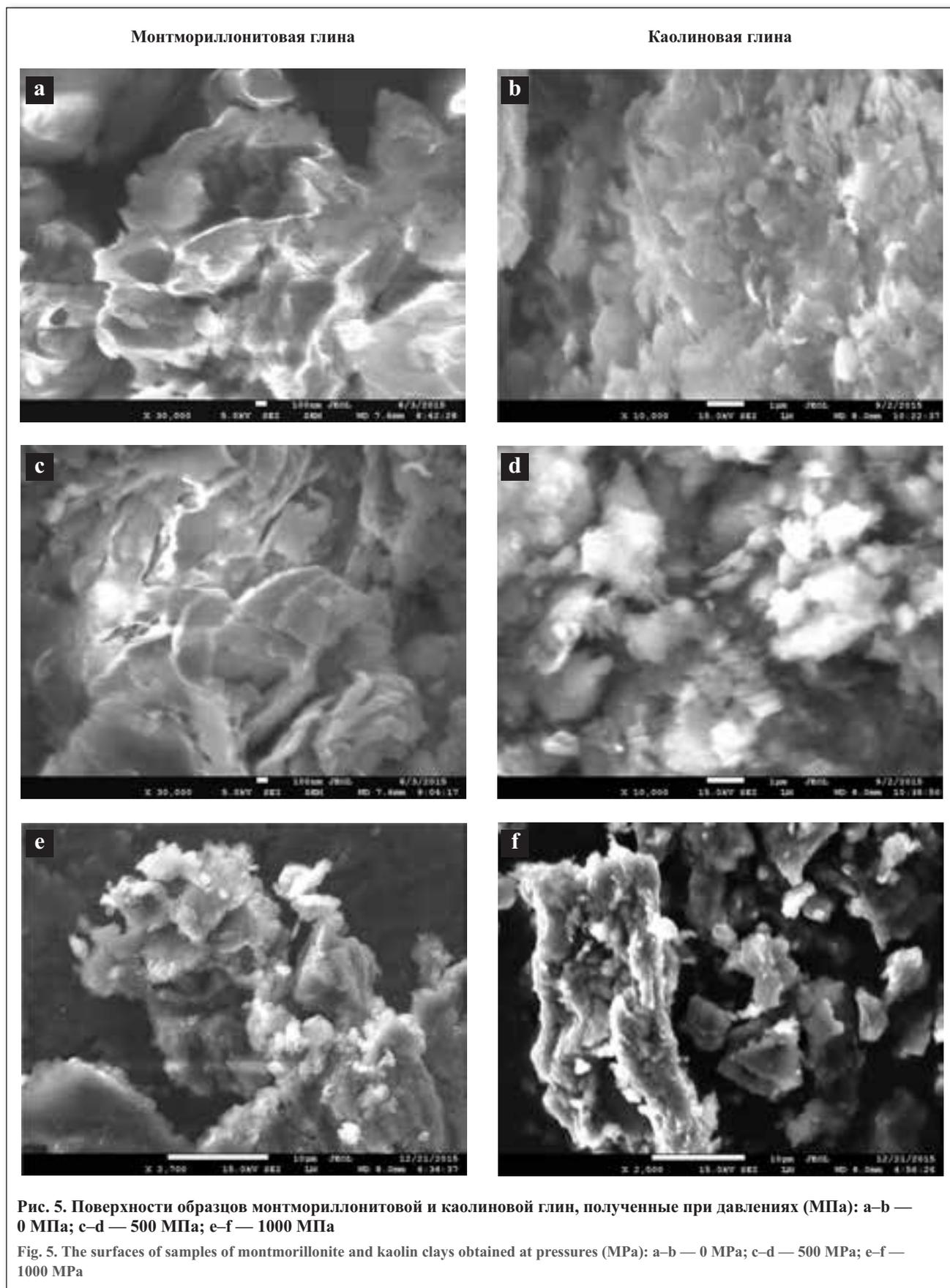
Каолиновая глина. На микрофотографиях исходных образцов при незначительном увеличении (рис. 5, е, ф) можно заметить присутствие в составе глинистого мате-

риала крупных (до 100 мкм и более) агрегатов. Они имеют многоуровневое строение, отличаются довольно плотным прилеганием их составляющих. При повышенном увеличении (до 10 тыс. раз) отчетливо прослеживается дисперсное строение агрегатов, в составе которых заметны отдельные частички каолинита размером в доли микрона (рис. 5, б).

При увеличении давления до 500 МПа крупные агрегаты глинистой фракции распадаются (дробятся) на отдельные кусочки (рис. 5, д), что согласуется с вышеизложенными данными подраздела «Влияние давления на изменение сил адгезии». Наименьшие по размеру частицы каолинита, различимые под электронным микроскопом при увеличении до 10 тыс. раз, не превышают 0,1 мкм.

При дальнейшем увеличении нагрузки до $1000 \div 2000$ МПа в образцах данной серии наглядно выявляются разнородные и разноразмерные агрегаты каолинового состава (см. рис. 5, ф), которые формируются как за счет агрегации «малых» частиц, так и за счет дробления «больших» частиц. Отмечается плотное расположение агрегатов в пространстве с признаками сколов на отдельных фрагментах частиц.

Полученные данные согласуются с работой [28], в которой установлено, что при давлениях 1000 МПа боль-



шинство кристаллов каолинита разрушено, деформировано и имеет сколы. Некоторые мелкие кристаллы даже теряют гексагональную сингонию. Давление до 2000 МПа расщепляет толстые кристаллы по базальным плоскостям и вызывает их вращение.

