

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

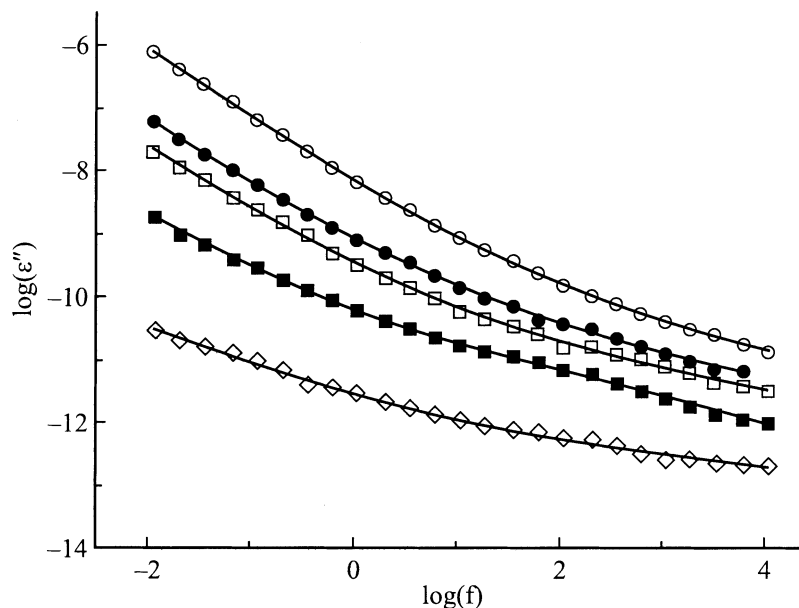
(Поступило в Редакцию 27 октября 2000 г.)

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.

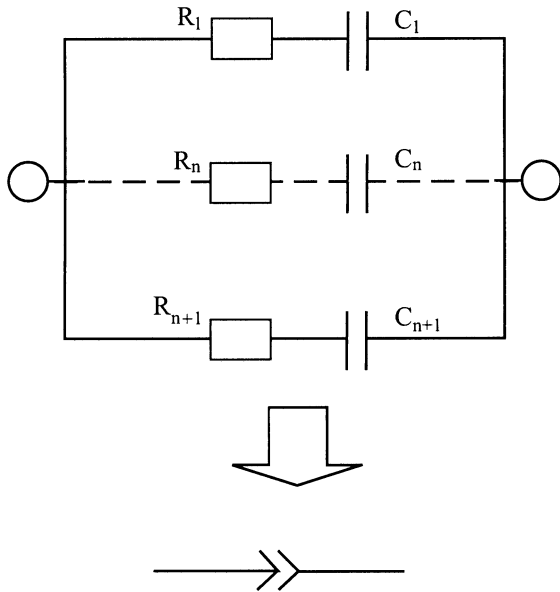
Физические эффекты, проявляющиеся при взаимодействии воды с глинистыми минералами, играют важную роль в ряде областей строительства, геодезии, нефтедобывающей промышленности и других сферах. Крайне важно получить информацию о взаимодействии приповерхностных молекул воды с молекулярной структурой глиноземов. 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 проницаемости 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  $\varepsilon''$  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.

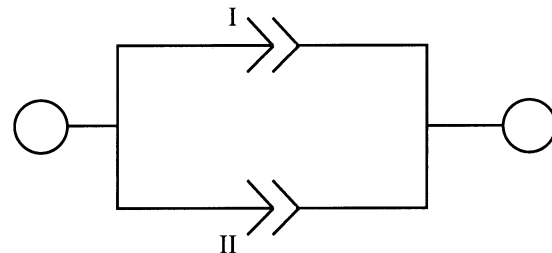
Используя формулы (1), (2),  $\varepsilon''(\omega)$  может быть записана в виде

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

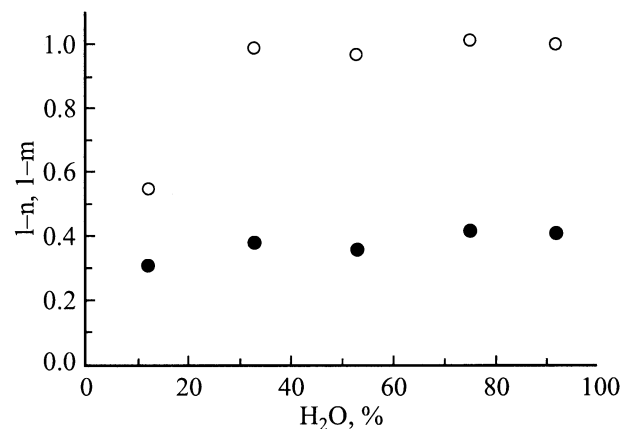
где

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

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.