

На правах рукописи

НАЗДРАЧЕВА Татьяна Федоровна

**ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ
НА БАЗАЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ КАОЛИНИТА И
МОНТМОРИЛЛОНИТА МЕТОДОМ
ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

Специальность

1.3.8. Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Ростов-на-Дону - 2025

Работа выполнена на кафедре «Физика» Ростовского государственного университета путей сообщения, Ростов-на-Дону

**Научный
руководитель** доктор физико-математических наук, профессор
Кочур Андрей Григорьевич
(Ростовский государственный университет путей
сообщения, кафедра «Физика», заведующий кафедрой)

**Официальные
оппоненты:** доктор физико-математических наук
Авакян Леон Александрович
(Южный федеральный университет, кафедра
теоретической и вычислительной физики, профессор)
кандидат физико-математических наук, доцент
Ершов Игорь Владимирович
(Донской государственный технический университет,
кафедра «Физика», доцент)

Защита диссертации состоится **22 октября 2025** года в **15.00** часов на заседании диссертационного совета **ЮФУ801.01.06** по физико-математическим наукам (специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния и 1.3.20. Кристаллография, физика кристаллов) при НИИ физики ЮФУ по адресу: Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194, НИИ физики ЮФУ, ауд. 411.

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной научной библиотеке имени Ю. А. Жданова ЮФУ по адресу: Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 21Ж и на официальном сайте ЮФУ: <https://hub.sfedu.ru/diss/show/1346187/>.

Автореферат разослан _____ августа 2025 года

Отзывы на автореферат (укажите дату отзыва, а также полностью свои фамилию, имя, отчество, учёную степень со специальностью, звание, организацию, подразделение, должность, адрес, телефон, e-mail, согласием на обработку персональных данных и с нумерацией страниц) с заверенной подписью рецензента и печатью учреждения просим направлять в 2 экземплярах Гегузиной Г. А., учёному секретарю диссертационного совета ЮФУ801.01.06 при НИИ физики ЮФУ по адресу: 344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194, НИИ физики ЮФУ, а также в формате .pdf – на e-mail: geguzina@sfedu.ru

Учёный секретарь диссертационного совета ЮФУ801.01.06

при НИИ физики ЮФУ

Гегузина Галина Александровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Экспериментальные и теоретические исследования свойств как сухих, так и увлажнённых каолинита и монтмориллонита - широко известных слоистых алюмосиликатов, обладающих способностью сорбировать простые молекулы - представляет собой значимую задачу в области физики конденсированного состояния и химии твёрдого тела. Эти алюмосиликаты используются в качестве наполнителей для полимерных нанокомпозитов [1] и лакокрасочных материалов [2], а также как высокоэффективные сорбенты [3]. Интерес к модифицированным алюмосиликатам для катализа и сенсоров [4 - 6] стимулирует изучение их поверхностных свойств. Каолинит и монтмориллонит используются как наполнители для улучшения механических, барьерных и антибактериальных свойств полимеров в аэрокосмической отрасли и биоинженерии [1, 7 - 8]. Алюмосиликаты применяются как сорбенты тяжёлых металлов и радионуклидов [3, 9], а также как компоненты барьеров для захоронения радиоактивных отходов. Их эффективность зависит от взаимодействия с растворами, включая ионы Na^+ и Cl^- [9]. Алюмосиликаты, кроме того, играют важную роль в качестве сырья для производства цемента и керамики [10, 11]. Их свойства являются ключевым фактором, влияющим на прочность глинистых грунтов [12], в том числе для прочности земляного полотна для железных дорог.

Процесс увлажнения глинистых минералов представляет собой ключевой фактор, коренным образом изменяющий их структурно-механические и физико-химические характеристики. Это фундаментальное взаимодействие воды с высокоактивной поверхностью глинистых частиц и их межслоевыми пространствами в настоящее время является предметом интенсивных комплексных исследований, использующих широкий арсенал современных методов. Интерес к этим исследованиям обусловлен разнообразием применения полученных данных, включая вопросы строительства, создание керамических изделий и решение

экологических проблем. Важными параметрами этих алюмосиликатов являются пределы пластичности (W_P , предел раскатывания) и предел текучести (W_L). Необходима новая методика, основанная на спектральном анализе, в частности, с применением инфракрасных спектров для определения пластических характеристики алюмосиликатных материалов, по сравнению со стандартными методиками определения пластических характеристик согласно ГОСТ.

Таким образом, **тема диссертации**, посвящённая исследованию адсорбции молекул воды и ионов растворов соли на базальных поверхностях каолинита и монтмориллонита в процессе их увлажнения, является **актуальной** и диктующей целью исследования.

Цель: выявить с применением инфракрасных спектров и теоретически моделировать физические механизмы изменения свойств природных слоистых алюмосиликатов под воздействием воды и растворов солей.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1) определить чувствительность структуры инфракрасных спектров моно- и полиминеральных слоистых алюмосиликатов к изменению степени их увлажнённости;

2) в рамках теории функционала плотности теоретически описать механизмы адсорбции молекул воды и хлорида натрия на базальных поверхностях модельных алюмосиликатов;

3) выявить роль воды формирования пластических свойств слоистых алюмосиликатов и определить способы размещения адсорбированных молекул воды на их базальных поверхностях;

4) объяснить трансформацию инфракрасных спектров при формировании слоёв воды на базальных поверхностях каолинита, монтмориллонита и их смеси;

5) определить механизмы взаимодействия сольватных оболочек ионов Na^+ и Cl^- в растворах хлорида натрия, увлажняющих каолинит;

б) выявить возможность определения порога пластичности и текучести увлажнённого растворами хлорида натрия каолинита по форме полос его инфракрасного спектра;

7) показать возможность применения инфракрасных спектров природных слоистых алюмосиликатов для определения их состояния в естественном процессе их взаимодействия с водой и растворами солей.

Объекты исследования:

- каолинит и монтмориллонит, и их смесь в сухом состоянии;
- каолинит и монтмориллонит, и их смесь после увлажнения водой;
- каолинит после увлажнения водными растворами хлорида натрия различных концентраций.

Научная новизна полученных результатов заключается в следующем:

1) методом инфракрасной спектроскопии установлена корреляция между структурно-фазовым состоянием и строением слоистых алюмосиликатов различной влажности и положением наиболее интенсивных полос поглощения их ИК-спектров, относящихся к валентным и деформационным колебаниям групп Si-O и O-H;

2) показано, что ИК-спектры каолинита, монтмориллонита и их смеси несут информацию о пределах их пластичности и текучести;

3) выявлено влияние увлажняющего раствора хлорида натрия на форму полос ИК-спектра увлажнённого каолинита и установлено, что осаждение NaCl на поверхности его частиц приводит к росту взаимодействия гидроксильных групп каолинита и молекул NaCl, что проявляется в росте пиковых интенсивностей полос растяжения гидроксильных групп;

4) теоретическими методами определены электронная и пространственная структуры модельных кластеров базальных поверхностей алюмосиликатов, а также рассчитаны формы полос их ИК-спектров и установлено, что с ростом концентрации хлорида натрия молекулы воды, адсорбированные на базальных поверхностях каолинита, стремятся сформировать сольватные оболочки ионов Na^+ и Cl^- ;

Теоретическая значимость полученной новой информации о механизмах увлажнения и адсорбирования в слоистых алюмосиликатах имеет важное значение для теории физики конденсированного состояния, так как обнаруженные механизмы и кинетические закономерности развивают фундаментальные представления о процессах, протекающих на поверхности частиц слоистых алюмосиликатов в переходных состояниях, и выявляют фундаментальную взаимосвязь между электронной структурой слоистых алюмосиликатов и их макроскопическими свойствами. Развитые в работе подходы могут быть использованы при изучении механизмов адсорбции и в других подобных системах.

