

УДК 552.525

## Формирование энергетических свойств поверхности глинистых частиц, модифицированных высоким давлением

М.В. Федоров, В.В. Середин, И.В. Лунегов

Пермский государственный национальный исследовательский университет

614990, Пермь, ул. Букирева, 15. E-mail: fedorovmaxim5035@gmail.com

(Статья поступила в редакцию 15 февраля 2021 г.)

Рассматриваются вопросы изменения энергетической активности поверхности глинистых частиц, модифицированных давлением величиной до 800 МПа. Энергетические свойства поверхности оценивались путем измерения силы адгезии между поверхностью глинистых образцов и кремниевым кантилевером атомно-силового микроскопа. Доказано, что при модифицировании глинистых грунтов стрессовым давлением, сила адгезии изменяется разнонаправлено в глинах с различным минеральным составом. Так, в каолиновой глине при увеличении давления от 25 до 800 МПа, сила адгезии возрастает соответственно от 0,25 до 0,78 нН. В глинах монтмориллонитового состава рост давления до 150 МПа приводит к усилению адгезионного взаимодействия, а дальнейшее увеличение нагрузки до 800 МПа – к его снижению.

Ключевые слова: *глина, сила адгезии, шероховатость, связанная вода, атомно-силовая микроскопия.*

DOI: 10.17072/psu.geol.20.1.33

### Введение

Адгезией называется сцепление поверхностей разнородных твердых и/или жидких тел, обусловленное межмолекулярными взаимодействиями, а сила, необходимая для разрыва этого взаимодействия, называется силой адгезии. Проведенный анализ литературных источников определил, что на изменение силы адгезии глинистых грунтов влияет плотность заряда и шероховатость поверхности глинистых частиц, толщина и свойства водной пленки на поверхности частиц и вида техногенного воздействия на грунт.

На плотность поверхностного заряда наибольшее влияние оказывают изоморфные замещения (Шлыков В.Г., 2000; Kumar N. и др., 2016; Zhu X., 2016; Zhou Z., 1992). Используя атомно-силовой микроскоп (АСМ), Yuan Guo and Xiong (Bill) Yu (2017) установили, что с увеличением плотности заряда глинистых минералов сила адгезии увеличивается.

По данным Peng и др. (2015), Fritzsche (2015) на величину адгезионного взаимодействия оказывает большое влияние морфология (шероховатость) поверхности глинистой

частицы: снижение шероховатости увеличивает силу адгезии. В работе Çolak и др. (2012) показано, 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 и др. (2005), исследуя субстраты слюды и оксида кремния, установили, что среднее значение силы адгезии между кремниевым наконечником и гладкой поверхностью слюды составляет  $26.6 \pm 0.4$  нН, а грубой поверхностью оксида кремния –  $19.0 \pm 1.7$  нН. Предполагается, что дисперсия выше для более грубой подложки.

Исследования, приведенные в работах Ata и др., (2002); Jones и др. (2002), 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 % (Çolak A. и др., 2012). При загрязнении поверхности оксида кремния углеводородами адгезионное взаимодействие снижалось по сравнению с очищенной поверхностью (Leite и др., 2005). Механизм формирования пленок воды и их свойства на

поверхности частиц приведены в работе Осипова В.И. (2011).

Для формирования технологических свойств глин разработаны различные способы обработки (активации) глин. Так, по данным Кара-Сал и Сапелкиной (2012), при нагревании глин до температур 400-600°C их сорбционная активность увеличивается за счет высвобождения высокоэнергетических центров на поверхности минерала. При ультрафиолетовой активации глин (Сапронова Ж.А. и др., 2015) за счет ослабления связи в кристаллической решетке минералов, ионы металлов выходят из октаэдрических позиций. Это способствует увеличению сорбционной активности глин в 1.3 раза.

Изучению вопроса, касающегося изменения физико-химических свойств глин, обработанных давлением, посвящено ограниченное число работ. Наиболее детально этими вопросами занимались советские ученые Косовская, Шутов, Гойло, Франк-Каменецкий, Болдырев и др. Исследуя каолинит при давлениях 1500-2300 МПа, Гойло (1997) установил, что стрессовое давление является основной причиной возникновения разупорядоченности в структуре каолинита. При воздействии давления он трансформируется, например, в диккит, калиево-полевые шпаты и др. К подобным выводам также пришли Франк-Каменецкий и Шутов.

La Iglesia (1993) в своей работе 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. При этом, 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 каолина.

Исследования Galan и др. (2006) показали, что при обработке каолинита давлениями до 1320 МПа, в нем формируются структурные изменения-дефекты. Влияние на формирование дефектов изостатического давления в 1.4 раза выше, чем сухого одноосного давления. При давлениях 400 МПа среднее значение слоев (кристаллитов) увеличилось с 25 до 36.

Из приведенного литературного обзора видно, что вопросы влияния давления на изменение адгезионных свойств глин изучены недостаточно полно. Поэтому **целью** работы является изучение закономерностей изменения сил адгезии глинистых грунтов, подверженных стрессовому давлению.

### Методика исследований

Объектом исследования являлись Лобановская аргиллитоподобная монтмориллоновая, Челябинская каолиновая и Курганская бентонитовая глины.

Минеральный состав глин, определенный рентгенофазовым анализом, приведен в табл. 1. Рентгеноструктурный анализ выполнялся с применением рентгеновского порошкового дифрактометра D2 Phaser (фирма «Bruker», ФРГ) с Ni-фильтром и медным излучением  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1,54060 \text{ \AA}$ ), и линейным детектором (LYNXEYE).

Таблица 1. Минеральный состав глин

| №<br>п/п | Минерал            | Содержание минерала (%) в грунтах                    |                                    |                                     |
|----------|--------------------|--|------------------------------------|-------------------------------------|
|          |                    | Лобановская<br>аргиллитоподобная<br>монтмориллоновая | Челябинская<br>каолиновая<br>глина | Курганская<br>бентонитовая<br>глина |
| 1        | Кварц              | 11.4   | 7.6                                | 8.1                                 |
| 2        | Монтмориллонит     | 75.0   | 15.6                               | 88.0                                |
| 3        | Каолинит           | 3.6  | 76.7                               | 0.9                                 |
| 4        | КПШ                | -  | 0.1                                | 0.3                                 |
| 5        | Альбит             | 6.7  | -                                  | -                                   |
| 6        | Кальцит            | 3.3  | -                                  | 0.6                                 |
| 7        | Плагиоклазы        | -  | -                                  | 1.2                                 |
| 8        | Иллит (гидрослюда) | -  | -                                  | 0.9                                 |
|          | Сумма              | 100  | 100                                | 100                                 |

По его результатам видно, что в каолиновой глине, помимо каолинита, наблюдается присутствие монтмориллонита (15.6%). В монтмориллонитовой и бентонитовой глине наблюдается преобладание монтмориллонита (75.0% и 88.0% соответственно).

Гранулометрические исследования показали, что в исходных образцах аргиллитоподобной монтмориллонитовой и бентонитовой глинах содержание глинистой фракции

меньше, чем в каолиновой глине, а песчаной фракции – наоборот, больше (табл. 2).

Валовый химический состав исследуемых глин определялся рентгенофлуоресцентным анализом на волнодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре последовательного типа действия S8 Tiger фирмы «BRUKER» (ФРГ). Результаты анализа приведены в табл. 3.