Таким образом, при обработке глин давлением в исследуемых образцах наблюдаются процессы дробления и агрегации, которые формируют структуру (дефектность) частиц и как следствие их (частиц) энергетический потенциал.

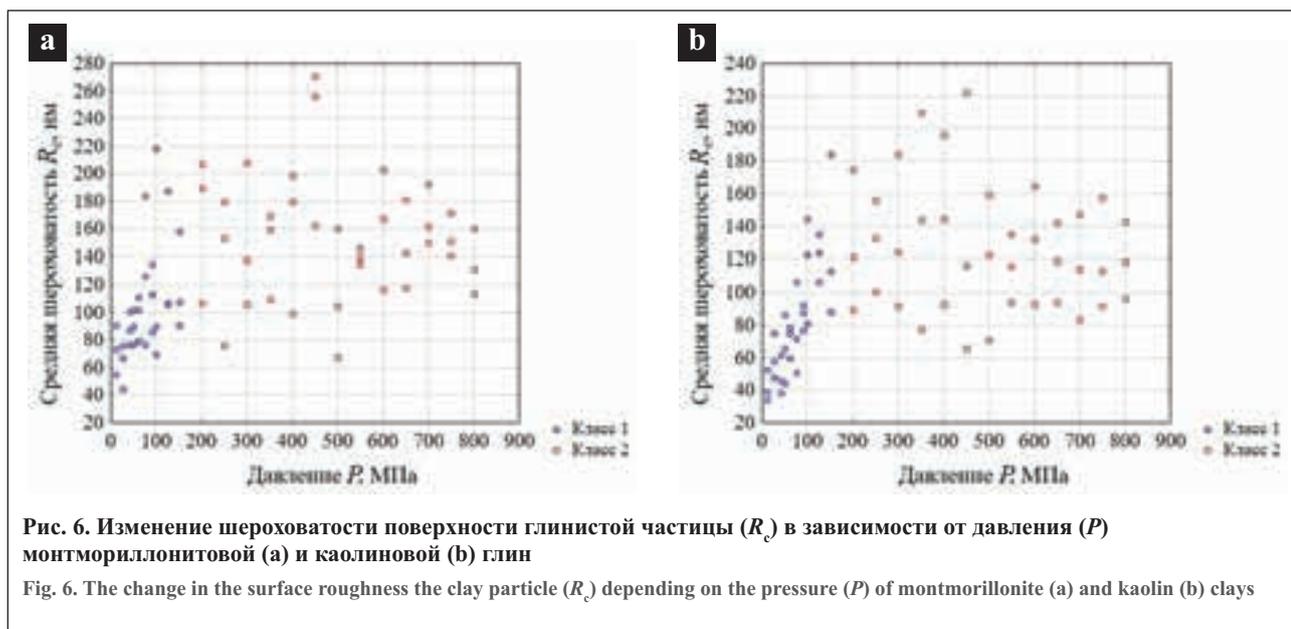


Рис. 6. Изменение шероховатости поверхности глинистой частицы (R_c) в зависимости от давления (P) монтмориллонитовой (а) и каолиновой (б) глин

Fig. 6. The change in the surface roughness the clay particle (R_c) depending on the pressure (P) of montmorillonite (a) and kaolin (b) clays

Исходя из вышеизложенного, изменение энергетического потенциала на поверхности частицы связано не только с изменениями структуры каолинита и монтмориллонита, но и с морфологией поверхности частицы, сформированной при сжатии и сдвиге [12]. По данным B.N.J. Persson и E. Tosatti [31], Zh. Peng и S.H. Chen [30], J. Fritzsche с соавторами [21], большое влияние на силу адгезии оказывает морфология (шероховатость) поверхности глинистой частицы. Это влияние было изучено в рамках настоящего исследования.

Влияние шероховатости поверхности глинистой частицы на силу адгезии

Реализация поставленной задачи проведена в два этапа: на первом изучено влияние давления на формирование шероховатости поверхности частицы, а на втором — влияние шероховатости на силу адгезии. При этом шероховатость интерпретируется авторами как показатель дефектности поверхности частицы, то есть как энергетический показатель.

Влияние давления на формирование шероховатости поверхности частиц

Влияние давления на шероховатость исследуемых образцов глин представлено на рис. 6.

Установлено, что шероховатость поверхности глинистых частиц (R_c) возрастает с увеличением давления до $P = 125$ МПа (класс 1). Дальнейшее повышение нагрузки до $P = 800$ МПа (класс 2) сложным образом влияет на изменение R_c .

Для оценки этого влияния использован корреляционный анализ, результаты которого показали, что для каолинита и монтмориллонита в классе 1 давление оказывает значительное воздействие на формирование морфологии поверхности глинистой частицы. Об этом также свидетельствуют статистические связи между P и R_c (табл. 3). В классе 2 такой закономерности выявить не удалось, $r_p = -0,17 < r_t = 0,44$. Вероятно, при данных условиях накладываются другие факторы, которые и определяют морфологию поверхности частиц.

Сопоставляя данные по шероховатости с результатами электронной микроскопии, можно предположить, что в

глинах при давлении от 0 до 125 МПа ключевым процессом, формирующим морфологию поверхности частиц, является процесс дробления агрегатов. Рост давления (0–125 МПа) сопровождается интенсивным дроблением, поэтому и шероховатость в этом диапазоне давлений изменяется закономерно, от «плоской» до «ступенчатой».