Практическая значимость полученных результатов заключается в возможности их использования как физической основы для создания новых перспективных слоисто-силикатных наполнителей полимерных нанокомпозитов с улучшенными эксплуатационными характеристиками для нужд аэрокосмической отрасли, биоинженерии, строительства и других высокотехнологичных отраслей промышленности.

Предложенный метод спектроскопического анализа физических свойств алюмосиликатов может являться эффективной альтернативой стандартным методикам определения пластических характеристик алюмосиликатных материалов. По результатам проведённых исследований получен патент РФ (регистрационный номер RU 2021664527 от 30.09.2021).

Основные научные положения, выносимые на защиту:

1. Увеличение влажности каолинита и монтмориллонита сопровождается сдвигом максимума полосы валентных колебаний в сторону меньших частот и ростом интенсивности в инфракрасном спектре воды, хемосорбированной на базальных поверхностях минералов, что обусловлено образованием химической связи с молекулами воды и ведёт к увеличению количества осцилляторов и их эффективных масс.

2. Экспериментальные инфракрасные спектры увлажнённых каолинита, монтмориллонита и их смеси могут быть использованы для

определения пределов их пластичности и текучести по положениям точек изменения наклона и максимумов на зависимостях от влажности вкладов базисных спектров воды, стандартно увлажнённых и сухих минералов.

3. Изменение относительных долей молекул воды в составе взаимодействующих и невзаимодействующих сольватных оболочек в водных растворах хлорида натрия приводит в их инфракрасных спектрах к сужению полосы валентных колебаний воды и сдвигу её максимума в сторону больших частот при увеличении концентрации соли.

4. Увлажнение каолинита раствором NaCl и происходящая при этом сольватация ионов соли затрудняют адсорбцию молекул воды на базальных поверхностях, а в ИК-спектрах при увлажнении растворами хлорида натрия проявляется в зависящих от его концентрации сдвигах полос либрационных и валентных колебаний молекул воды.

Апробация результатов работы проведена на международных научно-практических конференциях: Транспорт: наука, образование, производство Ростов-на-Дону, 2022.

Публикации автора. По теме диссертации имеется 7 публикаций, среди которых 6 статей в рецензируемых зарубежных и российских научных изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ и входящие в базы Scopus и Web of Science, 1 статья в сборнике трудов всероссийской конференции. Получено 1 свидетельство о государственной регистрации программы ЭВМ.

Личный вклад автора. Автором совместно с проф. Кочуром А. Г. выбрано направление исследований, сформулированы цели и задачи исследований, проведено обсуждение и обобщение полученных данных. Автором лично проведены измерение, обработка и анализ инфракрасных спектров. Подготовка образцов слоистых алюмосиликатов для спектральных исследований выполнена совместно с Морозовым А. В. (РГУПС, лаборатории «Испытания и мониторинг в гражданском и транспортном строительстве»). Квантово-химические расчёты, анализ и обработка их результатов выполнены совместно с проф. Явной В. А.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, 6 разделов, заключения, списка литературы из 75 наименований, списка публикаций автора из 7 наименований и двух приложений, изложенных на 116 страницах, включает 57 рисунков и 4 таблицы. Публикации автора отмечены в конце автореферата литером А.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цель и задачи, определены объекты исследования, показана научная новизна исследования, продемонстрирована научная и практическая значимость основных результатов, сформулированы основные научные положения, выносимые на защиту.

В **первом** разделе представлен литературный обзор ранее проведённых исследований адсорбционных процессов на базальных поверхностях различных алюмосиликатов, которые представляют собой широко распространённые осадочные породы, состоящие из их высокодисперсных кристаллических частиц, воды и различных примесей. Увеличенное содержание воды приводит к утолщению их жидких слоёв, которые отделяют дисперсные частицы друг от друга, что, в свою очередь, снижает прочность минералов. Формирование нужного набора свойств глин, применяемых в промышленности и строительстве, возможно лишь при понимании физико-химической сущности процессов, протекающих в системе алюмосиликат – вода. Процесс увлажнения глинистых материалов характеризуется особенностями, обусловленными свойствами этих материалов [13], что влияет на их применение в качестве строительных компонентов для земляного полотна автомобильных и железных дорог и других грунтовых конструкций. Прочностные и другие геотехнические характеристики грунта с глинистыми компонентами зависят не только от текущей степени увлажнения, но и от истории этого процесса [14]. Важная проблема, связанная с особенностями увлажнения глинистых грунтов, используемых в строительстве, заключается

в возможности их набухания. Деградация земляных конструкций в результате набухания грунта вызывает значительные финансовые затраты при эксплуатации искусственных земляных конструкций [15].

Во **втором** разделе подробно описаны экспериментальные и теоретические методы. Проведено исследование точности и воспроизводимости результатов спектральных измерений. Показано, что максимальные расхождения в интенсивностях спектров от пяти независимо подготовленных образцов каолинита не превышают 2 %. Влажности образцов вычислялись, в соответствии с требованиями ГОСТ 5180-2015, по формуле $W = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{m} 100 \%$, где m — масса сухого образца, $m_{\text{H}_2\text{O}}$ — масса дистиллированной воды, определяемая при высушивании.

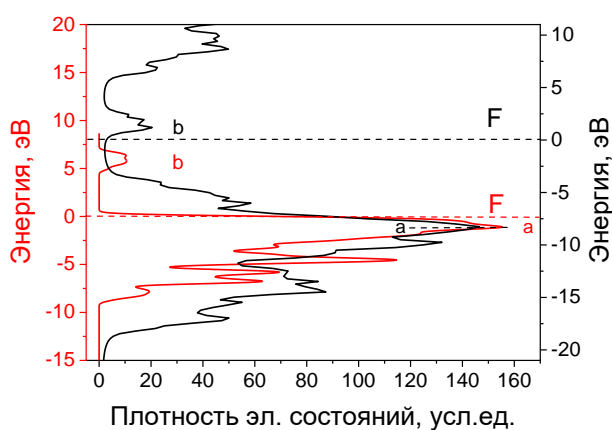


Рисунок 1 - Плотность электронных состояний в каолините в кластерном приближении (**черная**) и по [16] для бесконечного кристалла (**красная** линия).

Отмечены положения максимумов плотности состояний валентной зоны (а) и зоны свободных состояний (б), а также положение уровней Ферми (F).

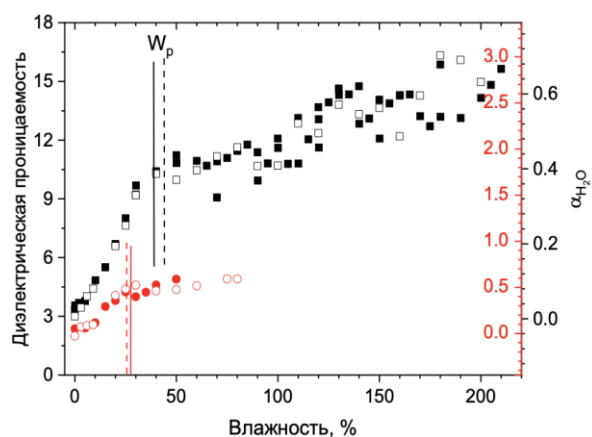


Рисунок 2 – Сравнение рассчитанных диэлектрических проницаемостей для монтмориллонита (\square , формула 3 и чёрная шкала) и каолинита (\circ , формула 4 и красная шкала) и экспериментальных диэлектрических проницаемости бентонита (\blacksquare) и каолина (\bullet).