**Таблица 2.** Гранулометрический состав глин

| Глина              | Содержание фракций (Ф), мас.% |                |                |              |            |            |             |
|--------------------|-------------------------------|----------------|----------------|--------------|------------|------------|-------------|
|                    | <0.1мкм                       | 0.1-0.2<br>мкм | 0.2-0.5<br>мкм | 0.5-1<br>мкм | 1-2<br>мкм | 2-5<br>мкм | 5-50<br>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       |
| Бентонитовая       | 0.10                          | 0.11           | 1.08           | 5.55         | 13.19      | 27.98      | 51.99       |

**Таблица 3.** Валовый химический состав монтмориллонитовой и каолиновой глин

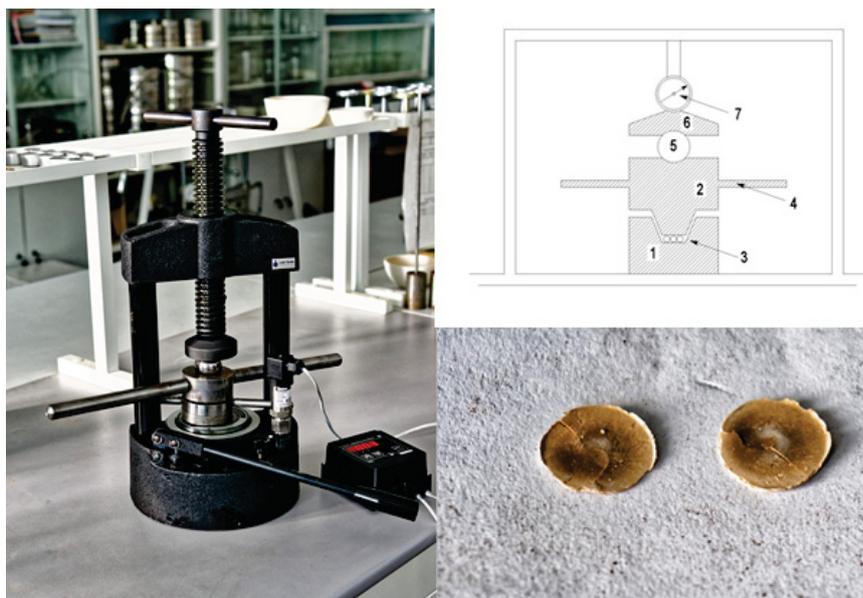
| Глина          | Оксиды, мас.%,   |                  |                                |                                |      |      |      |                   |                  |                               |       |
|----------------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------|-------------------|------------------|-------------------------------|-------|
|                | SiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO  | CaO  | MgO  | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | ППП   |
| Каолиновая     | 59.48            | 1.73             | 25.45                          | 2.42                           | 0.01 | 0.31 | 0.31 | 0.29              | 0.49             | 0.02                          | 9.49  |
| Монтмориллонит | 51.0             | 0.85             | 12.06                          | 9.37                           | 0.2  | 4.72 | 3.8  | 1.06              | 1.66             | 0.13                          | 15.15 |
| Бентонитовая   | 59.18            | 0.99             | 18.5                           | 7.45                           | 0.04 | 2.10 | 1.15 | 0.33              | 0.63             | 0.00                          | 9.64  |

**Подготовка образцов.** Подготовку образцов из глинистых грунтов для определения сил адгезии осуществляли следующим образом: природную, высушенную при комнатной температуре, глину помещали в ступку и растирали пестиком до порошка. Затем, порошок массой около 0,2 г помещался в рабочую зону (поз.3 рис.1) прибора. Рабочие поверхности прибора (поз.3 рис.1) выполнены из твердосплавного материала, площадь составляла  $S=0,78 \text{ см}^2$ . В качестве нагрузочного устройства использовался пресс марки ПЛГ-20. После чего прессом (поз. 6 рис. 1) подавались вертикальные давления на грунт – на первый образец подавалось давление 25 МПа, на второй – 50 МПа и т.д. Максимальное давление составляло  $P = 800 \text{ МПа}$ . Давление на порошок выдерживалось 1 минуте, после чего верхняя обойма (поз. 2 рис. 1) перемещалась относительно нижней обоймы (поз.1 рис.1) на  $90^\circ$  путем поворота ручек (поз.4 рис.1). Данный поворот – «сдвиг» – производился для более полного взаимодействия сжимающих обойм с порошком глины.

В итоге получались уплотненные образцы – «таблетки» глины, массой около 0.2 г и диаметром около 1см (рис. 1).

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

На первом этапе определялась шероховатость образцов. В качестве примера на рис. 2 представлено АСМ-изображение для образца бентонита, уплотнённого при  $P = 100 \text{ МПа}$ . 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. Установление микрорельефа поверхности образца проводили в поле зрения 10x10 мкм.



**Рис. 1.** Устройство для сжатия и сдвига проб глины (слева) со схемой прибора, и готовые образцы глины, подверженные сжатию и сдвигу: 1 – нижняя обойма; 2 – верхняя обойма; 3 – зона сдвига грунта, площадью  $0,78\text{см}^2$ ; 4 – ручки для поворота верхней обоймы (сдвига грунта); 5 – центrovочный шарик; 6 – верхняя плита нагрузочного устройства (пресса); 7 – устройство для фиксации передаваемой нагрузки на грунт

На основании результатов сканирования поверхности образцов была рассчитана их среднеарифметическая шероховатость по формуле (Миронов В.Л., 2004):

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

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 АСМ и поверхностью глинистых частиц ( $F_n$ ), а также между кантилевером и пространством между частицами ( $F_m$ ). Далее в статье, для удобства,  $F_n$  будет называться силой адгезии на поверхности частиц,  $F_m$  – 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 формуле (Миронов В.Л., 2004):

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

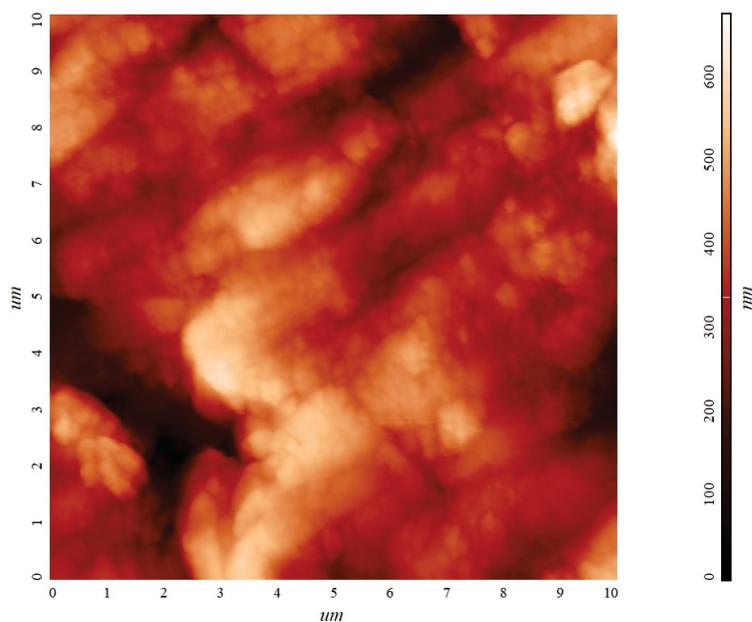
где:  $k$  – жесткость кантилевера, принимаемая в расчетах  $k = 0.01\text{Н/м}$ ;

$\Delta \text{Height}$  – максимальное отклонение кантилевера при отводе (Leite F.L., 2005).

Измерение сил адгезии производилось минимум в 3 точках, как на поверхности частицы, так и в пространстве между частицами. Всего исследовано по 23 образца каолиновой, монтмориллонитовой и бентонитовой глин, уплотненных под различными нагрузками.

*Расчет толщины пленки связанной воды на поверхности образцов.* Сканирование образцов на АСМ 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 данной пленки использовались данные как по потере массы образцов уплотненных глин при высушивании, так и данные по изменению площади активной поверхности исследуемых глин, подверженных сжатию со сдвигом (Середин В.В и др., 2017; Середин В.В и др., 2018). Согласно проведенным ранее исследованиям, пленка адсорбированной воды на поверхности монтмориллонита и каолина полностью удаляется при температуре 150–200 °С. Массу связанной воды определяли как разность масс исходного образца и после его высушивания. Отношение массы связанной воды к площади активной поверхности показывает



**Рис.2.** Морфология поверхности бентонитовой глины, уплотненной под давлением 150 МПа в 2D виде (размер области сканирования 10x10 мкм)

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 представлены в работе (Середин В.В. и др., 2018).