При $P > 125$ МПа на формирование шероховатости в монтмориллонитовой глине несколько большее влияние оказывают процессы агрегации, чем дробления, а в каолиновой глине — наоборот (см. подраздел «Влияние давления на изменение сил адгезии»). Однако может быть и так, что интенсивность процессов дробления и агрегации изменяется переменным, в пользу этого свидетельствует большая дисперсия шероховатости. В таком случае поверхность частицы имеет «ступенчатую» морфологию.

Шероховатость можно трактовать как показатель плотности заряда на поверхности частиц, что не противоречит данным [12]. Тогда в диапазоне давлений $P = 0 \div 125$ МПа энергетический заряд на поверхности частицы будет изменяться значительно больше, чем при давлениях $P > 125$ МПа.

Влияние шероховатости на силу адгезии

Для исследования взаимосвязей между шероховатостью поверхности глинистых частиц и силой адгезии применен корреляционный анализ (см. табл. 3). Поля корреляции приведены на рис. 7.

Наблюдается следующая картина: шероховатость оказывает влияние на силу адгезии при давлениях до 125 МПа, о чем свидетельствуют статистические связи между F_n и R_c (см. табл. 3). При давлениях больше 125 МПа шероховатость не оказывает существенного влияния на изменения сил адгезии в исследуемых глинах.

Такие преобразования могут быть вызваны тем, что при давлениях до 125 МПа наблюдается увеличение энергии на поверхности частицы, связанное с интенсивно протекающими процессами дробления агрегатов. Увеличение энергии на поверхности частицы влечет за собой увеличение сил адгезии. При больших давлениях ($P > 125$ МПа) энергетический потенциал на поверхности частиц изменяется незначительно, так как интенсивность процессов дробления и агрегации существенно не ме-

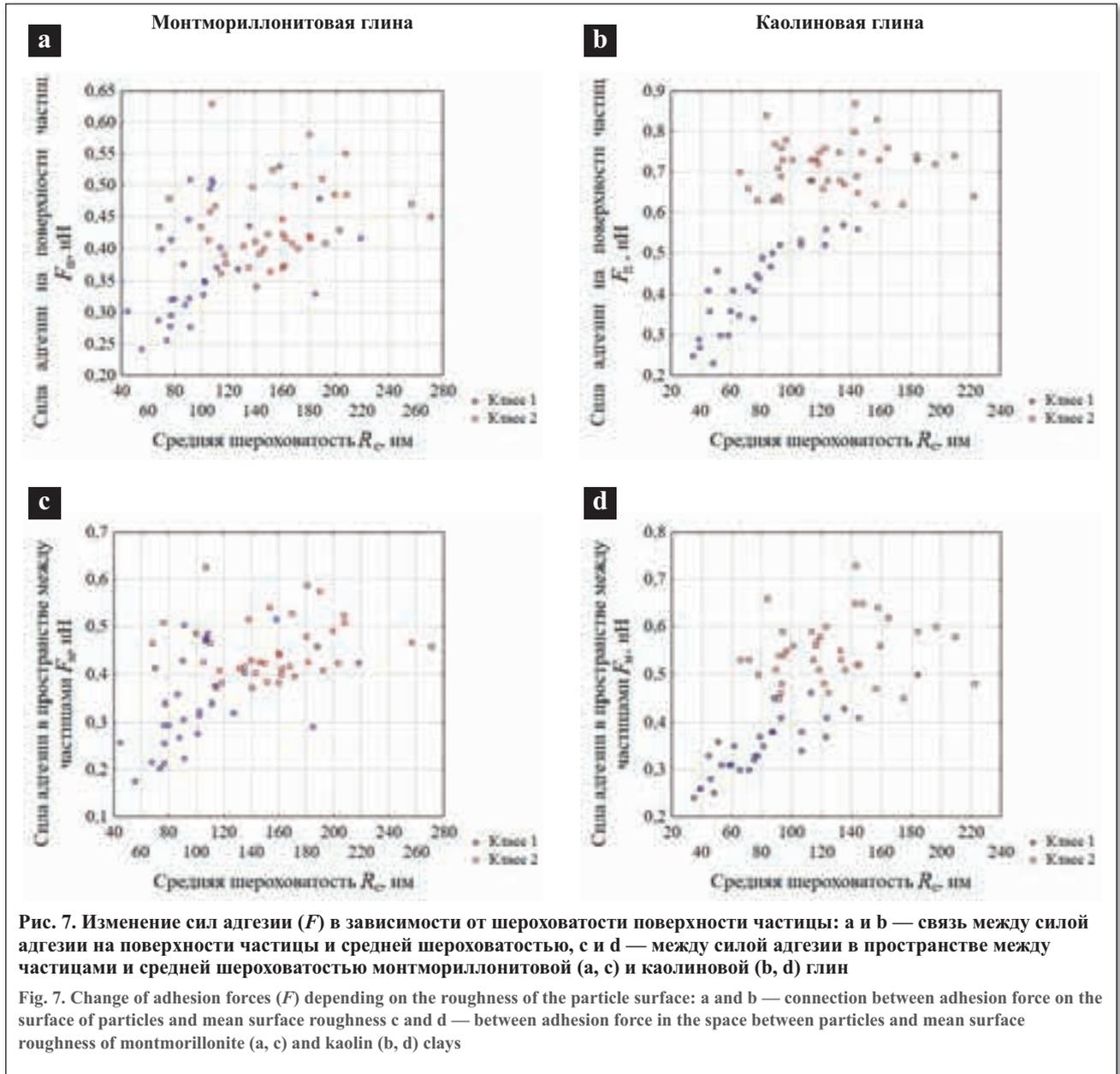


Рис. 7. Изменение сил адгезии (F) в зависимости от шероховатости поверхности частицы: а и б — связь между силой адгезии на поверхности частицы и средней шероховатостью, с и д — между силой адгезии в пространстве между частицами и средней шероховатостью монтмориллонитовой (а, с) и каолиновой (б, д) глин