Квантово-химическое моделирование процессов адсорбции [A2] на чистых и увлажнённых базальных поверхностях алюмосиликатов проведено в рамках приближения теории функционала плотности (ТФП). Расчёты электронной и пространственной структуры проведены нами в кластерном приближении. Исследуемые кластеры включали ограниченные участки

базальных поверхностей сухих каолинита и монтмориллонита и участки базальных поверхностей с адсорбированными молекулами.

Допустимость применения кластерного приближения была верифицирована (рисунок 1) сравнением результатов расчёта плотности состояний валентной зоны кристалла каолинита [A2], проведённых в кластерном приближении, и для бесконечного кристалла. Как видно, плотность состояний, рассчитанная в кластерном приближении, достаточно хорошо согласуется с плотностью состояний, рассчитанной теоретическими методами, учитывающими реальную структуру кристалла. Это позволяет утверждать, что использованное приближение является адекватными целям и задачам исследования.

В третьем разделе показаны изменения в спектрах каолинита и монтмориллонита по мере формирования слоёв воды на поверхности глинистых частиц. Для анализа ИК-спектров применён метод разложения экспериментальных спектров по базисным спектрам H_2O и использованных минералов. Механизмы, приводящие к изменениям в спектрах по мере увеличения влажности образцов объяснены с использованием кластерных ТФП расчётов.

Для анализа экспериментальных спектров мы применили в работе [A1] метод разложения спектров на базисные спектры, соответствующие присутствующим в образце соединениям. Предположено, что ИК-спектр анализируемого образца (ψ) может быть представлен в виде линейной комбинации базисных спектров входящих в образец минералов и воды ($\{\phi_i\}$):

$$\psi = \sum \alpha_i \phi_i . \quad (1)$$

Вклады α_i индивидуальных спектров ϕ_i используемого базисного набора определялись из системы линейных неоднородных уравнений:

$$\sum_i \alpha_i S_{ij} = S_j . \quad (2)$$

Здесь $S_{ij} = \int \phi_i \phi_j dk$, $S_j = \int \psi \phi_j dk$, а интегрирование ведётся по волновому числу в области анализируемого спектрального интервала.

Спектры каолинита и монтмориллонита различной влажности были представлены в виде суперпозиций (1) на двухкомпонентных базисах, включающих спектры сухих минералов и воды. Установлены [А1] связи между значениями коэффициентов участия спектров воды в увлажнённых образцах с измеренными ранее значениями диэлектрических проницаемостей образцов по структуре и по элементному составу близких к каолиниту (каолин) и монтмориллониту (бентонит):

$$\text{Монтмориллонит: } \varepsilon = 3 + 19\alpha_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (3)$$

$$\text{Каолинит: } \varepsilon = 2 + 5\alpha_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (4)$$

Нами определены в той же работе [А1] экспериментальные значения диэлектрических проницаемостей бентонита и каолина (рисунок 2), а также диэлектрические проницаемости монтмориллонита и каолинита, рассчитанные по формулам (3) и (4), где наблюдается соответствие измеренных и рассчитанных значений.

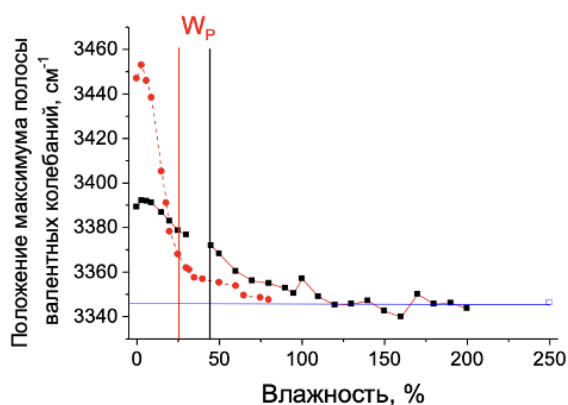


Рисунок 3 – Положение максимума полосы валентных колебаний воды в монтмориллоните (■) и каолините (●) в зависимости от влажности образцов.

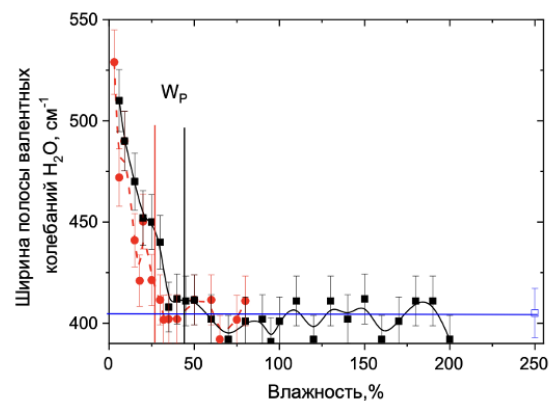


Рисунок 4 - Ширина на половине высоты полосы валентных колебаний воды в монтмориллоните (■) и каолините (●) в зависимости от влажности образцов.

Нами установлено [А6], что при увеличении влажности каолинита и монтмориллонита полоса валентных колебаний воды (от 3000 до 3700 cm^{-1}) смещается в низкочастотную область (на 50 ... 100 cm^{-1}) и сужается. В работе [А1] приведены зависимости положения максимума полосы валентных колебаний молекулы воды и ширины этой полосы от влажности (рисунки 3 и 4) образцов каолинита и монтмориллонита. Присутствие воды в

глинистых минералах отражается в ИК-спектрах образцов. Вертикальными линиями указаны влажности, соответствующие пределам пластичности W_P , определённым стандартными методами. Горизонтальная линия показывает асимптотическое значение ширины полосы в спектре воды, соответствующая проведённой из точки, изображённой справа пустым квадратом, линии. Положения этих пределов совпадают с характерными изломами зависимостей, что даёт ещё один способ определения W_P спектроскопическим методом.

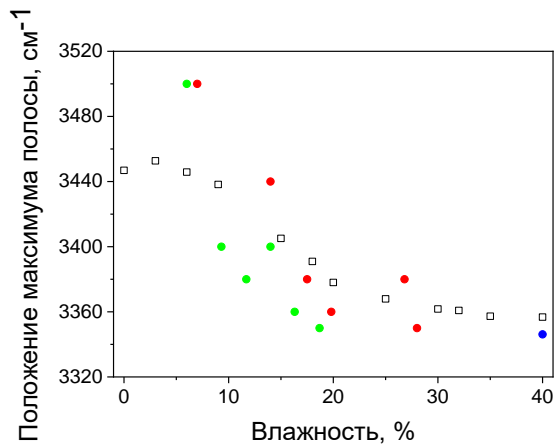


Рисунок 5 - Положение максимума широкой полосы в спектре каолинита в зависимости от его влажности.

Экспериментальные результаты:

- — вода, □ — каолинит; теоретические результаты: ● — гидроксильная и ● — силоксановая поверхность.

