

И.В. Лунёв, Р.Р. Нигматуллин, А.Ю. Завидонов, Ю.А. Гусев

Казанский государственный университет, физический факультет

Кремлевская 18, Казань, 420008, Россия

E-mail: Ivan.Lounev@ksu.ru

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДЫ В ГЛИНАХ

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 глинозёмов. Применение эффекта насыщения глин водой до “связывания” больших объёмов H_2O широко используется в строительстве. Несмотря на широкое прак-

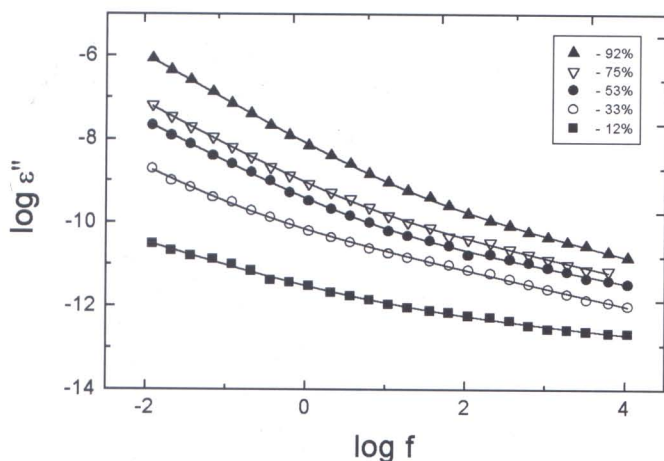


Рис. 1. Частотная зависимость $\epsilon''(f)$ для образцов с различным содержанием воды (%). Сплошные кривые — результат теоретического расчета по формуле (3).

тическое 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 глинозёмом на мезоскопическом уровне могут дать данные диэлектрической спектроскопии (Shahidi et al., 1975). Нами были получены низкочастотные спектры диэлектрической релаксации в системе “глина-вода” для различных концентраций H_2O (12%, 33%, 52%, 75%, 92%) при температуре 22 °С. Образец глины был приготовлен в лаборатории дисперсных систем сотрудниками академика Ф.Д. Овчаренко (Украина, Киев) согласно методике, описанной в (Овчаренко, 1961). Для проведения измерений образец готовился следующим образом. Изготавливалась таблетка толщиной 0,2 мм методом прессования. Образец помещался в вакуумную печь, где в течение 48 часов откачивался воздух. Насыщение водой происходило в течение 48 часов в эксикаторе над поверхностью насыщенных растворов солей. В качестве образца глины использовался каолинит кальция. Непосредственные измерения проводились на низкочастотном диэлектрическом спектрометре “Schlumberger” в диапазоне частот от 10^{-4} до 10^5 Гц. Использовалась двухэлект-

родная титановая измерительная ячейка с внутренним диаметром 30 мм, 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 (Mehaute et al., 1998). В этой модели проводящая среда (вода), заполняющая поровое пространство глины, описывается в терминах так называемых “рекапов” (сопротивление + ёмкость). Фактически, “рекап” представляет самоподобную RC цепочку (Рис. 2), образованную из цепей Фостера (Mehaute et al., 1998). Для образования одного «рекап-элемента» с импедансом вида