Fig. 7. Change of adhesion forces (F) depending on the roughness of the particle surface: а and б — connection between adhesion force on the surface of particles and mean surface roughness с and д — between adhesion force in the space between particles and mean surface roughness of montmorillonite (а, с) and kaolin (б, д) clays

няется. Поэтому он (энергетический потенциал) остается постоянным и не оказывает значительного влияния на изменение силы адгезии.

Данный вывод противоречит результатам, полученным А. Çolak с коллегами [19], F.L. Leite с соавторами [29]. Ими показано, что с увеличением шероховатости сила адгезии уменьшается. Такое несогласование можно объяснить следующим образом. После техногенной обработки (сжатием и сдвигом) глин были получены образцы, которые, находясь на воздухе, адсорбировали воду [11]. За счет адсорбции вокруг глинистой частицы образовалась пленка воды, которая оказывает большое влияние на изменение (в нашем случае, увеличение) силы адгезии с поверхности частиц [17, 18, 24]. Поэтому, вероятно, влияние пленки воды на величину адгезии выше, чем влияние шероховатости. Для подтверждения данного предположения рассмотрено влияние пленки воды на изменение сил адгезии.

Влияние толщины пленки связанной воды на силу адгезии

На рис. 8 приведены поля корреляции между толщиной пленки связанной воды и силами адгезии, из которых

видно, что с увеличением толщины пленки сила адгезии возрастает.

Для оценки влияния толщины пленки воды на силу адгезии рассчитаны коэффициенты корреляции (см. табл. 3). Результаты расчетов показали, что на силу адгезии (F_n и F_m) толщина пленки связанной воды (H_{06}) оказывает воздействие. При этом в диапазоне давлений $P = 0 \div 125$ МПа влияние пленки более существенно, чем при давлениях $P > 125$ МПа. Подтверждением этого являются значимые коэффициенты корреляции (см. табл. 3). Так, для каолинита в классе 1 между F_n и $H_{06} r_p = 0,94 > r_T = 0,27$, а между F_m и $H_{06} r_p = 0,86 > r_T = 0,27$, следовательно, наблюдаются статистические связи.

В классе 2 взаимосвязи между F и H_{06} также статистически значимы, хоть и ниже, чем в классе 1. При этом в каолиновой глине с увеличением толщины пленки адсорбированной воды сила адсорбции возрастает ($r_p = 0,57 > r_T = 0,27$), а в монтмориллонитовой глине, наоборот, уменьшается ($r_p = -0,28 > r_T = 0,27$).

Таким образом, статистически подтверждено влияние пленки адсорбированной воды на изменение силы адгезии.

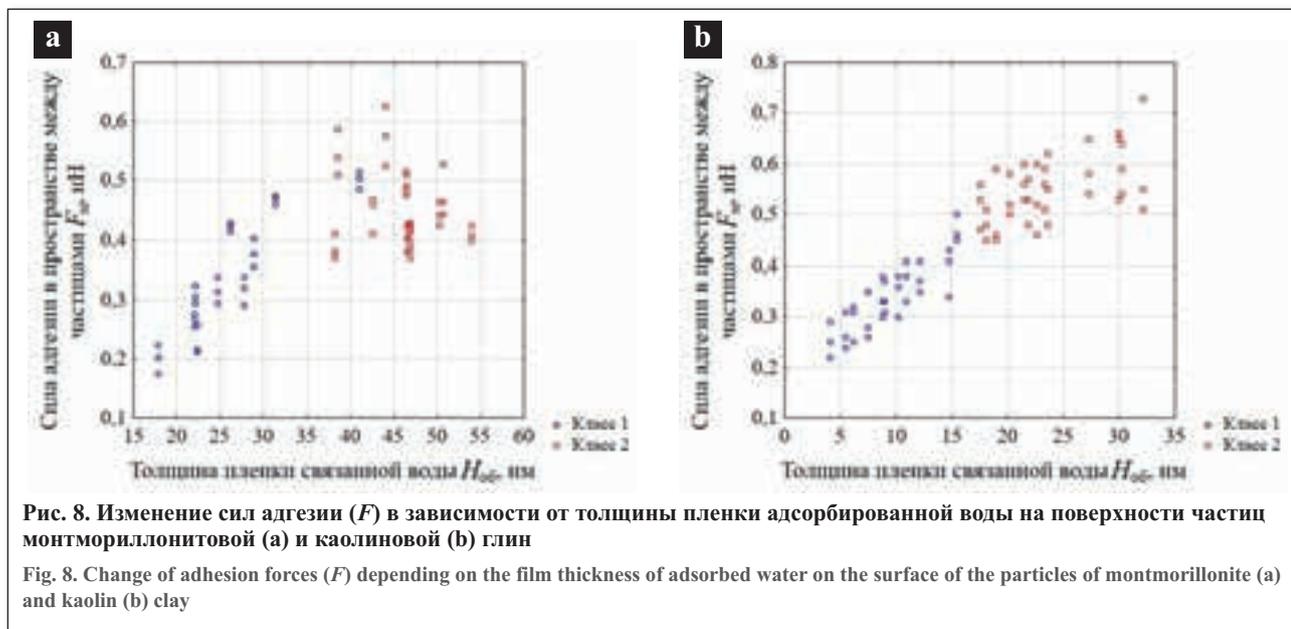


Рис. 8. Изменение сил адгезии (F) в зависимости от толщины пленки адсорбированной воды на поверхности частиц монтмориллонитовой (а) и каолиновой (б) глин