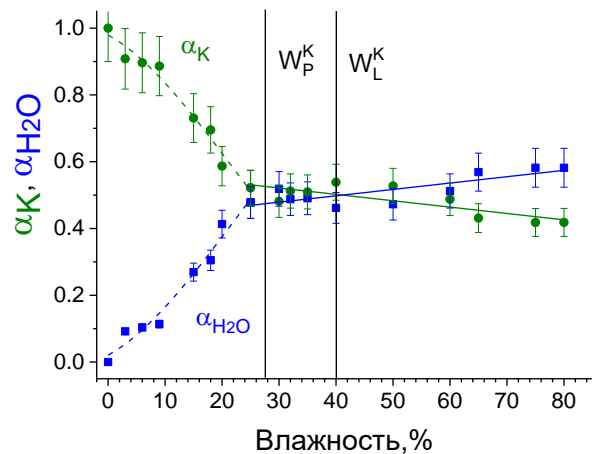


Рисунок 6 - Коэффициенты участия спектров сухого каолинита (α_K -●) и воды (α_{H_2O} -■) в разложении спектров каолинита различной влажности.

Энергии адсорбции на одну молекулу воды в кластере, содержащем n молекул воды, вычислены по формуле:

$$E_{\text{ads}} = \frac{(E_{C_0} + nE_{H_2O} - E_{CnH_2O})}{n}, \quad (5)$$

где E_{C_0} – полная энергия свободного кластера базальной поверхности,

E_{H_2O} – полная энергия одной изолированной молекулы воды,

E_{CnH_2O} – полная энергия кластера из n адсорбированных молекул воды без базальной поверхности. Средние значения энергий адсорбции, как показано нами [A2] для гидроксильной и силоксановой базальных поверхностей составили 0,65 эВ и 0,05 эВ, соответственно, что находится в хорошем согласии с результатами, полученными ранее другими авторами.

Наш расчёт воспроизвёл форму спектров и экспериментально наблюдающиеся зависимости положения и ширины полосы валентных колебаний воды от влажности. В качестве примера (рисунок 5) нами приведены экспериментальные и рассчитанные зависимости от влажности положения максимума полосы валентных колебаний воды в каолините [A2]. Проведённые расчёты воспроизводят экспериментально наблюдаемый при увеличении влажности каолинита эффект смещения полосы валентных колебаний воды в сторону меньших волновых чисел. На основе проведённых расчётов этот эффект можно интерпретировать как увеличение эффективной массы осцилляторов, за счёт дополнительной связи поверхностных атомов с атомами молекул воды. Это влияние усиливается с увеличением влажности минерала и позволяет сформулировать *первое* научное положение, выносимое на защиту.

В **четвёртом** разделе исследованы изменения в ИК-спектрах каолинита и монтмориллонита, а также их механической смеси различной влажности в массовом соотношении 1:1. Спектры исследуемых материалов представлены в виде суперпозиции спектров от базисных образцов. Анализ коэффициентов участия базисных спектров в спектрах исследуемых материалов применён для объяснения распределения влажности в смесях минералов и для определения пластических свойств увлажнённых глинистых минералов.

Спектры увлажнённых каолинита и монтмориллонита были разложены на простые двухкомпонентные базисы, включающие только спектры сухого минерала и воды, и представлены, таким образом, в виде:

$$\text{каолинит:} \quad \psi_K(W) = \alpha_K(W)\varphi_K + \alpha_{H_2O}(W)\varphi_{H_2O}, \quad (6)$$

$$\text{монтмориллонит:} \quad \psi_M(W) = \alpha_M(W)\varphi_M + \alpha_{H_2O}(W)\varphi_{H_2O}. \quad (7)$$

Анализ зависимостей коэффициентов α_{H_2O} , α_K и α_M от влажности образцов позволяет выделить интервал влажностей (рисунки 6 и 7), при которых молекулы воды находятся только на поверхности глинистых частиц, и интервал влажностей, при которых пространство между глинистыми частицами заполняется водой. Эти интервалы разделены значением влажности

на пределе пластичности W_P . Увеличение влажности за пределом пластичности приводит к заполнению водой пространства между частицами и, в конце концов, к переходу образца из пластичного в жидкое состояние. Влажности на пределе текучести обозначены как W_L . Значения W_P и W_L отмечены вертикальными линиями. Видно, что при влажностях, соответствующих пределам пластичности, графики зависимостей $\alpha_{H_2O}(W)$, $\alpha_K(W)$ и $\alpha_M(W)$ меняют угол наклона, что позволяет использовать их для определения пределов пластичности, что позволяет сформулировать *второе* положение, выносимое на защиту.

Спектры увлажнённой смеси каолинита и монтмориллонита при влажностях W_{mixt} первоначально были разложены на трёхкомпонентный базис [A4], включающем спектры сухих минералов и воды:

$$\Psi_K(W_{mixt}) = \alpha_K(W_{mixt})\varphi_K + \alpha_M(W_{mixt})\varphi_M + \alpha_{H_2O}(W_{mixt})\varphi_{H_2O}. \quad (8)$$

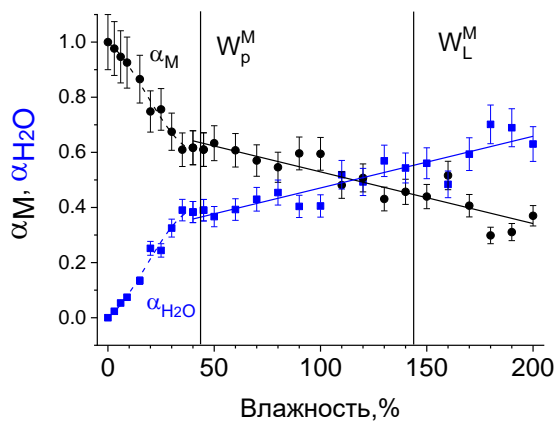


Рисунок 7 - Коэффициенты участия спектров сухого монтмориллонита (α_M - ●) и воды (α_{H_2O} - ■) в разложении спектров монтмориллонита различной влажности.

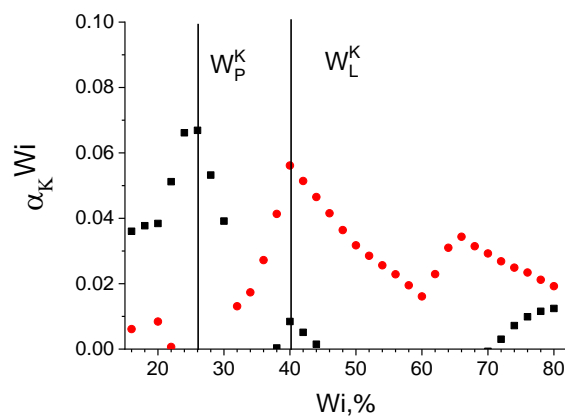


Рисунок 8 - Коэффициенты участия базисных спектров каолинита стандартных влажностей W_i в разложениях спектров минеральной смеси с влажностями W_{mixt} ■-30%, ●-60%.

Анализ зависимостей коэффициентов участия базисных спектров $\alpha_K(W)$, $\alpha_M(W)$ и $\alpha_{H_2O}(W)$ от влажности смеси W_{mixt} позволил установить, что в смеси подсистемы каолинита и монтмориллонита могут иметь различные «собственные» влажности. Так при влажности смеси $W_{mixt}=25\%$ влажность подсистемы монтмориллонита составляет 40%, что соответствует пределу пластичности монтмориллонита. Дальнейшее увеличение влажности

минеральной смеси увеличивает влажность только каолинитовой подсистемы, поскольку частицы монтмориллонита уже находятся в заполненной по всей поверхности оболочке из прочно связанных с ними адсорбированных молекул воды. При влажности смеси 40 % в пластичное состояние переходит и система каолинита. Её локальная влажность при этом составляет 30 %.