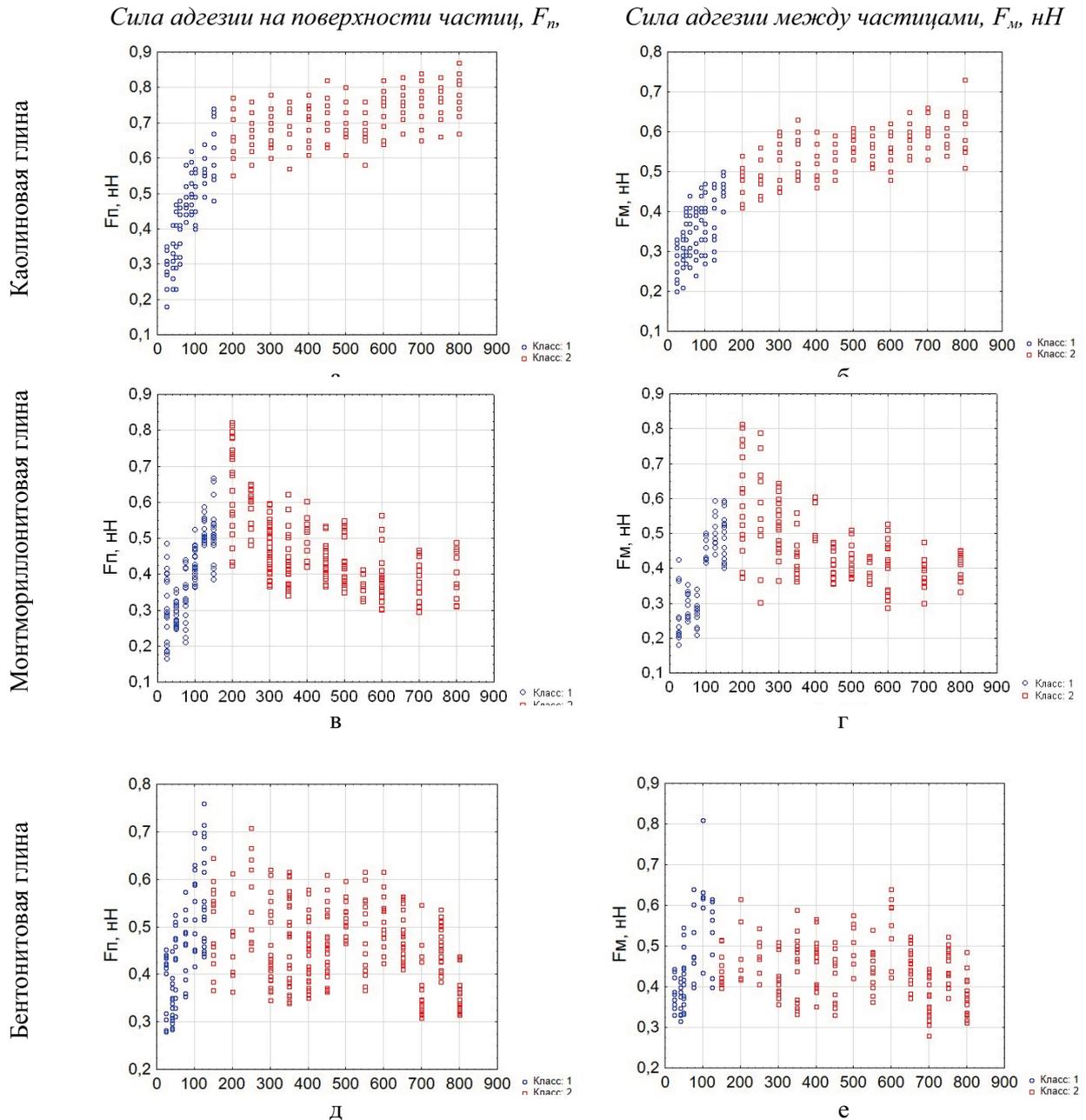
### Результаты исследований и их обсуждение

*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 –  $F_m$ ), подверженных сжатию со сдвигом, приведены на рис. 3.

Из рис. 3 видно, что для каолиновой глины во всем диапазоне давлений силы адгезии возрастают. Для монтмориллонитовой и бентонитовой глины выявлена иная закономерность: с увеличением давления до 150 МПа сила адгезии возрастает, а дальнейший рост давления до 800 МПа приводит к уменьшению сил адгезии. 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.

(Середин В.В. и др., 2019; Середин В.В. и др., 2018).

Для установления влияния давления ( $P$ ) на формирование сил адгезии ( $F$ ) использован корреляционный анализ. Суть анализа сводится к тому, что если давление оказывает влияние на образование сил адгезии, то между этими показателями ( $F$ - $P$ ) должны наблюдаться статистические связи. Оценку статистических связей производили посредством коэффициента корреляции; если расчетный коэффициент корреляции ( $r_p$ ) больше критического ( $r_T$ ), то статистическая связь между исследуемыми показателями существует. Методика расчета приведена в работе (Галкин и др., 2001). Результаты расчетов коэффициентов парной корреляции между давлением ( $P$ ) и силой адгезии ( $F_n$ ,  $F_m$ ) приведены в табл. 4. Из таблицы видно, что для всех 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 свидетельствуют более высокие значения коэффициентов корреляции.



**Рис. 3.** Изменение сил адгезии ( $F$ ) на поверхности частиц и в пространстве между ними от давления ( $P$ ) для каолиновой (а, б), монтмориллонитовой (в, г) и бентонитовой (д, е) глин

Так, для каолинита в классе 1 между  $P$  и  $F_{\text{п}}$  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 (1 класс), а свыше 150 МПа (2 класс) оказывает существенное влияние (рис. 3). Так, в 1 классе среднее значение сил адгезии составляет  $F_{\text{п}} = 0.43$  нН для каолинита,  $F_{\text{п}} = 0.37$  нН для монтмориллонита и  $F_{\text{п}} = 0.41$  нН для бентонита. Во 2 классе сила адгезии в каолиновой ( $F_{\text{п}} = 0.73$  нН) в 1.7 ра-

за выше, чем в монтмориллонитовой и бентонитовой ( $F_{\text{п}} = 0.44$  нН) глинах.

Таким образом, установлено, что увеличение давления в исследуемом диапазоне приводит к усилению адгезионного взаимодействия в каолиновой глине. В монтмориллонитовой и бентонитовой глинах при давлениях до 150 МПа наблюдается увеличение силы адгезии, а дальнейший рост давления до 800 МПа приводит к ее снижению. Выявленные изменения сил адгезии от давления вероятно связаны со структурными изменениями (дефектностью) частиц, с изменением

Таблица 4. Корреляционная матрица

| Показатели               | Класс 1 |                     |                     |                     |                      |       | Класс 2 |                     |                     |                     |                      |       |
|--------------------------|---------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------------|-------|---------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------------|-------|
|                          | Р, МПа  | F <sub>п</sub> , нН | F <sub>м</sub> , нН | R <sub>с</sub> , нМ | H <sub>об</sub> , нМ | Мк    | Р, МПа  | F <sub>п</sub> , нН | F <sub>м</sub> , нН | R <sub>с</sub> , нМ | H <sub>об</sub> , нМ | Мк    |
| Каолиновая глина         |         |                     |                     |                     |                      |       |         |                     |                     |                     |                      |       |
| Р, МПа                   | 1       | 0.95                | 0.87                | 0.80                | 0.99                 | -0.71 | 1       | 0.58                | 0.56                | -0.17               | 0.96                 | -0.69 |
| F <sub>п</sub> , нН      | 0.95    | 1                   | 0.96                | 0.86                | 0.94                 | -0.63 | 0.58    | 1                   | 0.88                | -0.01               | 0.57                 | -0.32 |
| F <sub>м</sub> , нН      | 0.87    | 0.96                | 1                   | 0.85                | 0.86                 | -0.53 | 0.56    | 0.88                | 1                   | 0.16                | 0.55                 | -0.41 |
| R <sub>с</sub> , нМ      | 0.80    | 0.86                | 0.85                | 1                   | 0.80                 | -0.26 | -0.17   | -0.01               | 0.16                | 1                   | 0.15                 | -0.06 |
| H <sub>об</sub> , нМ     | 0.99    | 0.94                | 0.86                | 0.80                | 1                    | -0.74 | 0.96    | 0.57                | 0.55                | 0.15                | 1                    | -0.67 |
| Мк                       | -0.71   | -0.63               | -0.53               | -0.26               | -0.74                | 1     | -0.69   | -0.32               | -0.41               | -0.06               | -0.67                | 1     |
| Монтмориллонитовая глина |         |                     |                     |                     |                      |       |         |                     |                     |                     |                      |       |
| Р, МПа                   | 1       | 0.96                | 0.97                | 0.51                | 0.94                 | -0.84 | 1       | -0.85               | -0.89               | -0.06               | 0.14                 | 0.75  |
| F <sub>п</sub> , нН      | 0.96    | 1                   | 0.98                | 0.47                | 0.90                 | -0.81 | -0.85   | 1                   | 0.95                | 0.15                | -0.28                | -0.77 |
| F <sub>м</sub> , нН      | 0.97    | 0.98                | 1                   | 0.48                | 0.88                 | -0.82 | -0.89   | 0.95                | 1                   | 0.09                | -0.22                | -0.73 |
| R <sub>с</sub> , нМ      | 0.51    | 0.47                | 0.48                | 1                   | 0.41                 | -0.49 | -0.06   | 0.15                | 0.09                | 1                   | -0.05                | 0.02  |
| H <sub>об</sub> , нМ     | 0.94    | 0.90                | 0.88                | 0.41                | 1                    | -0.70 | 0.14    | -0.28               | -0.22               | -0.05               | 1                    | 0.22  |
| Мк                       | -0.84   | -0.81               | -0.82               | -0.49               | -0.70                | 1     | 0.75    | -0.77               | -0.73               | 0.02                | 0.22                 | 1     |
| Бентонитовая глина       |         |                     |                     |                     |                      |       |         |                     |                     |                     |                      |       |
| Показа-                  | Р,      | F <sub>п</sub> , нН | F <sub>м</sub> , нН | R <sub>с</sub> , нМ | H <sub>об</sub> ,    | Мк    | Р,      | F <sub>п</sub> ,    | F <sub>м</sub> , нН | R <sub>с</sub> , нМ | H <sub>об</sub> ,    | Мк    |
| Р, МПа                   | 1       | 0.71                | 0.57                | 0.48                | 0.67                 | -     | 1       | -0.39               | -0.30               | -0.22               | -0.38                | -     |
| F <sub>п</sub> , нН      | 0.71    | 1                   | 0.94                | 0.41                | 0.68                 | -     | -0.39   | 1                   | 0.87                | 0.32                | 0.52                 | -     |
| F <sub>м</sub> , нН      | 0.57    | 0.94                | 1                   | 0.32                | 0.67                 | -     | -0.30   | 0.87                | 1                   | 0.28                | 0.48                 | -     |
| R <sub>с</sub> , нМ      | 0.48    | 0.32                | 0.32                | 1                   | 0.30                 | -     | -0.22   | 0.32                | 0.28                | 1                   | 0.20                 | -     |
| H <sub>об</sub> , нМ     | 0.67    | 0.68                | 0.67                | 0.30                | 1                    | -     | -0.38   | 0.52                | 0.48                | 0.20                | 1                    | -     |
| Мк                       | -       | -                   | -                   | -                   | -                    | -     | -       | -                   | -                   | -                   | -                    | -     |

