

Науки о земле

Инженерная геология, мерзлотоведение и грунтоведение

Макеева Г.Г., кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова

СВОЙСТВА ПЛЕНОК СВЯЗАННОЙ ВОДЫ ГЛИНИСТЫХ ГРУНТОВ ОСАДОЧНОГО ГЕНЕЗИСА ПРИ РАЗНЫХ МЕХАНИЗМАХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

Установлены свойства пленок связанной воды глинистых грунтов осадочного генезиса при разных механизмах фазовых переходов I рода, II рода и I рода, подобного второму.

Ключевые слова: связанная вода, глинистый грунт, диэлектрическая проницаемость, дисперсная система.

ADSORBED WATER FILM PROPERTIES IN CLAY SOILS OF THE SEDIMENTARY GENESIS AT DIFFERENT MECHANISMS OF PHASE TRANSITIONS

The properties of adsorbed water films for clay soil of sedimentary genesis with the different mechanisms of phase transitions I, II, and I kind like to the second were received.

Keywords: clay bound water, clay soil, permittivity, disperse system.

Наноразмерные эффекты в пленках связанной воды оказывают существенное влияние на механизм фазовых переходов, структуру и физические свойства пленок связанной воды дисперсных систем, которые являются основой для получения достоверной информации об их свойствах прямыми и косвенными методами, а также служат базой для разработки теоретических и методических основ нанотехнологий [2-9]. Новый подход, основанный на единичных квантово-механических позициях, с использованием принципов частичного равновесия методов химической термодинамики и методов физико-химической гидродинамики и кинетики взаимодействия позволил разработать основы теории гидратации гетерогенной поверхности с полярным упорядочением слоев в дисперсных грунтах осадочного генезиса [10].

Установлены свойства пленок связанной воды глинистых грунтов при разных механизмах фазовых переходов I рода, II рода и I рода, подобного второму. Для пленок связанной воды дисперсных систем в один монослой (≈ 1 нм) с фазовым переходом связанной воды I рода характерно: изменение плотности воды в зависимости от гетерогенной поверхности, изменение концентрации подвижных ионов воды как функция расстояния и температуры (давления), выделение тепла, замена температуры фазового перехода воды температурой структурной неустойчивости (T_c), сдвиг температуры фазового перехода ($T_{свз}$) в высокотемпературную область, возможность применения к молекулярному состоянию воды законов для неполярных молекул или газов.

Для диэлектрической проницаемости грунтов в области связанной воды свойственна электронная поляризация смещения. Диэлектрическая проницаемость пленки связанной воды дисперсных систем не зависит от частоты электромагнитного поля, но зависит от температуры и соответствует диэлектрической проницаемости связанной воды на сверхвысоких частотах (>1000 МГц).

В точке Кюри диэлектрическая проницаемость соответствует диэлектрической проницаемости на СВЧ частотах (>1000 МГц) в зависимости энергетической неоднородности гетеро-

генной поверхности и структурно-текстурных особенностей грунта. Диэлектрическая проницаемость пленки связанной воды близка к показателю преломления, согласно уравнению Максвелла. Для диэлектрической проницаемости связанной воды характерна (спин-спиновая поляризация, фрёлиховская проводимость по выделенным спинам) и в связи с этим связь между поляризуемостью и диэлектрической проницаемостью связанной воды может быть описана уравнением Клаузиуса-Моссоти. Данная система может быть нагрета до температуры выше температуры кипения или переохлаждена ниже точки замерзания, что обусловлено разностью между температурой структурной неустойчивости воды ($T_{св.в}$) и температурой Кюри ($T_{в.п.}=T_c$) в 70°C . Для таких дисперсных систем возможно установить однородное состояние точки Кюри при стационарной дегидратации.

Для пленок воды переходного состояния в несколько десятков монослоев характерен фазовый переход II рода. Данная дисперсная система с пленкой воды переходного состояния начинает изменять свое фазовое состояние в более низкотемпературной области, $T < T_K$. Толщина водной пленки воды переходного состояния зависит от температуры. Диэлектрическая проницаемость в пленке воды переходного состояния зависит от температуры. С увеличением температуры диэлектрическая проницаемость уменьшается, а диэлектрические потери растут до точки Кюри T_c , при превышении T_c диэлектрическая проницаемость возрастает, а диэлектрические потери падают до температуры структурной неустойчивости (в области положительных температур). С понижением температуры (в области отрицательных температур) диэлектрическая проницаемость уменьшается до точки Кюри ($\approx -20^{\circ}\text{C}$), а потери – растут, далее от точки Кюри до температуры замерзания диэлектрическая проницаемость не зависит от температуры, а диэлектрические потери достигают максимума. Диэлектрическая проницаемость дисперсных грунтов воды переходного состояния обнаруживает дисперсию в зависимости от частоты электромагнитного поля.

Свойства пленок воды переходного состояния отличаются от свойств связанной и свободной воды, а плотность соответствует плотности связанной воды, но с другой энергией связи. Таким образом, пленка связанной воды, включающая пленку связанной воды и пленку воды переходного состояния, в дисперсных системах обладает свойствами двухмерного сегнетоэлектрика [1,10].