Для уточнения описания спектров увлажнённых смесей и исследования влажностей подсистем каолинита и монтмориллонита при разложении спектров увлажнённых смесей набор базисных спектров был расширен [A4]. Теперь он включал не только спектры сухих каолинита и монтмориллонита φ_K , φ_M и воды φ_{H_2O} , но также спектры увлажнённых минералов $\varphi_K^{W_i}$, $\varphi_M^{W_j}$ при влажностях W_i и W_j . Влажности W_i и W_j взяты с шагом 2 % в интервалах $0 < W_i < 80$ % для каолинита и $0 < W_j < 200$ % для монтмориллонита. Решением системы уравнений (2) спектры увлажнённых смесей при влажностях W_{mixt} представлены в виде

$$\psi_K(W_{mixt}) = \alpha_K(W_{mixt})\varphi_K + \alpha_M(W_{mixt})\varphi_M + \alpha_{H_2O}(W_{mixt})\varphi_{H_2O} + \sum_i \alpha_K^{W_i}(W_{mixt})\varphi_K^{W_i} + \sum_j \alpha_M^{W_j}(W_{mixt})\varphi_M^{W_j}. \quad (9)$$

где $\alpha_K(W_{mixt})$, $\alpha_M(W_{mixt})$, $\alpha_{H_2O}(W_{mixt})$ имеют тот же смысл, что и в разложении (8), а $\alpha_K^{W_i}(W_{mixt})$ и $\alpha_M^{W_j}(W_{mixt})$ - это коэффициенты участия спектров каолинита и монтмориллонита стандартных влажностей.

Приведены коэффициенты участия базисных спектров каолинита (рисунок 8) стандартных влажностей в спектрах увлажнённой смеси при влажностях смеси 30 и 60 %. Вертикальными линиями показаны значения влажности на пределах пластичности и текучести каолинита, этим влажностям соответствуют максимальные вклады спектров стандартных влажностей, что даёт ещё один способ определения W_P и W_L с использованием ИК-спектров. Для количественной оценки распределения молекул воды в подсистемах каолинита и монтмориллонита нами были рассчитаны в работе [A4] средние влажности подсистем каолинита и монтмориллонита по формулам

$$\langle W_K \rangle = \frac{\sum_i \alpha_K^{W_i} W_i}{\sum_i \alpha_K^{W_i}}, \quad \langle W_M \rangle = \frac{\sum_j \alpha_M^{W_j} W_j}{\sum_j \alpha_M^{W_j}}, \quad (10)$$

где W_i , W_j – стандартные значения влажности образцов, от которых получены базисные спектры, $\alpha_K^{W_i}$, $\alpha_M^{W_i}$ коэффициенты участия базисных спектров в разложении (9) и рассчитанные значения (таблица 1) средних влажностей (10).

Таблица 1 - Средние значения влажностей подсистем каолинита и монтмориллонита в увлажнённой смеси с влажностями 30 и 50 % и в отдельных увлажнённых минералах.

Влажность образца	Увлажнённый образец	Каолинит	Монтмориллонит
30 %	отдельный минерал	26	37
	смесь минералов	13	43
50 %	отдельный минерал	45	55
	смесь минералов	33	73

Приведённые данные показывают, что при влажности отдельных образцов 30 %, наиболее вероятные значения влажности частиц каолинита и монтмориллонита, рассчитанные по формулам (10), составляют 26 % и 37 %, соответственно. В минеральной смеси становится предпочтительным размещение молекул воды вокруг частиц монтмориллонита. При этом наиболее вероятные значения влажности частиц этих минералов составляют 13 % и 43 %, соответственно. Увеличение влажности до 50 % не меняет наблюдаемую закономерность. В минеральной смеси по сравнению с образцами отдельных минералов наблюдается снижение наиболее вероятной влажности частиц каолинита с 45 % до 33 % и увеличение влажности частиц монтмориллонита с 55 % до 73 %.

В пятом разделе исследованы изменения в спектрах растворов NaCl с увеличением его концентрации, которые будут в дальнейшем использоваться для увлажнения образцов исследуемых минералов. Получены спектры чистой воды и растворов NaCl с концентрациями 0,18 г/г (граммов NaCl на 100 г воды) и 0,36 г/г. Эти концентрации составляют 50 % и 100 % от предельной концентрации раствора NaCl при комнатной температуре. Установлено, что при увеличении концентрации соли полоса валентных колебаний воды сужается и сдвигается в сторону больших значений частот.

Зарегистрированные экспериментально изменения в ИК-спектрах водных растворов NaCl при росте концентрации соли интерпретированы с помощью кластерных ТФП расчётов. С целью выбора наиболее адекватного

обменно-корреляционного потенциала, при этом были проведены расчёты характеристик изолированной молекулы воды: расстояние O–H, угол H–O–H, полная энергия, частоты мод наиболее интенсивных колебаний с использованием различных обменно-корреляционных потенциалов. Наилучшее согласие частот полос ИК-спектра и полной энергии получается при использовании потенциала XLYP (обменно-корреляционный потенциал в ТФП), который и был использован в дальнейших расчётах.

Мы исходили из предположения, что раствор NaCl можно представить [A7] как совокупность кластеров чистой воды, частично диссоциированных молекул NaCl и полностью диссоциированных сольватированных ионов Na^+ и Cl^- . Представлены учитываемые в расчёте кластеры (рисунок 9), содержащие одну молекулу NaCl и 9 молекул воды. Кластеры A, B и C моделируют сольватные оболочки, взаимодействующие друг с другом при высокой концентрации растворенной соли. Пары кластеров D, E, F и G моделируют невзаимодействующие сольватные оболочки ионов Na^+ и Cl^- с различным распределением девяти молекул H_2O между ними.

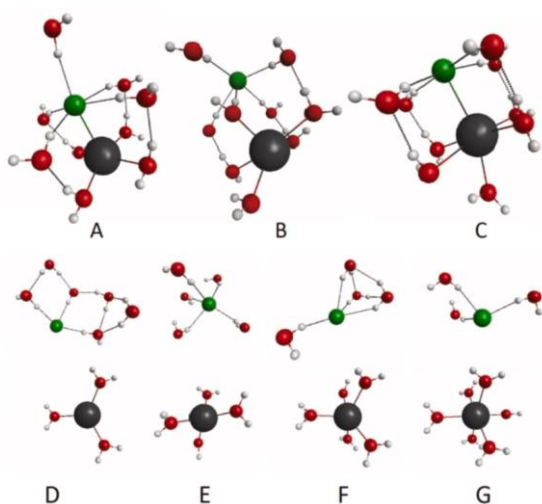


Рисунок 9 - Кластеры, содержащие девять молекул H_2O и одну молекулу NaCl.

Атомы обозначены символами:

● - H, ● - O, ● - Na и ● - Cl.

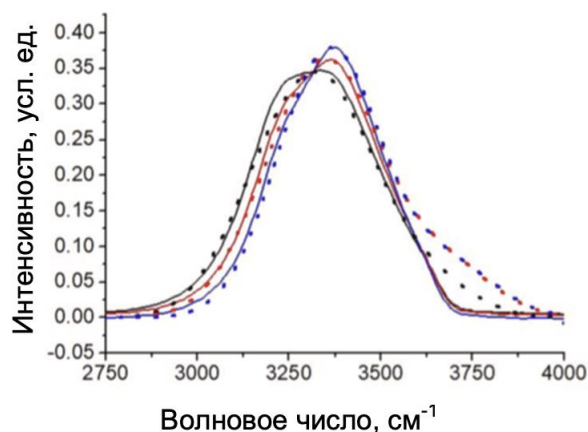


Рисунок 10. Экспериментальные полосы воды (черная линия), воды с добавкой NaCl в количестве 0,18 г/г (красная линия) и 0,36 г/г (синяя линия), а также расчётные полосы (пунктирные линии тех же цветов).

