

03;05;12

Влияние морфологии глин на релаксацию воды

© И.В. Лунев, Р.Р. Нигматуллин, А.Ю. Завидонов, Ю.А. Гусев, И.Р. Манюров

Казанский государственный университет,
420008 Казань, Россия
e-mail: Ivan.Lounev@ksu.ru

(Поступило в Редакцию 27 октября 2000 г.)

Мы представляем измерения частотной зависимости диэлектрической проницаемости воды в каолините кальция (глина). Показывается, что в дипольную релаксацию воды дают вклад два механизма. Один механизм обусловлен водой в свободном объеме порового пространства глины, в то время как второй механизм обусловлен связанной водой, покрывающей поверхность порового пространства. Для описания экспериментальных данных используется фрактальная модель среды. Теория способна воспроизвести основные особенности частотной зависимости диэлектрической проницаемости в широком диапазоне содержания воды в образце.

Физические эффекты, проявляющиеся при взаимодействии воды с глинистыми минералами, играют важную роль в ряде областей строительства, геодезии, нефтедобывающей промышленности и других сферах. Крайне важно получить информацию о взаимодействии приповерхностных молекул воды с молекулярной структурой глиноземов. Эффекты насыщения глин водой до "связывания" больших объемов H_2O широко используются в строительстве. Несмотря на широкое практическое применение этого эффекта в разных областях промышленности, механизм взаимодействия глин с водой на молекулярном и промежуточном (мезоскопическом) уровнях на настоящий момент изучен недостаточно.

Важную информацию о характере взаимодействия воды с глиноземом на мезоскопическом уровне могут дать данные диэлектрической спектроскопии [1]. Нами были получены низкочастотные спектры диэлектриче-

ской релаксации в системе глина–вода для различных концентраций H_2O (12, 33, 52, 75, 92%) при температуре $22^\circ C$. Образец глины приготовлен в Лаборатории дисперсных систем сотрудниками академика Ф.Д. Овчаренко (Украина, Киев) согласно методике, описанной в [2]. Для проведения измерений образец готовился следующим образом. Изготавливалась таблетка толщиной 0.2 mm методом прессования. Образец помещался в вакуумную печь, где в течение 48 h откачивался воздух. Насыщение водой происходило в течение 48 h в эксикаторе над поверхностью насыщенных растворов солей. В качестве образца глины использовался каолинит кальция. Непосредственные измерения проводились на низкочастотном диэлектрическом спектрометре "Shlumberger" в диапазоне частот от 10^{-4} до 10^5 Hz. Использовалась двухэлектродная титановая измерительная ячейка

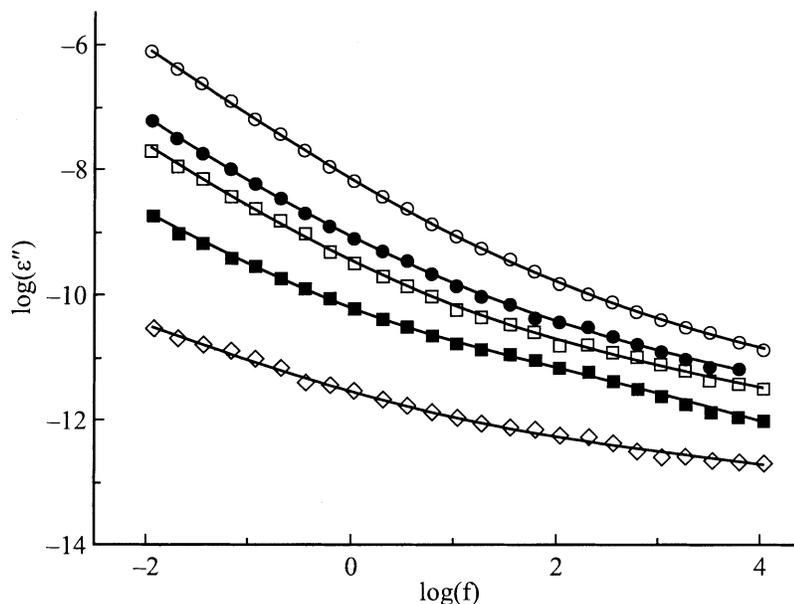


Рис. 1. Частотная зависимость мнимой части диэлектрической восприимчивости при различном содержании воды в образце: \circ — 92, \bullet — 75, \square — 53, \blacksquare — 33, \diamond — 12%. Сплошные кривые — теоретический расчет.