Fig. 8. Change of adhesion forces (F) depending on the film thickness of adsorbed water on the surface of the particles of montmorillonite (a) and kaolin (b) clay

Следует отметить, что изменение толщины пленки воды связано с изменением энергии на поверхности частицы, которая формируется за счет изменения как структуры глин [22], так и шероховатости (дефектности) поверхности частицы (см. подраздел «Влияние шероховатости поверхности глинистой частицы на силу адгезии»).

Влияние давления на формирование толщины пленки воды и сил адгезии существенно до 125 МПа и незначительно в диапазоне 125 МПа–800 МПа. Это можно объяснить следующим образом: в диапазоне давлений $P = 0$ МПа ÷ 125 МПа энергетический потенциал на поверхности частиц образуется за счет дефектов на поверхности (шероховатости) частицы и внутренней энергии (M_k) кристаллита, а при давлениях $P > 125$ МПа энергетический потенциал формируется только за счет M_k .

Заключение

Результаты экспериментальных исследований показали, что при механической обработке каолиновой и монтмориллонитовой глин стрессовым давлением и сдвигом сила адгезии изменяется разнонаправленно. В каолиновой глине при увеличении давления сила адгезии возрастает, в монтмориллонитовой при увеличении давления до 150 МПа возрастает, а при дальнейшем увеличении до 800 МПа снижается.

Установлено, что с увеличением давления толщина бездефектного кристаллита изменяется. Изменения структуры глин обусловлены процессами дробления, агрегации и деформации частиц.

При давлениях до 125 МПа наблюдается увеличение шероховатости на поверхности частиц, вызванное интенсивно протекающими процессами дробления. При больших давлениях $P > 125$ МПа шероховатость изменяется незначительно за счет синергетического эффекта дробления и агрегации.

Установлена прямая связь между толщиной пленки связанной воды и давлением. Влияние толщины пленки на силы адгезии в каолиновой и монтмориллонитовой глинах различно при давлениях больше 125–150 МПа. В каолине с увеличением толщины пленки силы адгезии увеличиваются, а в монтмориллоните — уменьшаются. При давлениях менее 125–150 МПа рост пленки способствует увеличению силы адгезии в обеих глинах.

Таким образом, при обработке глин стрессовым давлением и сдвигом в них протекают процессы дробления, агрегации и деформации частиц. Эти процессы изменяют дефектность (энергетику) кристаллической решетки и поверхности частицы. Энергетическая составляющая реализуется в виде изменений сорбционных (толщины пленки адсорбционной воды) и адгезионных свойств глин. При этом в каолиновой и монтмориллонитовой глинах формирование энергетического потенциала на поверхности частиц различно при давлениях больше 125–150 МПа. В каолиновой глине основным фактором, определяющим энергетику на поверхности частиц, является процесс дробления, а в монтмориллонитовой — агрегация. Поэтому в диапазоне давлений $P = 125$ ÷ 800 МПа в каолине сила адгезии несколько возрастает, а в монтмориллоните, наоборот снижается. ☺

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. Изд-во УРО РАН, Екатеринбург.
3. Гойло Э.А., Котов Н.В., Франк-Каменецкий В.А., 1966. Экспериментальное исследование влияния давления и температуры на кристаллические структуры каолинита, иллита и монтмориллонита. В сб. Физические методы исследования осадочных пород. Наука, Москва, с. 123–129.
4. Григорьев М.В., Молчунова Л.М., Буякова С.П., Кульков С.Н., 2013. Влияние механической обработки на структуру и свойства порошка нестехиометрического карбида титана. Известия высших учебных заведений. Физика, Том 56, № 7/2, с. 206–210.