морфологии поверхности частиц и толщиной пленки воды на поверхности частиц, что не противоречит данным Peng и др., (2015), Fritzsche (2015), La Iglesia (1993), Galan и др. (2006). С учетом этого, далее рассмотрим влияние этих факторов на формирование сил адгезии.

*Влияние структурных особенностей (дефектов) на изменение сил адгезии.* В ранних наших работах Seredin и др. (2018) описано влияние давления на изменение структуры каолиновой и монтмориллонитовой глин. Установлено, что давление разнонаправленно влияет на изменение характеристик дифракционного спектра глин.

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 (Р) и  $h_1$  взаимосвязей установить не удалось, хотя наблюдается тенденция к увеличению  $h_1$ .

С увеличением давления 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 (Seredin V.V. и др., 2018) коррелируется с ее дефектно-

стью и может быть оценено посредством обобщенного показателя «размер области когерентного рассеяния» (ОКР) в направлении нормали к базальным плоскостям ( $M_k$ ). Областью когерентного рассеяния 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 Seredin и др. (2018), а результаты в виде графика рассеивания между толщиной бездефектного микроблока кристалла  $M_k$  (кристаллита) и давлением ( $P$ ) представлены на рис. 4.

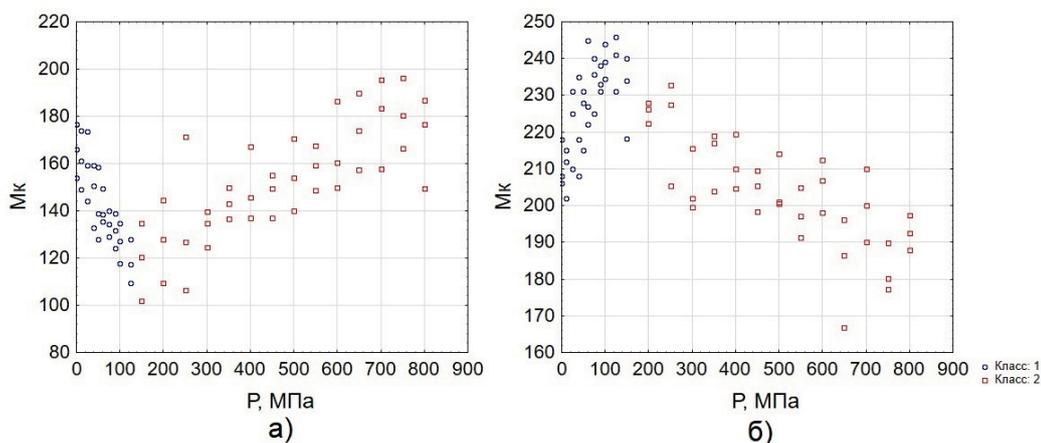
Из рис. 4 видно, что для монтмориллоновой глины с увеличением давления до 150 МПа, размер кристаллита снижается с 180 Å до 100 Å. Дальнейшее повышение нагрузки до 800 МПа приводит к тому, что параметр  $M_k$  возрастает с 100 Å до 195 Å. Для каолиновой глины выявлена иная закономерность: с увеличением давления до 150 МПа, размер кристаллита возрастает с 200 Å до 250 Å, а при давлениях свыше 150 МПа наблюдается снижение  $M_k$  с 250 Å до  $M_k = 170$  Å. Следует отметить, что в целом толщина кристаллита в монтмориллоновой глине в 1.5 раза меньше, чем в каолиновой глине, энергетическая активность монтмориллоновой глины выше, чем каолиновой, что согласуется с работами других авторов (Гойло Э.А., 1997; Осипов В.И., 2011).

Глина, подверженная давлению со сдвигом, претерпевает преобразование своей структуры за счет изменения энергетической

активности поверхности частиц, а последняя, в свою очередь, формирует физико-химические свойства глин. Исходя из выше изложенного, рассмотрим влияние структурного параметра  $M_k$  на изменение сил адгезии глин, подверженных сжатию со сдвигом (рис. 5). Из рис. 5 видно, что в глинах между показателем  $M_k$  и силой адгезии наблюдается обратная связь: с увеличением  $M_k$  сила адгезии снижается, и наоборот. Следовательно, структурный показатель  $M_k$  оказывает существенное влияние на формирование сил адгезии, об этом также свидетельствуют значимые статистические связи между ними (табл. 4).

Таким образом, при обработке каолиновой и монтмориллоновой глин давлением, в кристаллите формируются различного рода дефекты, что согласуется с результатами работ авторов: Гойло Э.А. (1997), Galan E. и др. (2006), La Iglesia A. (1993). Дефектность структуры повышает на поверхности частицы энергетический потенциал (Klaassen A. и др., 2017), 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 по сравнению с  $P > 150$  МПа. Вследствие чего влияние  $M_k$  на силу адгезии в 1 классе несколько выше, чем во втором.

*Влияние шероховатости поверхности глинистой частицы на силу адгезии.* Реализацию поставленной задачи провели в два этапа: на первом исследовали влияние давления на формирование шероховатости поверхности частицы, а на втором – влияние шероховатости на силу адгезии.



**Рис. 4.** Изменение «области когерентного рассеивания»  $M_k$  монтмориллоновой (а) и каолиновой (б) глины от давления ( $P$ )

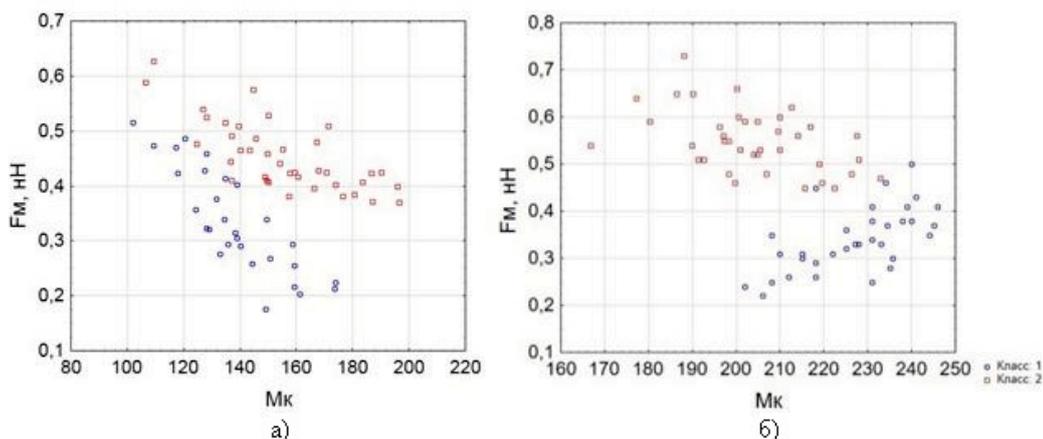


Рис. 5. Влияние  $M_k$  на адгезионное взаимодействие: а) в монтмориллоните; б) в каолините

При этом шероховатость интерпретируется нами как показатель дефектности поверхности частицы, то есть как энергетический показатель. Влияние давления на шероховатость исследуемых образцов глин представлено на рис. 6.