Теоретические спектры кластеров сольватных оболочек (см. рисунок 9), были определены при расчёте электронной структуры и профилей полос всех указанных кластеров при оптимизации пространственных положений атомов.

В этих случаях расчёты проводили независимо для кластеров сольватных оболочек ионов Cl^- и Na^+ , а профиль соответствующего базисного спектра получали путём суммирования рассчитанных профилей полос от кластеров ионов Cl^- и Na^+ . Экспериментальные спектры растворов были разложены на базисе, включающем теоретические спектры кластеров чистой воды и спектры кластеров А-Г (см. рисунок 9):

$$\psi(\text{раствор}) = \alpha_{\text{H}_2\text{O}} \varphi_{\text{H}_2\text{O}} + \sum_{X=A,B,\dots,G} \alpha_X \varphi_X. \quad (11)$$

Таблица 2 - Коэффициенты участия базисных спектров кластеров в разложениях экспериментальных спектров растворов NaCl с концентрациями 0,18 г/г и 0,36 г/г.

Базисный спектр	вода + NaCl, 0,18 г/г	вода + NaCl, 0,36 г/г
A*	0.1416	0.2242
B*	0.1983	0.3002
C*	0.1804	0.2814
9H ₂ O**	0.2402	
D***	0.0982	0.0700
E***	0.0199	0.0073
F***	0.0000	0.0002
G***	0.1225	0.1167

Примечание: * кластеры взаимодействующих сольватных оболочек, ** кластер воды, *** кластеры не взаимодействующих сольватных оболочек.

Теоретические спектры растворов, построенные по коэффициентам разложений (11) спектров растворов NaCl при концентрациях 0,18 г/г и 0,36 г/г (таблица 2), сопоставлены с экспериментальными спектрами (рисунок 10). Как видно из сравнения экспериментальных и теоретических спектров, теория хорошо воспроизводит наблюдающиеся экспериментально изменения в спектрах. Таким образом, проведённые расчёты в нашей работе [А7] подтвердили, что водные растворы NaCl содержат кластеры чистой воды и кластеры сольватированных молекул NaCl. При этом присутствуют кластеры как изолированных сольватированных ионов Na^+ и Cl^- , так и кластеры взаимодействующих сольватных оболочек, где ионы Na^+ и Cl^- не вполне утрачивают связь друг с другом. Эти факты позволяют сформулировать *третье* положение, выносимое на защиту.

В шестом разделе исследованы процессы, происходящие при увлажнении каолинита растворами NaCl различной концентрации. При

высушивании каолинита, предварительно увлажнённого солевыми растворами, его поверхность модифицируется за счёт адсорбции молекул NaCl, что приводит к изменению его свойств. Интерпретация спектральных изменений проведена с помощью кластерных ТФП расчётов.

В качестве предварительного исследования изучены процессы естественного увлажнения сухого каолинита и высыхания влажного каолинита при контакте с воздухом. Установлено, что предварительно высушенный каолинит набирает стабильную влажность 1.16 % при контакте с воздухом в течение 50 ... 60 минут, а каолинит, предварительно увлажнённый до влажности 26 % высыхает до постоянной влажности 1.20 % в течение 60 ... 70 минут [A3, A5]. Анализ полученных зависимостей влажностей образцов от времени контакта с воздухом показал, что для спектральных исследований увлажнённых образцов каолинита с целью обеспечения точности величин их влажностей в пределах 0,3 % продолжительность съёмки спектра не должна превышать 30 с. Это условие по точности измерения спектров выполнялось в ходе и дальнейших экспериментов.

Сравнение спектров сухого каолинита со спектрами каолинита, увлажнённого растворами NaCl и затем высушенного, показало их отличие (рисунок 11). Необходимо отметить, что полученные спектры отражают колебания атомов кристаллической решётки каолинита. Таким образом отличие спектров сухого минерала и минерала, увлажнённого раствором соли и затем высушенного, указывает на возможную модификацию его частиц за счёт адсорбции молекул NaCl из раствора на поверхностях частиц. С целью проверки этого предположения, мы рассчитали в работе [A5] возможные оптимальные положения молекулы NaCl вблизи гидроксильной базальной поверхности каолинита. Полученные энергетически выгодные пространственные расположения атомов (рисунок 12, а и б). Оба случая демонстрируют возникновение взаимодействия между ионами Cl⁻ молекулы NaCl и H⁺ гидроксильной поверхности. Таким образом, предположение о

возможности адсорбции молекул NaCl на базальных поверхностях каолинита подтверждается.

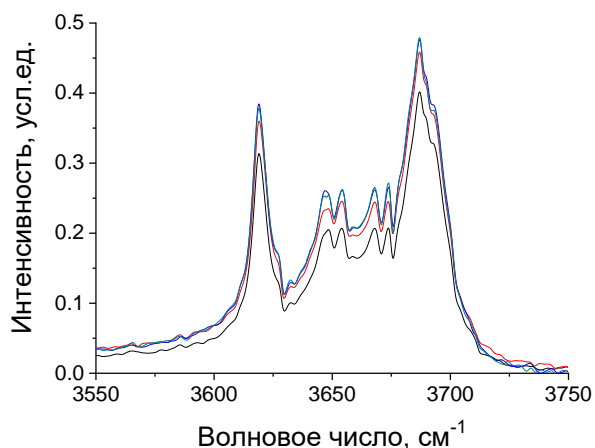


Рисунок 11 – ИК-спектры каолинита:

черная линия – сухого, **красная** – увлажнённого 50 % раствором NaCl и высушенного, **синяя** – увлажнённого 100 % раствором NaCl и высушенного, **зелёная** – увлажнённого 100 % раствором NaCl, и высушенного, а также после увлажнения и опять высушенного.

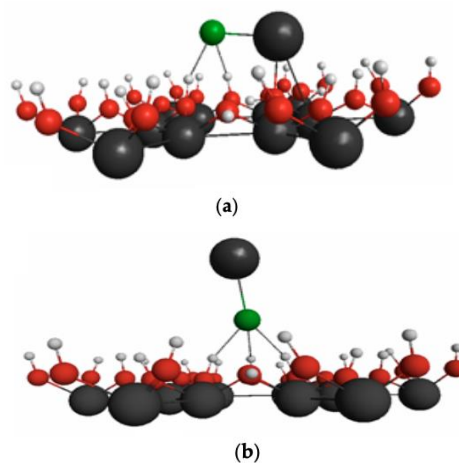


Рисунок 12 – Оптимальные положения молекулы NaCl вблизи гидроксильной поверхности каолинита: (a) молекулярная ось параллельна поверхности, (b) молекулярная ось перпендикулярна поверхности. Атомы обозначены символами: ● - H, ● - O, ● - Na и ● - Cl.

Выше было отмечено, что спектры воды и растворов NaCl отличаются (см. рисунок 10). С ростом концентрации раствора происходит сдвиг максимума полосы валентных колебаний молекул воды в область больших частот и её сужение. В спектрах каолинита, увлажнённого водой, растворами NaCl с концентрациями 50 % и 100 %, качественно происходят те же трансформации полосы, однако формы полос в спектрах растворов и растворов (рисунок 13), увлажняющих минерал, заметно отличаются.