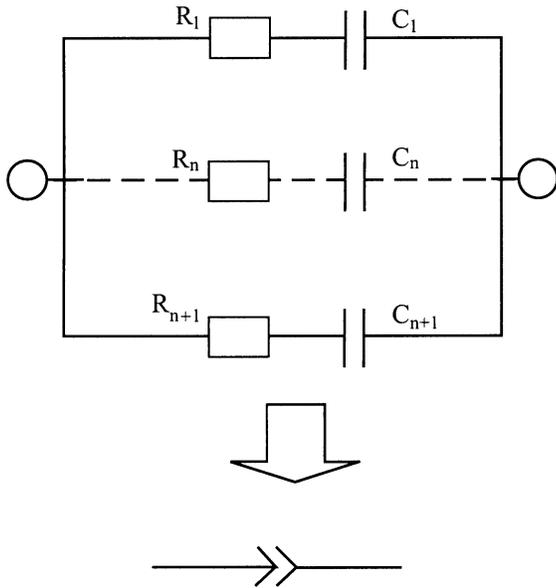


Рис. 2. Структуры рекап-элемента образованного из самоподобных цепей Фостера.

с внутренним диаметром 30 mm, которая помещалась в систему термостатирования; точность поддержания температуры составляла $\pm 0.1^\circ\text{C}$.

Результаты измерений мнимой части диэлектрической проницаемости представлены на рис. 1. Для интерпретации этих измерений мы используем модель фрактальной среды, предложенной в [3]. В этой модели проводящая среда (вода), заполняющая поровое пространство глины, описывается в терминах так называемых "рекапов" (сопротивление + емкость). Фактически, "рекап" представляет самоподобную RC-цепочку (рис. 2), образованную из цепей Фостера [3]. Для образования одного рекап-элемента с импедансом вида $Z(j\omega) = C_\nu(j\omega)^{-\nu}$ ($0 \leq \nu \leq 1$) составляющие элементы самоподобной RC-ячейки должны подчиняться соотношениям вида

$$\frac{R_n}{R_{n+1}} = a, \quad \frac{C_n}{C_{n+1}} = b,$$

где a и b являются константами, не зависящими от частоты.

Как будет видно ниже, наши эксперименты показывают, что в глине существует два типа воды: связанная вода и вода, находящаяся в свободном объеме. Следовательно, эквивалентная цепь среды может быть представлена в виде параллельного соединения двух "рекапов" (рис. 3). Проводимость такого "рекапа" определяется выражением [3]

$$G(\omega) = C_1(j\omega)^n + C_2(j\omega)^m, \quad (1)$$

где C_1, C_2, n и m являются константами.

Эти константы зависят от отношения $\ln a / \ln b$ и определяют характер самоподобия (фрактальности) среды.

Для расчета этих параметров необходима более детальная модель фракталов, которая в данной работе не рассматривается. Поэтому в первом приближении мы будем вычислять эти константы, аппроксимируя экспериментальные данные теоретическими формулами с использованием метода наименьших квадратов. Так как на рис. 1 приведена зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости ε'' от частоты, мы связываем проводимость $G(\omega)$ и $\varepsilon''(\omega)$ с помощью формулы

$$\varepsilon''(\omega) = -\text{Re} \left[\frac{jG(\omega)}{G_0\omega} \right], \quad (2)$$

где C_0 — емкость ячейки спектрометра.