Для пленок связанной воды дисперсных систем в один монослой ($\sim 1\text{ нм}$) с фазовым переходом I рода подобного второму характерно: изменение плотности воды в зависимости от гетерогенной поверхности; энергия связи воды превышает величину слоевого заряда. Температура структурной неустойчивости пленки связанной воды в этом случае не отражает энергию связи слоя связанной воды, т.е. величину слоевого заряда. Энергия связи соответствует количеству 4-5 условных монослоев (для глинистых грунтов монтмориллонитового состава), и порядка 1-3 условных монослоев для глинистых грунтов каолинитового состава в зависимости от размерного эффекта, энергии связи и места локализации заряда. Температура структурной неустойчивости пленки связанной воды отражает энергию связи пленки трансляционное упорядоченной, значение температуры T_c фазовых переходов значительно превышают температуру T_c для пленок с фазовым переходом I рода. Пленка связанной воды в различных интервалах связанной воды зависит от температуры (давления), с увеличением температуры толщина пленки уменьшается за счет уменьшения трансляционного порядка в центре пленки. Для диэлектрической проницаемости связанной воды характерна электронная поляризация смещения; для таких дисперсных систем невозможно установить точку Кюри. Диэлектрическая проницаемость обнаруживает сложную дисперсию в зависимости от частоты электромагнитного поля. Установлены температурные интервалы низкочастотной и высокочастотной диэлектрической релаксации изученных грунтов [9].

Получены условия достижения равновесия на двух термодинамических границах прочно связанной воды и воды переходного состояния в дисперсных системах [1]. На этой основе проведен анализ достоверности определения плотности связанной воды прямыми и косвен-

ными методами [1], проведена оценка точности и достоверности определения плотности твердой фазы дисперсных грунтов разными методами [2-4]. Для дисперсных систем с фазовым переходом связанной воды I рода близкого ко II, прямыми и косвенными методами невозможно получить достоверные значения плотности связанной воды [1], извлечь достоверные значения ПТФ грунтов существующими лабораторными методами [2-4]. Это обусловлено невозможностью достижения термодинамического равновесия в точке Кюри или трикритической точке, которая описывается с помощью теории Ландау-Гинсбурга. Для таких дисперсных систем невозможно повысить разрешающую способность георадарного метода [8,9].

Таким образом, полученные данные являются основой для создания достоверной комплексной диэлектрической модели дисперсных грунтов как многокомпонентных, полидисперсных, полиминеральных систем с разными механизмами фазовых переходов связанной воды на СВЧ частотах.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Макеева Т.Г.* Определение плотности связанной воды дисперсных грунтов прямыми и косвенными методами // *Естественные и технические науки*, 2010, № 1, с.149-168.
2. *Макеева Т.Г.* О сходимости существующих методов определения плотности твердой фазы дисперсных грунтов // *Естественные и технические науки*, 2009, № 6, с.286-298.
3. *Макеева Т.Г.* Методические новации для уменьшения погрешности определения плотности твердой фазы дисперсных грунтов стандартным методом // *Естественные и технические науки*, 2009, № 5, с.179-188.
4. Оценка погрешности определения плотности твердой фазы дисперсных грунтов разными методами / *Макеева Т.Г., Гончарова Л.В., Трофимов В.А., Егоров Ю.М.* // *Вестн. Моск. Ун-та, Серия Геология*, 2010, № 2, с.37-44.
5. *Макеева Т.Г.* Классификация глинистых грунтов как дисперсных систем по плотности связанной воды // *Естественные и технические науки*, 2010, № 6, с.259-267.
6. *Макеева Т.Г.* Особенности наноразмерных эффектов в пленках связанной воды дисперсных систем. // *Материалы II Межд. конф. «Наноявления при разработке месторождений углеводородного сырья: от наноминералогии и нанохимии к нанотехнологиям»*, М., ЦМТ, 2010, с.253-261.
7. *Макеева Т.Г.* Фазовые переходы связанной воды дисперсных систем – как основа повышения достоверности информации при определении свойств грунтов прямыми и косвенными методами // *Материалы науч.-практ. конф. «Инжгео»*, Геленжик, 2010, eg@eage.ru.
8. *Макеева Т.Г.* Влияние структуры глинистых минералов на фазовые переходы связанной воды дисперсных грунтов при устройстве дорожных покрытий // *Материалы III Межд. конф. «От наноструктур, наноматериалов и нанотехнологии к наноиндустрии»* Ижевск, ИжГТУ, 2011, с.94-95.
9. *Макеева Т.Г., Егоров Ю.М.* Экспериментальное наблюдение фазового перехода связанной воды I рода подобного II в моно-и полиминеральных глинистых грунтах // *Мат-лы I Российского рабочего совещания «Глины, глинистые минералы и слоистые силикаты»* М.: ИГЕМ РАН, 2011, с.103-105.
10. *Макеева Т.Г.* Особенности процесса гидратации дисперсных грунтов осадочного генезиса // *Естественные и технические науки*, 2011, № 3, с.246-249.