Для анализа изменений в спектрах проведём сечение спектров (см. рисунок 13) на вертикальной прямой **а-а**, расположенной в области наибольшего изменения интенсивностей при переходе от спектра к спектру. Изменение интенсивности **ОА** при переходе от спектра дистиллированной воды к спектру каолинита, увлажнённого дистиллированной водой, демонстрирует влияние эффекта адсорбции на этот спектр. Изменение интенсивности **ОВ** при переходе от спектра воды к спектру наиболее солёного раствора демонстрирует влияние эффекта сольватации. Как видно,

интенсивность ОВ больше, чем интенсивность ОА, что означает преобладание эффекта сольватации над эффектом адсорбции во влиянии на спектр.

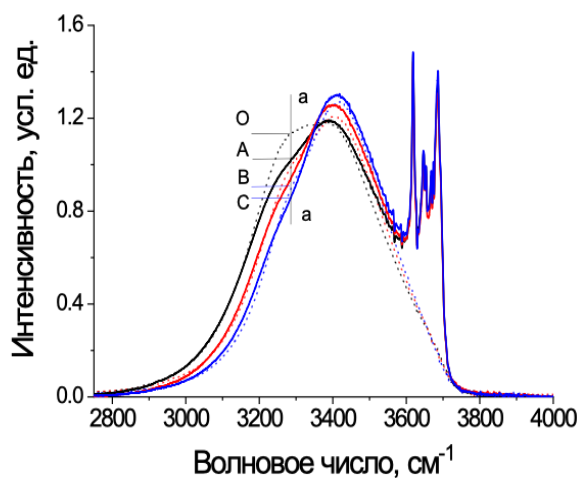


Рисунок 13 – ИК-спектры увлажнённого каолинита (сплошные линии) и растворов, использованных для увлажнения (пунктирные). Линии **черного** цвета - увлажнитель вода, **красного** - увлажнитель 50 % раствор NaCl, **синего** - увлажнитель 100 % раствор NaCl.

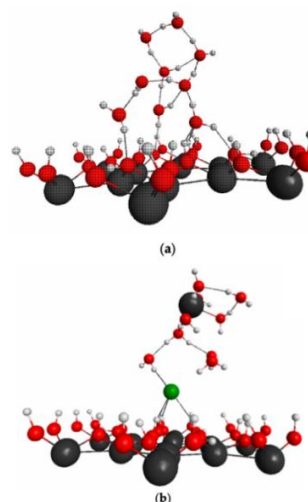


Рисунок 14 – Оптимизированные пространственные положения атомов в кластерах воды (a) и раствора хлорида натрия (b) вблизи гидроксильной поверхности каолинита. Атомы обозначены символами: ● - H, ● - O, ● - Na и ● - Cl.

Эффект адсорбции молекул воды при увлажнении образца каолинита наиболее засоленным раствором отражён (см. рисунок 13) изменением интенсивности ВС. Влияние эффекта адсорбции уменьшается с увеличением концентрации соли увлажняющего раствора [A5] и отражается меньшим изменением интенсивности ВС по сравнению со случаем увлажнения чистой водой (ОА). Это можно объяснить удерживанием молекул H_2O от растекания по базальным поверхностям каолинита ионами сольватных оболочек.

Для выяснения механизма проявления в спектрах эффектов сольватации и адсорбции были выполнены расчёты оптимальных положений атомов кластеров воды и раствора хлорида натрия после их взаимодействия с гидроксильной поверхностью каолинита. Эффект адсорбции (рисунок 14, a) представляется образованием химической связи между ионами О⁻ молекул воды и ионами Н⁺ гидроксильной поверхности частиц минерала. Если же разместить кластер раствора NaCl вблизи этой поверхности, то ион Cl⁻ замещает ионы кислорода в этих связях (см. рисунок 14, b). Возникающее взаимодействие приводит к тому, что ион Cl⁻ покидает кластер раствора, а

молекулы воды сольватной оболочки перемещаются к иону Na^+ . В результате расстояние между ионами Na^+ и Cl^- увеличивается до 6,74 Å. Таким образом, расчёт подтвердил гипотезу о том, что удержание сольватными оболочками молекул воды препятствует их адсорбции и позволяет сформулировать *четвёртое* положение, выносимое на защиту.

В заключении представлены **основные результаты и выводы:**

1. При увеличении влажности увлажнённого водой каолинита, наблюдается сдвиг максимума полосы валентных колебаний H_2O ($\sim 3400 \text{ см}^{-1}$) в сторону меньших частот и рост её интенсивности, что можно объяснить образованием химической связи атомов базальной поверхности с молекулами воды, приводящей к увеличению эффективной массы осцилляторов и их количества.

2. Ширина полосы валентных колебаний воды в ИК-спектрах глинистых минералов уменьшается по мере формирования слоёв адсорбированной воды, достигая значений, характерных для жидкой воды, при влажностях выше предела пластичности (раскатывания).

3. Зависимости коэффициентов участия спектра воды в разложении ИК-спектров увлажнённых минералов от влажности образцов демонстрируют изменение наклона при влажностях, соответствующих пределам пластичности и текучести, то есть ИК-спектры показывают пластические характеристики глинистых материалов.

4. Способность ИК-спектров предоставлять информацию о пластичности увлажнённых образцов позволяет предложить спектроскопический метод определения пределов пластичности и текучести алюмосиликатных материалов по данным ИК-спектроскопии, который основан на анализе зависимостей коэффициентов разложения спектров увлажнённых материалов по базисным спектрам минерала и воды от влажности образцов.

5. Преимуществами спектроскопического метода определения пределов пластичности и текучести являются высокая точность,

неразрушаемость образцов и возможность автоматизации, что выгодно отличает его от трудоёмких регламентных стандартных методов.

6. Теоретическое моделирование в кластерном приближении подтвердило, что гидроксильная базальная поверхность каолинита (001) обладает значительно большей гидрофильностью, чем силоксановая.

7. Адсорбция молекул воды на гидроксильных базальных поверхностях приводит к значительному увеличению валентного угла Н-О-Н в молекулах воды, что свидетельствует об ослаблении внутримолекулярных связей под влиянием взаимодействия с поверхностью.

8. Расчётные ИК-спектры адсорбированных слоёв воды достаточно точно воспроизводят экспериментально наблюдаемые сдвиги полос валентных колебаний в зависимости от влажности.

9. Показано, что в механической смеси каолинита и монтмориллонита в равных долях молекулы воды преимущественно адсорбируются частицами монтмориллонита, причём при определённой влажности смеси влажность подсистемы монтмориллонита существенно выше, чем подсистемы каолинита.

10. ИК-спектры увлажнённых в разной степени смесей каолинита и монтмориллонита позволяют выявить те влажности, которые соответствуют пределам пластичности и текучести самих компонентов смеси.

11. Теоретически и экспериментально показано, что увеличение концентрации NaCl в растворе приводит к сдвигу максимума полосы валентных колебаний воды в ИК-спектрах растворов в сторону больших волновых чисел и уменьшению её ширины, что возможно объяснить изменением относительного количества кластеров чистой воды и кластеров сольватированных ионов.

12. При высушивании каолинита, предварительно увлажнённого солевыми растворами, молекулы NaCl сорбируются на его поверхности, преимущественно на гидроксильной, что приводит к усилению взаимодействия NaCl с поверхностными ОН-группами, и проявляется в увеличении интенсивности полос валентных колебаний гидроксильных групп каолинита.