Используя формулы (1), (2), $\varepsilon''(\omega)$ может быть записана в виде

$$\varepsilon''(f) = \frac{A}{f^{1-n}} + \frac{B}{f^{1-m}}, \quad (3)$$

где

$$A = \frac{C_1 \cos(\pi n/2)}{C_0 (2\pi)^{1-n}}, \quad B = \frac{C_2 \cos(\pi m/2)}{C_0 (2\pi)^{1-m}}.$$

Здесь f — линейная частота в герцах ($\omega = 2\pi f$). Используя метод наименьших квадратов, мы нашли параметры $A, B, 1-n$ и $1-m$, аппроксимируя экспериментальные данные формулой (3). Как видно из рис. 1, наша теория хорошо описывает экспериментальные данные. Зависимости параметров $1-n$ и $1-m$ как функции

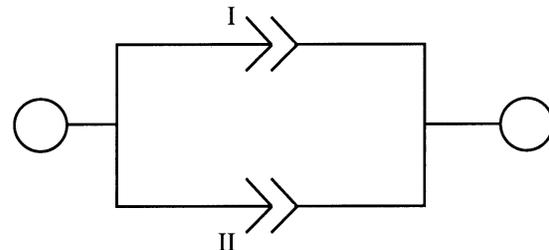


Рис. 3. Эквивалентная схема системы глина-вода. I и II — связанная вода и вода в свободном объеме.

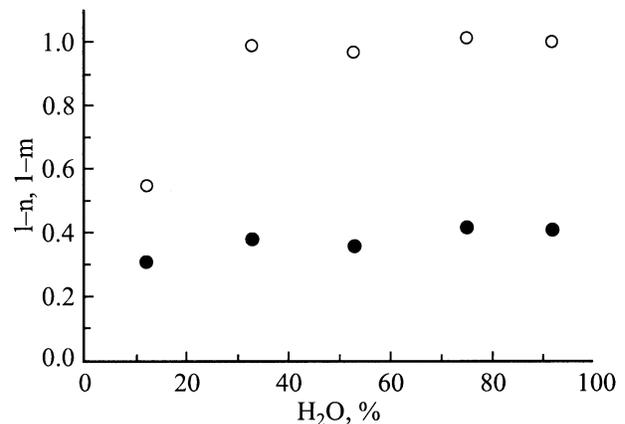


Рис. 4. Зависимости показателей $1-n$ (○) и $1-m$ (●) от содержания воды (%) в образце.

влажности представлены на рис. 4. Видно, что для образцов с влажностью больше 33%, показатели $1 - n$ и $1 - m$ в пределах ошибок экспериментальных данных и метода наименьших квадратов практически не зависят от влажности. Так как в этой области $1 - n \sim 1$, то член A/f^{1-n} в выражении (3) соответствует дебаевской релаксации. Следовательно, этот вклад должен быть приписан воде, находящейся в свободном объеме. С другой стороны, показатель $1 - m$ существенно отличается от 1 ($1 - m \sim 0.4$). Это предполагает, что вклад B/f^{1-m} в (4) обусловлен связанной водой, т.е. водой, покрывающей поверхность порового пространства глины. Радикальное отличие свойств связанной воды от свойств воды в свободном объеме отмечалось в [2]. Это отличие обусловлено взаимодействием воды с поверхностью порового пространства и фрактальными свойствами поверхности этого пространства [3,4]. При влажности 12% показатель $1 - n$ резко уменьшается, в то время как показатель $1 - m$ не испытывает существенных изменений (рис. 4). Следовательно, можно предположить, что при влажности 12% практически вся вода находится в связанном состоянии.

Таким образом, анализ экспериментальных данных показывает, что фрактальная геометрия поверхности порового пространства глин оказывает существенное влияние на частотное поведение диэлектрической проницаемости насыщающего флюида.

Список литературы

- [1] *Shahidi M., Hasted J.B., Jonsher A.K.* // Nature. 1975. Vol. 258. P. 595–597.
- [2] *Овчаренко Ф.Д.* Гидрофильность глин и глинистых минералов. Киев: Изд-во Академии наук Украинской ССР, 1961. 292 с.
- [3] *Mehaute A., Nigmatullin R.R., Nivanen L.* Fleches du temps et geometrie fractale. Paris: Hermes, 1998. 250 p.
- [4] *Feldman Yu.D., Nigmatullin R.R., E. Polygalov* // Phys. Rev. E. 1998. Vol. 58. P. 7561–7569.