5. Карасал Б.К., Сапелкина Т.В., 2012. Повышение адсорбционных свойств глинистых пород Тувы в зависимости от методов активации. *Актуальные проблемы современной науки*, № 5, с. 158–162.
6. Ничипоренко С.П., Круглицкий Н.Н., Панасевич А.А., Хилько В.В., 1974. Физико-химическая механика дисперсных минералов, под ред. Н.Н. Круглицкого. *Наукова думка*, Киев.
7. Осипов В.И., 2011. Нанопленки адсорбированной воды в глинах, механизм образования и свойства. *Геоэкология*, № 4, с. 291–305.
8. Осипов В.И., Соколов В.Н., 2013. Глины и их свойства. Состав, строение и формирование свойств. *ГЕОС*, Москва.
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 Казанского технологического университета*, 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.
12. Середин В.В., Федоров М.В., Лунегов И.В., Медведева Н.А., 2018. Закономерности изменения сил адгезии на поверхности частиц каолиновой глины, подверженной сжатию. *Инженерная геология*, Том 13, № 3, с. 8–18, <https://doi.org/10.25296/1993-5056-2018-13-3-8-18>.
13. Франк-Каменецкий В.А., Котов Н.В., Гойло Э.А., 1970. Изменение структуры глинистых минералов в различных термодинамических условиях. В сб. *Рентгенография минерального сырья*. Недра, Москва, № 7, с. 166–174.
14. Франк-Каменецкий В.А. (ред.), 1983. *Рентгенография основных типов породообразующих минералов (слоистые и каркасные силикаты)*. Недра, Ленинград.
15. Шлыков В.Г., 2000. Использование структурных характеристик глинистых минералов для оценки физико-химических свойств дисперсных грунтов. *Геоэкология*, № 1, с. 43–52.
16. Шлыков В.Г., 2006. Рентгеновский анализ минерального состава дисперсных грунтов. *ГЕОС*, Москва.
17. Ata A., Rabinovich Y.I., Singh R.K., 2002. Role of surface roughness in capillary adhesion. *Journal of Adhesion Science and Technology*, Vol. 16, Issue 4, pp. 337–346, <https://doi.org/10.1163/156856102760067145>.
18. Biggs S., Cain R.G., Dagastine R.R., Page N.W., 2002. Direct measurements of the adhesion between a glass particle and a glass surface in a humid atmosphere. *Journal of Adhesion Science and Technology*, Vol. 16, Issue 7, pp. 869–885, <https://doi.org/10.1163/156856102760136445>.
19. Çolak A., Wormeester H., Zandvliet H.J.W., Poelsema B., 2012. Surface adhesion and its dependence on surface roughness and humidity measured with a flat tip. *Applied Surface Science*, Vol. 258, Issue 18, pp. 6938–6942, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.03.138>.
20. Ehrenberg S.N., Aagaard P., Wilson M.J., Fraser A.R., Duthie D.M.L., 1993. Depth-dependent transformation of kaolinite to dickite in sandstones of the Norwegian continental shelf. *Clay Minerals*, Vol. 28, Issue 3, pp. 325–352, <https://doi.org/10.1180/claymin.1993.028.3.01>.
21. Fritzsche J., Peuker U.A., 2015. Wetting and adhesive forces on rough surfaces — an experimental and theoretical study. *Procedia Engineering*, Vol. 102, pp. 45–53.
22. Galan E., Aparicio P., La Iglesia Á., 2006. The effect of pressure on order/disorder in kaolinite under wet and dry conditions. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 54, No. 2, pp. 230–239, <https://doi.org/10.1346/CCMN.2006.0540208>.
23. Guo Y., Yu X., 2017. Characterizing the surface charge of clay minerals with Atomic Force Microscope (AFM). *AIMS Materials Science*, Vol. 4, No. 3, pp. 582–593, <https://doi.org/10.3934/matserci.2017.3.582>.
24. Jones R., Pollock H.M., Cleaver J.A.S., Hodges C.S., 2002. Adhesion forces between glass and silicon surfaces in air studied by AFM: effects of relative humidity, particle size, roughness, and surface treatment. *Langmuir*, Vol. 18, No. 21, pp. 8045–8055, <https://doi.org/10.1021/la0259196>.
25. Klaassen A., Liu F., Van den Ende D., Mugele F., Siretanu I., 2017. Impact of surface defects on the surface charge of gibbsite nanoparticles. *Nanoscale*, Vol. 9, No. 14, pp. 4721–4729, <https://doi.org/10.1039/C6NR09491K>.
26. Kossovskaya A.G., Shutov V.D., 1965. Facies of regional epi- and metagenesis. *International Geology Review*, Vol. 7, No. 7, pp. 1157–1167, <https://doi.org/10.1080/00206816509474768>.
27. Kumar N., Zhao C., Klaassen A., Van den Ende D., 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, <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.12.003>.
28. La Iglesia A., 1993. Pressure induced disorder in kaolinite. *Clay Minerals*, Vol. 28, Issue 2, pp. 311–319, <https://doi.org/10.1180/claymin.1993.028.2.11>.
29. Leite F.L., Ziemath E.C., Oliveira Jr. O.N., Herrmann P.S.P., 2005. Adhesion forces for mica and silicon oxide surfaces studied by atomic force spectroscopy (AFS). *Microscopy and Microanalysis*, Vol. 11, Issue S03, pp. 130–133, <https://doi.org/10.1017/S1431927605051068>.
30. Peng Zh., Chen S.H., 2011. Effects of surface roughness and film thickness on the adhesion of a bioinspired nanofilm. *Physical Review E*, Vol. 83, Issue 5, pp. 051915, <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.83.051915>.
31. Persson B.N.J., Tosatti E., 2001. The effect of surface roughness on the adhesion of elastic solids. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 115, No. 12, pp. 5597–5610, <https://doi.org/10.1063/1.1398300>.