Установлено, что шероховатость ( $R_c$ ) поверхности глинистых частиц возрастает с

увеличением давления до  $P = 125$  МПа (класс 1). Дальнейшее повышение давления до  $P = 800$  МПа (класс 2) сложным образом оказывает влияние на изменение  $R_c$ .

Для оценки влияния  $P$  на  $R_c$  использован корреляционный анализ, результаты которого показали, что для каолинита и монтмориллонита в классе 1 давление

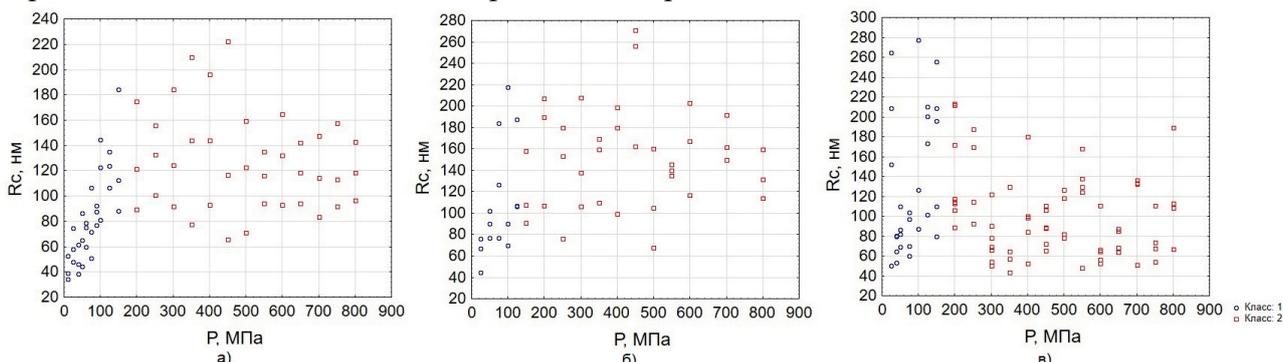


Рис. 6. Изменение шероховатости ( $R_c$ ) поверхности глинистой частицы от давления ( $P$ ) для: а) каолиновой; б) монтмориллонитовой; в) бентонитовой глин

оказывает значительное воздействие на формирование морфологии поверхности глинистой частицы. Об этом также свидетельствуют статистические связи между  $P$  и  $R_c$  (табл. 4). В классе 2 такой закономерности выявить не удалось,  $r_p = -0.17 < r_t = 0.44$ , вероятно, при данных условиях кроме давления и сдвига накладываются другие факторы, которые и определяют морфологию поверхности частиц.

Можно предположить, что рост давления от 0 до 125 МПа (0-125 МПа) сопровождается интенсивным дроблением частиц, поэтому и шероховатость в этом диапазоне давлений изменяется закономерно: от «плоской» до «ступенчатой».

Шероховатость можно трактовать, как показатель плотности заряда на поверхности частиц, что не противоречит данным (Середин В.В. и др., 2018; Середин В.В. и др., 2019). Тогда в диапазоне давлений  $P = 0 \div 125$  МПа энергетический заряд на поверхности частицы будет изменяться значительно больше, чем при давлениях  $P > 125$  МПа.

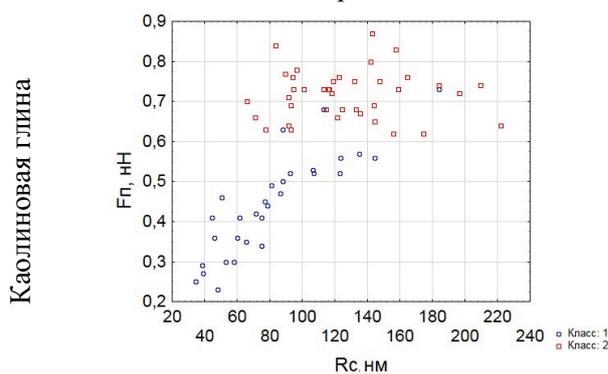
Для исследования взаимосвязей между шероховатостью поверхности глинистых частиц и силой адгезии применен корреляционный анализ (табл. 4). Поля корреляции приведены на рис. 7.

Наблюдается следующая картина: шероховатость оказывает влияние на силу адгезии при давлениях до 125 МПа, о чем свидетель-

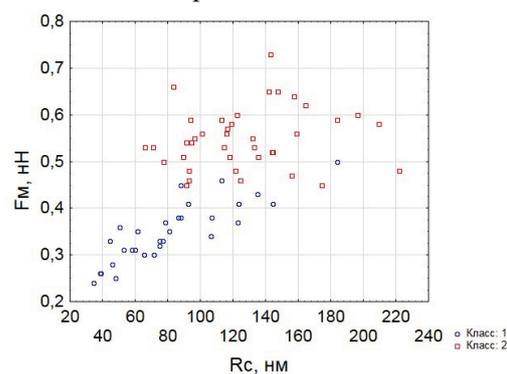
ствуют статистические связи между  $F_n$  и  $R_c$  (табл. 4). При давлениях больше 125 МПа шероховатость не оказывает существенного влияния на изменения сил адгезии в исследуемых глинах.

Такие преобразования могут быть вызваны тем, что при давлениях до 125 МПа наблюдается увеличение энергии на поверхности частицы, связанных с интенсивно протекающими процессами дробления агрегации

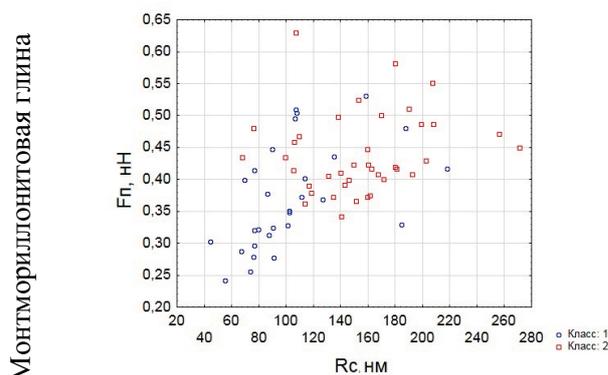
Сила адгезии на поверхности частиц,  $F_n$ , нН от шероховатости  $R_c$



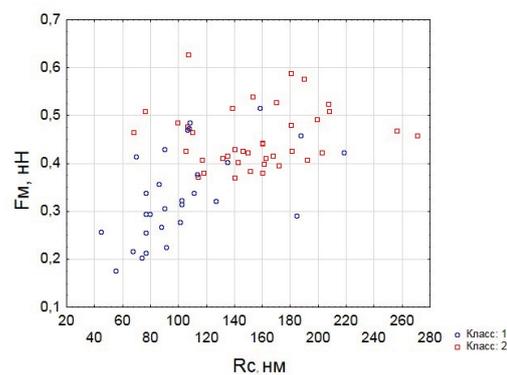
а



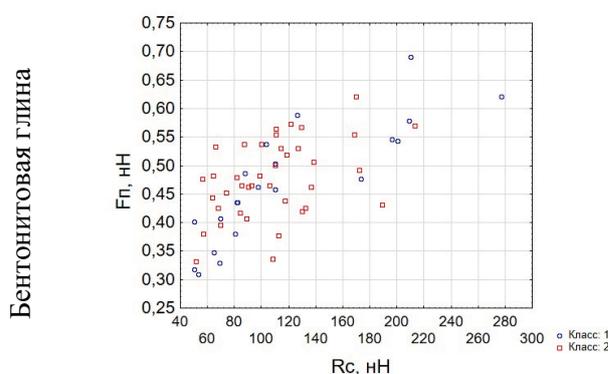
б



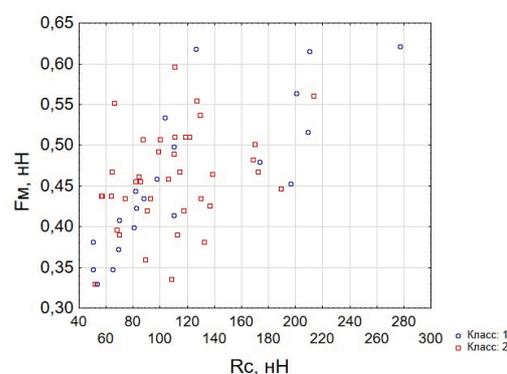
в



г



д



е

Рис. 7. Изменение сил адгезии от шероховатости поверхности частицы: а и б – между  $F_n$  и  $R_c$ , в и г – между  $F_m$  и  $R_c$  монтмориллонитовой и каолиновой глин

Данный вывод противоречит данным, полученным Çolak и др. (2012), Leite и др.