$$Z(j\omega) = C v(j\omega)^{-v} \quad (0 \leq v \leq 1)$$

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

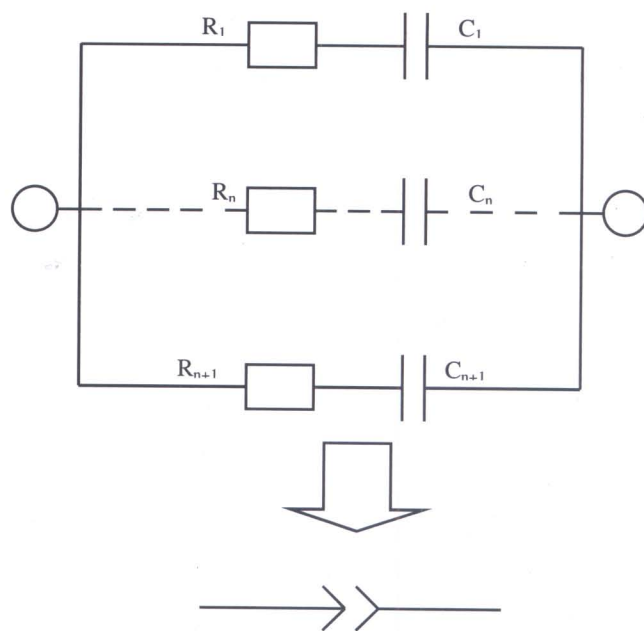


Рис. 2. Структура “рекап-элемента”, удовлетворяющего критерию самоподобия цепей Фостера.

вода, и вода, находящаяся в свободном объёме.

Следовательно, эквивалентная цепь среды может быть представлена в виде параллельного соединения двух “рекапов” (Рис. 3). Проводимость такого “рекапа” определяется выражением (Mehaute et al., 1998):

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

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 данном сообщении не рассматривается. Поэтому в первом приближении мы будем вычислять эти константы, аппроксимируя экспериментальные данные теоретическими формулами с использованием метода наи-

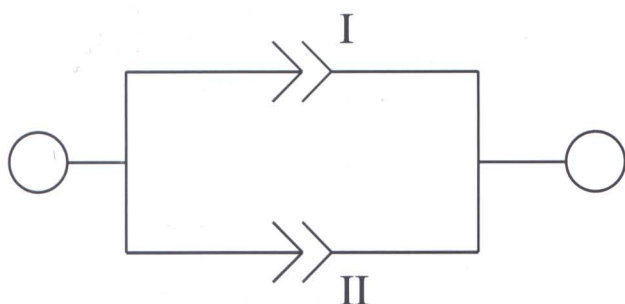


Рис. 3. “Рекап-элементы” системы “глина-вода”. Связанная вода и вода в свободном объеме характеризуются индексами “I” и “II” соответственно.

меньших квадратов.

Так как на рис. 1 изображена зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости ϵ'' от частоты, мы связываем проводимость $G(\omega)$ и $\epsilon''(\omega)$ с помощью формулы:

$$\epsilon''(\omega) = -\text{Re} \left[\frac{jG(\omega)}{C_0 \omega} \right] \quad (2)$$

где C_0 – ёмкость ячейки спектрометра. Используя формулы (1, 2), $\epsilon''(\omega)$ может быть записана в виде:

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

где

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

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.

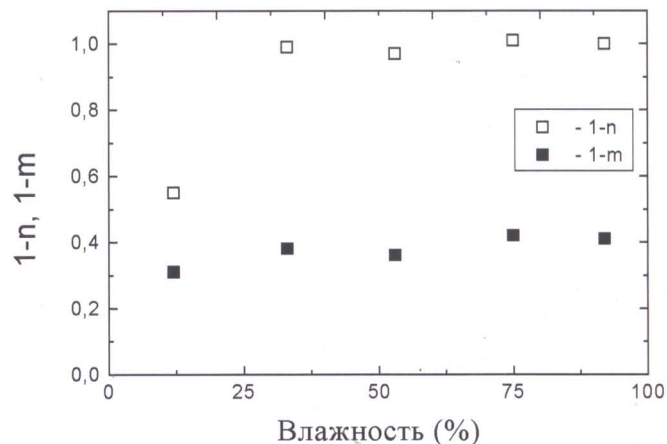


Рис. 4. Зависимости показателей $1-n$ и $1-m$ от содержания воды (%) в образце.

Зависимости параметров $1-n$ и $1-m$ как функции влажности представлены на рис. 4. Из этого рисунка 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, то есть водой, покрывающей поверхность порового пространства глины. Радикальное отличие свойств связанной воды от свойств воды в свободном объеме отмечалось в (Овчаренко, 1961). Это отличие обусловлено взаимодействием воды с поверхностью порового пространства и фрактальными свойствами поверхности этого пространства (Mehaute et al., 1998; Feldman et al., 1998).

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 глины оказывает существенное влияние на частотное поведение диэлектрической проницаемости насыщающего флюида.

Литература

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