32. Range K.J., Range A., Weiss A., 1969. Fire-clay type kaolinite or fire-clay mineral? Experimental classification of kaolinite-halloysite minerals. Proceedings of International Clay Conference, Tokyo, Japan, 1969, Vol. 1, pp. 3–13.
33. Ruiz Cruz M.D., Andreo B., 1996. Genesis and transformation of dickite in Permo-Triassic sediments (Betic Cordilleras, Spain). Clay Minerals, Vol. 31, Issue 2, pp. 133–152, <https://doi.org/10.1180/claymin.1996.031.2.01>.
34. Seredin V.V., Khrulev A.S., 2016. Variations of temperature in specimens of rocks and geomaterials under failure. Journal of Mining Science, Vol. 52, No. 4, pp. 683–688, <https://doi.org/10.1134/S1062739116041081>
35. Seredin V.V., Rastegaev A.V., Galkin V.I., Isaeva G.A., Parshina T.Yu., 2018. Changes of energy potential on clay particle surfaces at high pressures. Applied Clay Science, Vol. 155, pp. 8–14, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.12.042>.
36. Seredin V.V., Rastegayev A.V., Panova E.G., Medvedeva N.A., 2017. Changes in physical-chemical properties of clay under compression. International Journal of Engineering and Applied Sciences, Vol. 4, Issue 3, pp. 22–29.
37. Tombacz E., Szekeres M., 2006. Surface charge heterogeneity of kaolinite in aqueous suspension in comparison with montmorillonite. Applied Clay Science, Vol. 34, Issue 1–4, pp. 105–124, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.05.009>.
38. Zhou Z., Gunter W.D., 1992. The nature of the surface charge of kaolinite. Clays and Clay Minerals, Vol. 40, Issue 3, pp. 365–368, <https://doi.org/10.1346/CCMN.1992.0400320>.
39. 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, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.01.033>.

REFERENCES

1. Boldyrev V.V., 2006. Mechanochemistry and mechanical activation of solids. Uspekhi Khimii, Vol. 75, No. 3, pp. 203–216. (in Russian)
2. Galkin V.I., Rastegaev A.V., Galkin S.V., 2001. Probabilistic-statistical estimation of the neftehaznosnost local structures. Publishing house of the Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg. (in Russian)
3. Goylo E.A., Kotov N.V., Frank-Kamenetsky V.A., 1966. An experimental study of the effect of pressure and temperature on the crystal structures of kaolinite, illite, and montmorillonite. In collection of papers Physical methods for the study of sedimentary rocks. Science, Moscow, pp. 123–129. (in Russian)
4. Grigoriev M.V., Molchunova L.M., Buyakova S.P., Kulkov S.N., 2013. The effect of mechanical treatment on the structure and properties of powder of non-stoichiometric titanium carbide. Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij. Physics, Vol. 56, No. 7/2, pp. 206–210. (in Russian)
5. Karasal B.K., Sapelkina T.V., 2012. Improving the adsorption properties of clay rocks of Tuva, depending on activation methods. Actual issues of modern science, No. 5, pp. 158–162. (in Russian)
6. Nichiporenko S.P., Kruglitsky N.N., Panasevich A.A., Khilko V.V., 1974. Physico-chemical mechanics of dispersed minerals, in N.N. Kruglitsky (ed.). Naukova Dumka, Kiev. (in Russian)
7. Osipov V.I., 2011. Nanofilms of adsorbed water in clays, the mechanism of their formation and properties. Geoekologiya, No. 4, pp. 291–305. (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. Pushkareva G.I., 2000. The effect of thermal processing of brucite on its sorption properties. Physical and Technical Problems of Mining, No. 6, pp. 90–93. (in Russian)
10. Saponova J.A., Lesovik V.S., Gomez M.Zh., Shaykhieva K.I., 2015. Sorption properties of UV-activated clays of the Angolan deposits. Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta, Vol. 18, No. 1, pp. 91–93. (in Russian)
11. Seredin V.V., Rastegaev A.V., Medvedeva N.A., Parshina T.Yu., 2017. Effect of pressure on the active surface area of clayey soil particles. Inzhenernaya geologiya, No. 3, pp. 18–27. (in Russian)
12. Seredin V.V., Fedorov M.V., Lunegov I.V., Medvedeva N.A., 2018. Regularities in the change of adhesion forces on the surface of particles of kaolin clay, which is subject to compression. Inzhenernaya geologiya, Vol. XIII, No. 3, pp. 8–18, <https://doi.org/10.25296/1993-5056-2018-13-3-8-18>. (in Russian)
13. Frank-Kamenetsky V.A., Kotov N.V., Goylo E.A., 1970. Changes in the structure of clay minerals under various thermodynamic conditions. In collection of papers X-ray of mineral raw materials. Nedra, Moscow, No. 7, pp. 166–174. (in Russian)
14. Frank Kamenetsky V.A. (ed.), 1983. Radiography of the main types of rock-forming minerals (layered and frame silicates). Nedra, Leningrad. (in Russian)
15. Shlykov V.G., 2000. The use of the structural characteristics of clay minerals to assess the physico-chemical properties of dispersed soils. Geoekologiya, No. 1, pp. 43–52. (in Russian)
16. Shlykov V.G., 2006. X-ray analysis of the mineral composition of dispersed soils. GEOS, Moscow. (in Russian)
17. Ata A., Rabinovich Y.I., Singh R.K., 2002. Role of surface roughness in capillary adhesion. Journal of Adhesion Science and Technology, Vol. 16, Issue 4, pp. 337–346, <https://doi.org/10.1163/156856102760067145>.