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

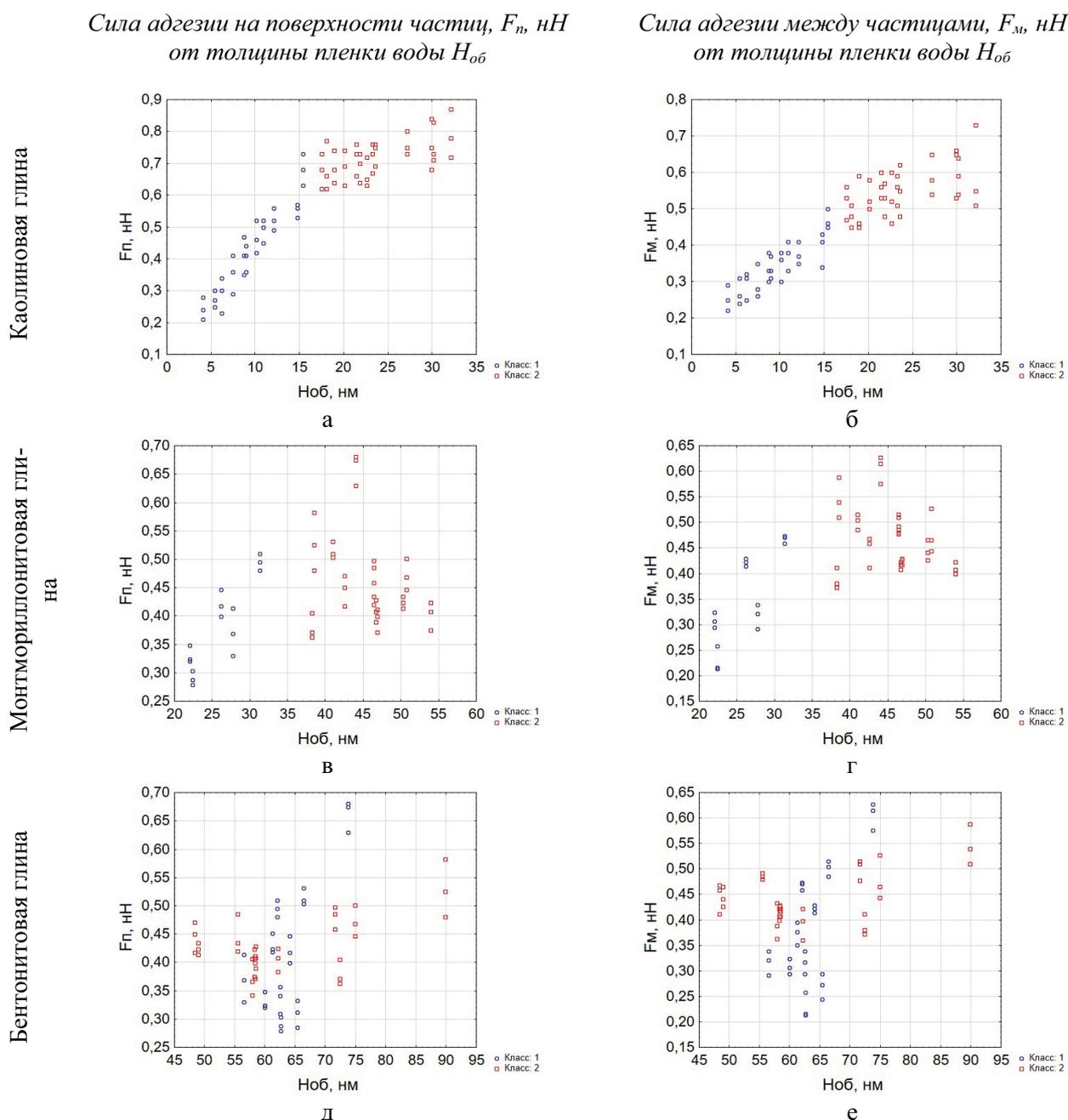
Сила адгезии между частицами,  $F_m$ , нН от шероховатости  $R_c$

(2005). 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 на себя воду (Середин В.В. и др., 2018). За счет адсорбции вокруг глинистой частицы образовалась пленка воды, которая оказывает большое влияние на изменение (в нашем случае, увеличение) силы адгезии с поверхности частиц (Jones R. и др., 2002; Ata A. и др., 2002). Поэтому, вероятно,

влияние пленки воды на величину адгезии выше, чем влияние шероховатости. Для подтверждения данного предположения рассмотрим влияния пленки воды на изменение сил адгезии.

*Влияние толщины пленки связанной воды на силу адгезии.* На рис. 8 приведены диаграммы рассеивания между толщиной пленки связанной воды и силами адгезии, из которых видно, что с увеличением толщины пленки связанной воды сила адгезии возрастает.



**Рис. 8.** Изменение сил адгезии ( $F$ ) от толщины пленки адсорбированной ( $H_{об}$ ) воды на поверхности глинистых частиц и в пространстве между ними

Для оценки влияния толщины пленки воды на силу адгезии рассчитаны коэффициенты корреляции (табл. 4). Результаты расчетов показали, что на силу адгезии ( $F_n$  и  $F_m$ ) толщина пленки связанной ( $H_{об}$ ) воды оказывает воздействие. При этом в диапазоне давлений  $P = 0-125$  МПа роль пленки на адгезионное взаимодействие более существенна, чем при давлениях  $P > 125$  МПа. Подтверждением этого являются значимые коэффициенты корреляции (табл. 4). Так, для каолинита в классе 1 между  $F_n$  и  $H_{об}$  ( $r_p = 0.94 > r_T = 0.27$ ), а также между  $F_m$  и  $H_{об}$  ( $r_p = 0.86 > r_T = 0.27$ ), следовательно, наблюдаются статистические связи.

В классе 2 взаимосвязи между  $F$  и  $H_{об}$  также статистически значимы, хоть и ниже, чем в классе 1. При этом в каолиновой глине с увеличением толщины пленки адсорбированной воды сила адгезии 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

Следует отметить, что изменение толщины пленки воды связано с изменением энергии на поверхности частицы, которая формируется за счет изменения как структуры глин (Galán E. и др., 2006), так и шероховатости (дефектности) поверхности частицы. При этом значимость влияния 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  $M_k$ .

*Совместное влияние дефектности, толщины пленки связанной воды и площади удельной поверхности на формирование сил адгезии.* Следующим этапом стало ранжирование данных факторов по степени их влияния на формирование сил адгезии глинистых грунтов. Для этого был проведен анализ

множественной регрессии. Основная цель множественной регрессии – построить модель с большим числом факторов, определив при этом влияние каждого из них в отдельности, а также совокупное их воздействие на моделируемый показатель. В нашем случае, моделируемым показателем являлась сила адгезии, а регрессорами служили структурные нарушения кристаллов ( $M_k$ ), шероховатость поверхности ( $R_c$ ) и толщина пленки связанной воды ( $H_{об}$ ). Данным анализом решалась следующая задача: выявлялась степень влияния факторов  $Z$  на формирование ( $F$ ).

В методическом плане данная задача решалась следующим образом: первоначально рассчитывалось уравнение множественной регрессии, где в качестве зависимой переменной ( $y$ ) выступал показатель силы адгезии ( $F$ ), а в качестве независимых переменных выступали  $M_k$ ,  $R_c$ , и  $H_{об}$ . Так, уравнение множественной регрессии можно представить следующим образом:

$$F = b + k_1 M_k + k_2 R_c + k_3 H_{об}, \quad (3)$$

где:  $b$  – свободный член,  $k_1$ ,  $k_2$ , и  $k_3$  – коэффициенты уравнения.