13. Сольватация ионов NaCl в растворе затрудняет адсорбцию молекул воды на базальных поверхностях каолинита, и при этом адсорбированные на поверхности молекулы воды стремятся участвовать в формировании сольватных оболочек ионов соли.

14. Предложен метод спектроскопического анализа физических свойств алюмосиликатов, который является эффективной альтернативой стандартным методикам определения пластических характеристик алюмосиликатных материалов, и по результатам использования этого метода получен патент РФ (регистрационный номер RU 2021664527 от 30.09.2021).

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pavlidou, S. A review on polymer-layered nanocomposites / S. Pavlidou, C.D. Papaspyrides // *Progress in Polymer Science*. – 2008. – Vol. 33. – P. 1119–1198.
2. Mousavinejad, T. A novel water-based epoxy coating using self-doped polyaniline-clay synthesized under supercritical CO₂ condition for the protection of carbon steel against corrosion / T. Mousavinejad, M. R. Bagherzadeh, E. Akbarinezhad, M. Ahmadi, M. J.-F. Guinel // *Progress in Organic Coatings*. – 2015. – Vol. 79. – P. 90-97.
3. Unuabonah, E. I. Clay-polymer nanocomposites (CPNs): Adsorbents of the future for water treatment / E. I. Unuabonah, A. Taubert. // *Applied Clay Science*. – 2014. – Vol. 99. – P. 83-92.
4. Aznárez, A. Catalysts based on pillared clays for the oxidation of chlorobenzene/ A. Aznárez, R. Delaigle, P. Eloy, E.M. Gaigneaux, S.A. Korili, A. Gil // *Catalysis Today*. – 2015. – Vol. 246. – P. 15-27.
5. Pontes, L.F.B.L. Gas sensor based on montmorillonite/polypyrrole composites prepared by in situ polymerization in aqueous medium / L.F.B.L. Pontes, J.E.G. de Souza, A. Galembeck, C.P. de Melo // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2013. Vol. 177. – P. 1115-1121.
6. Maghear, A. Tetrabutylammonium-modified clay film electrodes: Characterization and application to the detection of metal ions / A. Maghear, M. Tertiş, L. Fritea, I.O. Marian, E. Indrea, A. Walcarius, R. Săndulescu // *Talanta*. – 2014. Vol. 125. – P. 36-44.
7. Plachá, D. Modified clay minerals efficiency against chemical and biological warfare agents for civil human protection / D. Plachá, K. Rosenbergová, J.Slabotínský, K. Mamulová Kutlákova, S. Študentová, G. Simha Martynková // *Journal of Hazardous Materials*. – 2014. – Vol. 271. – P. 65-72.
8. Carretero, M.I. Clays, Drugs, and Human Health / M.I. Carretero, C.S.F. Gomes, F. Tateo // *Developments in Clay Science*. – 2013. Vol. 5. – P. 711-764.
9. Landais, P. Clays in natural and engineered barriers for radioactive waste confinement / P. Landais, J.-F. Aranyossy // *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*. 2011. – Vol. 36 (17–18). – P. 1437.
10. Nehdi, M.L. Clay in cement-based materials: Critical overview / M.L. Nehdi // *Construction and Building Materials*. – 2014. – Vol. 51. – P. 372-382.
11. Dondi, M. Clays and bodies for ceramic tiles: Reappraisal and technological classification / M. Dondi, M. Raimondo, C. Zanelli // *Applied Clay Science*. – 2014. -Vol. 96. – P. 91-109.
12. Wagner, J.-F. Mechanical Properties of Clays and Clay Minerals / J.-F. Wagner // *Developments in Clay Science*. – 2013. – Vol. 5. – P. 347-381.
13. Andrade, F.A. Measuring the plasticity of clays / F.A. Andrade, H.A. Al-Qureshi, D. Hotza // *Applied Clay Science*. – 2011.- Vol. 51.- P. 1–7.
14. Tiwari, B. A new correlation relating the shear strength of reconstituted soil to the proportions of clay minerals and plasticity characteristics/ B. Tiwari, B. Ajmera// *Applied Clay Science*. -2011.- Vol. 53. – P. 48–57.

15. Zhao, H. Effects of chemical stabilizers on an expansive clay/ H. Zhao, L. Ge, T.M. Petry, Y.-Z. Sun // *KSCE Journal Civil Engineering*. - 2014.- Vol. 18. – P. 1009–1017.

16. Chen, J. Mechanism research on surface hydration of kaolinite, insights from DFT and MD simulations / J. Chen, F.-F. Min, L.-Y. Liu, C.-F. Liu // *Applied Surface Science*. -2019.- Vol. 476.- P. 6–15.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА

A1. **Nazdracheva, T.F.** Study of the Features of the Formation of Water Films on the Surfaces of Montmorillonite and Kaolinite by Infrared Spectroscopy / T.F. Nazdracheva, A.V. Kukharskii, A.S. Kasprzhitskii, G.I. Lazorenko, V.A. Yavna, A.G. Kochur // *Optics and Spectroscopy*. - 2021.- Vol.- 129.- P.-270–275.

A2. Yavna, V. Ab initio simulation of the IR spectrum of hydrated kaolinite / V. Yavna, **T. Nazdracheva**, A. Morozov, Y. Ermolov, A. Kochur// *Crystals*. - 2021. - Vol. 11 (9). - 1146.

A3. **Наздрачева, Т.Ф.** Влияние хлорида натрия на форму полос ИК-спектра увлажненного каолинита при влажности вблизи порога раскатывания / Т.Ф. Наздрачева, А.В. Морозов, В.А. Явна, А.Г. Кочур // *Транспорт: наука, образование, производство: сборник научных трудов международной научно-практической конференции, Ростов-на-Дону, 25–27 апреля 2022 года. Том 3. – Ростов-на-Дону: Ростовский государственный университет путей сообщения 2022. – С. 144-150.*

A4. **Nazdracheva, T.F.** Study of hydration of kaolinite and montmorillonite mixture by IR spectroscopy / T. Nazdracheva, A. Morozov, V. Yavna, A. Kochur // *Journal of Molecular Structure*. – 2022. – Vol. 1250. – Part 3. – 131871.

A5. Morozov, A. Effect of Sodium Chloride on the Profiles of the IR Spectrum Bands of Kaolinite at Moistures under Plastic Limit / A. Morozov, **T. Nazdracheva**, A. Kochur, V. Yavna // *Crystals*. - 2022. - Vol. 12 (9). – 1224.

A6. **Nazdracheva, T.** Data on FTIR spectra of the clays KGa-1b and STx-1b and their mixtures at different moistures / T. Nazdracheva, A. Morozov, V. Yavna, A. Kochur // *Data in Brief*. - Vol. 42.- 108282.

A7. Morozov, A. Manifestation of hydration of Na⁺ and Cl⁻ ions in the IR spectra of NaCl aqueous solutions in the range of 2750–4000 cm⁻¹ / A. Morozov, **T. Nazdracheva**, A. Kochur, V. Yavna // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2023. – Vol. 287. – Part 2. – 122119.

Работа выполнена при поддержке грантов: Российский научный фонд, грант №.21-79-20005, 2021 - 2024 годы; Государственное задание Федерального агентства железнодорожного транспорта, грант РОСЖЕЛДОР Протокол №ВЧ-23 от 15.04.2020.