18. Biggs S., Cain R.G., Dagastine R.R., Page N.W., 2002. Direct measurements of the adhesion between a glass particle and a glass surface in a humid atmosphere. *Journal of Adhesion Science and Technology*, Vol. 16, Issue 7, pp. 869–885, <https://doi.org/10.1163/156856102760136445>.
19. Çolak A., Wormeester H., Zandvliet H.J.W., Poelsema B., 2012. Surface adhesion and its dependence on surface roughness and humidity measured with a flat tip. *Applied Surface Science*, Vol. 258, Issue 18, pp. 6938–6942, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.03.138>.
20. Ehrenberg S.N., Aagaard P., Wilson M.J., Fraser A.R., Duthie D.M.L., 1993. Depth-dependent transformation of kaolinite to dickite in sandstones of the Norwegian continental shelf. *Clay Minerals*, Vol. 28, Issue 3, pp. 325–352, <https://doi.org/10.1180/claymin.1993.028.3.01>.
21. Fritzsche J., Peuker U.A., 2015. Wetting and adhesive forces on rough surfaces — an experimental and theoretical study. *Procedia Engineering*, Vol. 102, pp. 45–53.
22. Galan E., Aparicio P., La Iglesia Á., 2006. The effect of pressure on order/disorder in kaolinite under wet and dry conditions. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 54, No. 2, pp. 230–239, <https://doi.org/10.1346/CCMN.2006.0540208>.
23. Guo Y., Yu X., 2017. Characterizing the surface charge of clay minerals with Atomic Force Microscope (AFM). *AIMS Materials Science*, Vol. 4, No. 3, pp. 582–593, <https://doi.org/10.3934/matserci.2017.3.582>.
24. Jones R., Pollock H.M., Cleaver J.A.S., Hodges C.S., 2002. Adhesion forces between glass and silicon surfaces in air studied by AFM: effects of relative humidity, particle size, roughness, and surface treatment. *Langmuir*, Vol. 18, No. 21, pp. 8045–8055, <https://doi.org/10.1021/la0259196>.
25. Klaassen A., Liu F., Van den Ende D., Mugele F., Siretanu I., 2017. Impact of surface defects on the surface charge of gibbsite nanoparticles. *Nanoscale*, Vol. 9, No. 14, pp. 4721–4729, <https://doi.org/10.1039/C6NR09491K>.
26. Kossovskaya A.G., Shutov V.D., 1965. Facies of regional epi- and metagenesis. *International Geology Review*, Vol. 7, No. 7, pp. 1157–1167, <https://doi.org/10.1080/00206816509474768>.
27. Kumar N., Zhao C., Klaassen A., Van den Ende D., 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, <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.12.003>.
28. La Iglesia A., 1993. Pressure induced disorder in kaolinite. *Clay Minerals*, Vol. 28, Issue 2, pp. 311–319, <https://doi.org/10.1180/claymin.1993.028.2.11>.
29. Leite F.L., Ziemath E.C., Oliveira Jr. O.N., Herrmann P.S.P., 2005. Adhesion forces for mica and silicon oxide surfaces studied by atomic force spectroscopy (AFS). *Microscopy and Microanalysis*, Vol. 11, Issue S03, pp. 130–133, <https://doi.org/10.1017/S1431927605051068>.
30. Peng Zh., Chen S.H., 2011. Effects of surface roughness and film thickness on the adhesion of a bioinspired nanofilm. *Physical Review E*, Vol. 83, Issue 5, pp. 051915, <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.83.051915>.
31. Persson B.N.J., Tosatti E., 2001. The effect of surface roughness on the adhesion of elastic solids. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 115, No. 12, pp. 5597–5610, <https://doi.org/10.1063/1.1398300>.
32. Range K.J., Range A., Weiss A., 1969. Fire-clay type kaolinite or fire-clay mineral? Experimental classification of kaolinite-halloysite minerals. *Proceedings of International Clay Conference, Tokyo, Japan, 1969*, Vol. 1, pp. 3–13.
33. Ruiz Cruz M.D., Andreo B., 1996. Genesis and transformation of dickite in Permo-Triassic sediments (Betic Cordilleras, Spain). *Clay Minerals*, Vol. 31, Issue 2, pp. 133–152, <https://doi.org/10.1180/claymin.1996.031.2.01>.
34. Seredin V.V., Khrulev A.S., 2016. Variations of temperature in specimens of rocks and geomaterials under failure. *Journal of Mining Science*, Vol. 52, No. 4, pp. 683–688, <https://doi.org/10.1134/S1062739116041081>.
35. Seredin V.V., Rastegaev A.V., Galkin V.I., Isaeva G.A., Parshina T.Yu., 2018. Changes of energy potential on clay particle surfaces at high pressures. *Applied Clay Science*, Vol. 155, pp. 8–14, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.12.042>.
36. Seredin V.V., Rastegayev A.V., Panova E.G., Medvedeva N.A., 2017. Changes in physical-chemical properties of clay under compression. *International Journal of Engineering and Applied Sciences*, Vol. 4, Issue 3, pp. 22–29.
37. Tombacz E., Szekeres M., 2006. Surface charge heterogeneity of kaolinite in aqueous suspension in comparison with montmorillonite. *Applied Clay Science*, Vol. 34, Issue 1–4, pp. 105–124, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.05.009>.
38. Zhou Z., Gunter W.D., 1992. The nature of the surface charge of kaolinite. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 40, Issue 3, pp. 365–368, <https://doi.org/10.1346/CCMN.1992.0400320>.
39. 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, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.01.033>.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

СЕРЕДИН ВАЛЕРИЙ ВИКТОРОВИЧ

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

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

VALERY V. SEREDIN

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

ЛУНЕГОВ ИГОРЬ ВЛАДИМИРОВИЧ

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

ФЕДОРОВ МАКСИМ ВЯЧЕСЛАВОВИЧ

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

МЕДВЕДЕВА НАТАЛЬЯ АЛЕКСАНДРОВНА

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

IGOR V. LUNEGOV

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

MAXIM V. FEDOROV

Master student of the Department of Engineering Geology and Conservation, Geological Faculty, Perm State National Research University, Perm, Russia

NATALIA A. MEDVEDEVA

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



<https://vsekamni.net/2017/05/kamen-kaolinit>