Затем рассчитывались средние выборочные значения  $F$ ,  $M_k$ ,  $R_c$ , и  $H_{об}$ , которые подставлялись в уравнения множественной регрессии, после чего рассчитывалась степень влияния удельной поверхности и дефектности структуры на формирование потерь масс связанной воды по следующим зависимостям:

$$Z_{M_k} = \frac{k_1 \cdot M_k}{F - b} \quad (4)$$

$$Z_{R_c} = \frac{k_2 \cdot R_c}{F - b} \quad (5)$$

$$Z_{H_{об}} = \frac{k_3 \cdot H_{об}}{F - b} \quad (6)$$

Результаты расчетов уравнений множественной регрессии и степени влияния факторов на силу адгезии глинистых грунтов приведены в табл. 5.

Результаты расчетов показали, что в каждом грунте ведущие факторы для формирования силы адгезии различны. Так, в каолиновой глине в первом классе все исследуемые факторы оказывают приблизительно одинаковое влияние на формирование силы адгезии. Во втором классе величина влияния

**Таблица 5.** Результаты множественной регрессии. Степень влияния факторов на формирование силы адгезии

| Грунт          | Эксперимент |    | Количество экспериментов | Степень влияния факторов, % |       |       |         |
|----------------|-------------|----|--------------------------|-----------------------------|-------|-------|---------|
|                |             |    |                          | Мк                          | Рс    | Ноб   | Сумма % |
| Каолин         | 1 класс     | Фп | 33                       | 35,61                       | 25,55 | 38,84 | 100,00  |
|                |             | Фм | 33                       | 38,37                       | 29,80 | 31,83 | 100,00  |
|                | 2 класс     | Фп | 39                       | 35,99                       | 6,35  | 57,66 | 100,00  |
|                |             | Фм | 39                       | 33,95                       | 15,99 | 50,06 | 100,00  |
| Монтмориллонит | 1 класс     | Фп | 33                       | 47,57                       | 2,02  | 50,41 | 100,00  |
|                |             | Фм | 33                       | 51,51                       | 3,29  | 45,20 | 100,00  |
|                | 2 класс     | Фп | 39                       | 81,44                       | 9,52  | 9,04  | 100,00  |
|                |             | Фм | 39                       | 83,97                       | 6,23  | 9,80  | 100,00  |
| Бентонит       | 1 класс     | Фп | 30                       | -                           | 35,06 | 64,94 | 100,00  |
|                |             | Фм | 30                       | -                           | 27,40 | 72,60 | 100,00  |
|                | 2 класс     | Фп | 39                       | -                           | 21,15 | 78,85 | 100,00  |
|                |             | Фм | 39                       | -                           | 42,91 | 57,09 | 100,00  |

шероховатости  $R_c$  снижается, при этом увеличивается влияние толщины пленки связанной воды до 57%.

В монтмориллоните в первом классе (при  $P < 150$  МПа) сразу два фактора (Мк и  $H_{об}$ ) оказывают практически одинаковое воздействие на формирование сил адгезии на поверхности частиц и в пространстве между ними – около 45-50%. Шероховатости  $R_c$  оказывает второстепенное влияние на формирование сил адгезии (менее 10%). Во втором классе влияние толщины пленки связанной воды уменьшается до 9%, при этом влияние дефектности частиц Мк увеличивается до 84%; именно дефектность обуславливает формирование силы адгезии монтмориллонита во втором классе.

В расчетах степени влияния факторов в бентоните не учитывался показатель Мк, поэтому здесь результаты анализа отличаются от результатов, полученных для каолина и монтмориллонита. Так, наибольшее влияние на формирование силы адгезии в бентоните оказывает толщина пленки связанной воды (до 78%), объясняется ее большой величиной: с ростом давления толщина пленки возрастает с 85 до 220 нм (расчеты проводились согласно методике, описанной в работе Середин и др., 2018).

Таким образом, формирование сил адгезии в глинистых грунтах можно связать с влиянием дефектности на уровне кристалла и кристаллита и толщиной пленки адсорбированной воды, шероховатость поверхности имеет подчиненное значение.

## Заключение

Результаты экспериментальных исследований показали, что при увеличении давления (со сдвигом) на глинистые грунты, силы адгезии изменяются разнонаправленно, что обусловлено их минеральным составом.

В каолиновой глине с ростом давления силы адгезии увеличиваются; в монтмориллонитовой и бентонитовой глинах силы адгезии увеличиваются при давлениях  $P < 150$  МПа, а при давлениях  $> 150$  МПа – уменьшаются. Полученные результаты объясняются различием в строении элементарных слоёв частиц каолинита и монтмориллонита и их поведением под нагрузками, которые и обуславливают разнонаправленное изменение физико-химических свойств поверхности. Выявлено, что давления до 150 МПа наиболее существенно влияют на изменения энергетического потенциала поверхности глинистой частицы и сил адгезии.

Выявлены закономерности изменения морфологии (дефектности) поверхности глинистых частиц. Доказано, что при обработке глин высоким давлением шероховатость поверхности частиц каолиновой, монтмориллонитовой и бентонитовой глин изменяется разнонаправленно, что обусловлено особенностями строения их кристаллической решетки и процессами дробления, агрегации и диспергации частиц.

Изучены факторы, влияющие на формирование сил адгезии глинистых грунтов. К ним относятся дефектность микроструктуры, дефектность поверхности и толщина пленки связанной воды.

Таким образом, можно заключить, что при воздействии высоких давлений на глины, в них происходят следующие процессы:

а) процессы дробления и агрегации формируют дефекты на поверхности частиц, которая определяется шероховатостью поверхности  $R_c$ ;

б) процессы деформации кристаллической решетки, прокатки и сдвигов октаэдрических и тетраэдрических листов формируют дефекты на уровне кристаллита, который определяется толщиной бездефектного кристаллита  $M_k$ ;

в) процессы выноса ионов Al и Fe из октаэдрических и тетраэдрических листов формируют дефекты на уровне листа, которые также оцениваются показателем  $M_k$ .

В сумме образуется мощный некомпенсированный поверхностный заряд, который формирует пленки адсорбированной из воздуха воды. Зонд АСМ контактирует и отрывается от данной пленки, поэтому влияние пленки связанной воды на адгезию является ключевым.

### Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-35-90035. Авторы выражают признательность сотрудникам кафедры минералогии и петрографии ПГНИУ за оказанную помощь в подготовке образцов глинистых грунтов для исследования.

### Библиографический список

Галкин В.И. Вероятностно-статистическая оценка нефтегазоносности локальных структур / В.И. Галкин, А.В. Растегаев, С.В. Галкин // Екатеринбург: Уро РАН, 2001. 277 с.

Гойло Э.А. Кристаллохимия трансформации слоистых силикатов: автореф. дисс... / Санкт-Петербургский государственный университет. СПб, 1997. 70 с.

Кара-Сал Б.К., Сапелкина Т.В. Повышение адсорбционных свойств глинистых пород Тувы в зависимости от методов активации // Актуальные проблемы современной науки. 2012. №5. С.158–162.

Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. Нижний Новгород: РАН Институт физики микроструктур, 2004. 114 с.

Осинов В.И. Нанопленки адсорбированной воды в глинах, механизм их образования и свойства // Геоэкология. 2011. №4. С.291–305.

Сапронова Ж.А., Лесовик В.С., Гомес М.Ж., Шайхиева К.И. Сорбционные свойства УФ-активированных глин Ангольских месторождений // Вестник КазНИТУ. 2015. Т. 18. № 1. С. 91–93.

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

Середин В.В., Медведева Н.А., Анюхина А.В., Андрианов А.В. Влияние стрессового давления на формирование связанной воды в каолиновой глине // Инженерная геология. 2018. Том 13. № 6. С. 36–46. DOI: 10.25296/1993-5056-2018-13-6-36-46.

Середин В.В., Растегаев А.В., Медведева Н.А., Паришина Т.Ю. Влияние давления на площадь активной поверхности частиц глинистых грунтов // Инженерная геология. 2017. №3. С.18–27. DOI: 10.25296/1993-5056-2017-3-18-27.

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

Шлыков В.Г. Использование структурных характеристик глинистых минералов для оценки физико-химических свойств дисперсных грунтов // Геоэкология. 2000. №1. С.43–52.

Ata A., Rabinovich Y.I., Singh R.K. 2002. Role of surface roughness in capillary adhesion // Journal of Adhesion Science and Technology. Vol. 16. No. 4. pp. 337–346.

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. pp. 6938–6942.

Fritzsche J., Peuker U. A. 2015. Wetting and adhesive forces on rough surfaces – An experimental and theoretical study // Procedia Engineering. 102. pp. 45–53.

Galan E., Aparicio P., Gonzalez Á. La I. I. I. 2006. The effect of pressure on order/disorder in kaolinite under wet and dry conditions // Clays and Clay Minerals. Vol. 54. No. 2. pp. 230–239.

Guo Yu., Xiong (Bill) Yu 2017. Characterizing the surface charge of clay minerals with Atomic Force Microscope (AFM) // AIMS Materials Science. Vol. 4. № 3. pp. 582–593.

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*. 18(21). pp. 8045–8055. DOI: 10.1021/la0259196.

*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*. Apr 6; 9 (14). pp. 4721–4729.

*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*. 175. pp. 100–112.

*La Iglesia A.* 1993. Pressure induced disorder in kaolinite // *Clay Minerals*. 28. pp. 311–319.

*Leite F.L., Ziemath E.C., Oliveira Jr. O.N., Herrmann P.S.P.* 2005. Adhesion forces for mica and silicon oxide surfaces studied by atomic force

spectroscopy (AFS) // *Microscopy and Microanalysis*. 11(SUPPL. 3). pp. 130–133.

*Peng Zh.* Effects of Surface Roughness and Film Thickness on the Adhesion of a Bio-inspired Nanofilm // *Bio-inspired Studies on Adhesion of a Thin Film on a Rigid Substrate*. 2015. pp. 55–70.

*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.

*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.

*Zhou Z., Gunter W. D.* 1992. The nature of the surface charge of kaolinite // *Clay and Clay Minerals*. Vol. 40. pp. 365–368.

## Formation of the Energy Properties of the Surface of Clay Particles Modified by High Pressure

**M.V. Fyodorov, V.V. Seredin, I.V. Lunegov**

Perm State National Research University,

15 Bukireva str., Perm 614990, Russia. E-mail: fedorovmaxim5035@gmail.com

The article considers the issues of changing the energy activity of the surface of clay particles modified by pressure up to 800 MPa. The energy properties of the surface were evaluated by measuring the adhesion force between the surface of clay samples and the silicon cantilever of an atomic force microscope. It has been proved that when clay soils are modified by stress pressure, the adhesion force changes in different directions in clays with different mineral composition. So, in kaolin clay, with an increase in pressure from 25 to 800 MPa, the adhesion force increases, respectively, from 0.25 to 0.78 nN. In clays of montmorillonite composition, an increase in pressure to 150 MPa leads to an increase in the adhesive interaction, and a further increase in the load to 800 MPa leads to its decrease.

Keywords: *clay; adhesion force; roughness; bound water; atomic force microscopy.*

### References

*Galkin V.I., Rastegaev A.V., Galkin S.V.* 2001. Veroyatnostno-statisticheskaya otsenka neftegazonostnosti lokalnykh struktur [Probabilistic-statistical assessment of the oil and gas content of local structures]. Uro RAN. Ekaterinburg, p.277. (in Russian)

*Goylo Ye.A.* 1997. Kristallokhimiya transformatsii sloistykh silikatov [Crystal chemistry of the transformation of layered silicates]. Diss. Cand. Sci. Sankt-Peterburgskiy gosudarstvennyy universitet. St. Petersburg, p.70. (in Russian)

*Kara-Sal B.K., Sapelkina T.V.* 2012. Povyshenie adsorbtsionnykh svoystv glinistykh porod Tuvy v zavisimosti ot metodov aktivatsii [Increasing the adsorption properties of Tuva clay rocks depending on activation methods]. Aktualnye problemy sovremennoy nauki. 5:158-162. (in Russian)

*Mironov V.L.* 2004. Osnovy skaniruyushchey zondovoy mikroskopii [Basics of Scanning Probe

Microscopy]. RAN Institut fiziki mikrostruktur. Nizhniy Novgorod, p. 114. (in Russian)

*Osipov V.I.* 2011. Nanoplenki adsorbiruyemy vody v glinakh, mekhanizm ikh obrazovaniya i svoystva [Nanofilms of adsorbed water in clays, the mechanism of their formation and properties]. Geoekologiya. p. 291-305. (in Russian)

*Sapronova Zh.A., Lesovik V.S., Gomes M.Zh., Shaykhieva K.I.* 2015. Sorbtsionnye svoystva UF-aktivirovannykh glin Angolskikh mestorozhdeniy [Sorption properties of UV-activated clays of Angola deposits]. Vestnik KazNITU. 18(1):91-93. (in Russian)

*Seredin V.V., Lunegov I.V., Fyodorov M.V., Medvedeva N.A.* 2019. Izmenenie sil adgezii montmorillonitovoy i kaolinovoy glin, obrabotannykh stressovym davleniem [Changes in adhesion forces of montmorillonite and kaolin clays at stress pressures]. Inzhenernaya geologiya. XIV(2):44–59. doi: 10.25296/1993-5056-2019-14-2-44-59. (in Russian)

- Seredin V.V., Medvedeva N.A., Anyukhina A.V., Andrianov A.V. 2018. Vliyanie stressovogo davleniya na formirovanie svyazannoy vody v kaolinovoy gline [The effect of stress pressure on the formation of bound water in kaolin clay]. *Inzhenernaya geologiya*. 13(6):36–46. doi: 10.25296/1993-5056-2018-13-6-36-46. (in Russian)
- Seredin V.V., Rastegaev A.V., Medvedeva N.A., Parshina T.Yu. 2017. Vliyanie davleniya na ploshhad aktivnoy poverkhnosti chastits glinistyykh gruntov [Influence of pressure on the active surface area of clay soil particles]. *Inzhenernaya geologiya*. 3:18–27. doi: 10.25296/1993-5056-2017-3-18-27. (in Russian)
- Seredin V.V., Fyodorov M.V., Lunegov I.V., Medvedeva N.A. 2018. Zakonomernosti izmeneniya sil adgezii na poverkhnosti chastits kaolinitovoy gliny, podverzhennoy szhatiyu [Regularities of adhesion forces changes on the surface of kaolinite clay particles subjected to compression]. *Inzhenernaya geologiya*. 13(3):8–18. doi: 10.25296/1993-5056-2018-13-3-8-18. (in Russian)
- Shlykov V.G. 2000. Ispolzovanie strukturnykh kharakteristik glinistyykh mineralov dlya otsenki fiziko-khimicheskikh svoystv dispersnykh gruntov [Usage of the structural characteristics of clay minerals for assessing the physicochemical properties of dispersed soils]. *Geoekologiya*. 1:43–52. (in Russian)
- Ata A., Rabinovich Y.I., Singh R.K. 2002. Role of surface roughness in capillary adhesion. *Journal of Adhesion Science and Technology*. 16(4):337–346.
- Çolak A., Wormeester H., Zandvliet H.Y.W., Poelsema B. 2012. Surface adhesion and its dependence on surface roughness and humidity measured with a flat tip. *Applied Surface Science*. 258:6938–6942.
- Fritzsche Y., Peuker U.A. 2015. Wetting and adhesive forces on rough surfaces – An experimental and theoretical study. *Procedia Engineering*. 102:45–53.
- Galan E., Aparicio P., Gonzalez Á. La I. I. I. 2006. The effect of pressure on order/disorder in kaolinite under wet and dry conditions. *Clays and Clay Minerals*. 54(2):230–239.
- Guo Yu., Xiong (Bill) Yu. 2017. Characterizing the surface charge of clay minerals with Atomic Force Microscope (AFM). *AIMS Materials Science*. 4(3):582–593.
- Yones R., Pollock H.M., Cleaver Y.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*. 18(21):8045–8055. doi: 10.1021/la0259196.
- 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*. Apr 6. 9(14):4721–4729.
- 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*. 175:100–112.
- La Iglesia A. 1993. Pressure induced disorder in kaolinite. *Clay Minerals*. 28:311–319.
- Leite F.L., Ziemath E.C., Oliveira Yr. O.N., Herrmann P.S.P. 2005. Adhesion forces for mica and silicon oxide surfaces studied by atomic force spectroscopy (AFS). *Microscopy and Microanalysis*. 11(SUPPL. 3):130–133.
- Peng Zh. 2015. Effects of Surface Roughness and Film Thickness on the Adhesion of a Bio-inspired Nanofilm. *In: Bio-inspired Studies on Adhesion of a Thin Film on a Rigid Substrate*, pp. 55–70.
- 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*. 155:8–14.
- Zhu X., Zhu Z., Lei X., Yan C. 2016. Defects in structure as the sources of the surface charges of kaolinite. *Applied Clay Science*. 124–125:127–136.
- Zhou Z., Gunter W. D. 1992. The nature of the surface charge of kaolinite. *Clay and Clay Minerals*. 40:365–368.