

УДК 550.42+550.89+551.21+552.3+552.112+553.212+546.212+549.691

ВОССТАНОВЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ АДсорбЦИОННОГО РАВНОВЕСИЯ ПРЕСНЫХ ПОРОВЫХ РАСТВОРОВ ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ТЕМПЕРАТУРНЫМ КРИВЫМ ФАЗОВОГО СОСТАВА МЕРЗЛЫХ ПОРОД

И.А.Комаров

Московский Государственный Университет, геологический факультет, Москва

Работа выполнена при поддержке фонда РФФИ (РФФИ 98-05-64864)

Вестник ОГГГГН РАН № 2(12) 2000, т. 2

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/2-2000/empg_99/mineral_5.htm#begin

© 2000 ОИФЗ РАН, ОГГГГН РАН

В работе [1], изложены исходные предпосылки для оценки температуры замерзания и содержания незамерзшей воды, в пресных мерзлых породах. Обобщенное соотношение как в пресных, так и засоленных породах запишется в виде:

$$\sum_1^2 [\ln(m_j f_j)_i]_{T=T_3} = \sum_1^2 \left[-\frac{L\theta_i}{RT_0^2} \sum_1^n \frac{n}{n} \left(\frac{\theta_i}{T_0}\right)^{n-1} \right] + \sum_1^2 \left[\frac{\alpha_i \theta_i^2}{RT_0^2} \sum_1^n \frac{n}{n+1} \left(\frac{\theta_i}{T_0}\right)^{n-1} \right] +$$

$$\sum_1^2 \left[\frac{\beta_i \theta_i^3}{RT_0^2} \sum_1^n \frac{n}{n+2} \left(\frac{\theta_i}{T_0}\right)^{n-1} \right] + \sum_1^2 \left[\frac{\gamma_i \theta_i^4}{RT_0^2} \sum_1^n \frac{n}{n+3} \left(\frac{\theta_i}{T_0}\right)^{n-1} \right] +$$

$$\frac{I}{R} \left[\frac{(T_v - T_0) + \theta_i}{T_v (T_0 - \theta_i)} \right] \sum_i^2 (H_j^0 - H_j)_i, (n = 1, 2 \dots n) (1)$$

где: m – мольная концентрация; f – коэффициент активности; $\theta = T_0 - T_3$; T_3 – температура замерзания; $T_0 = 273,15$ К; T_a – температура породы; L – теплота фазовых переходов; R – универсальная газовая постоянная; $[H_i^0 - H_i]$ – разность энтальпий, в зависимости от типа равновесия принимается, как дифференциальная теплота, адсорбции, или растворения;

α, β, γ – коэффициенты, для пресных пород находятся по теплоемкости льда и переохлажденной воды (как это предложено Low P.F., Anderson D.M., Hoekstra P.), а для засоленных – по теплоемкости льда и соответствующих растворов солей в объеме.

Рассмотрим результаты восстановления константы адсорбционного равновесия пресных поровых растворов по экспериментальным температурным кривым фазового состава мерзлых пород. Адсорбция из бинарного раствора, состоящего из двух выделенных категорий воды [1], на поверхности пород будет отличаться от адсорбции просто воды, тем что эти компоненты как в адсорбционном слое, так и в объемной части будут вытеснят друг друга при изменении концентрации, т.е. пойдет процесс расслаивания раствора. Для возможности использования соотношения (1), дадим физическую интерпретацию величины константы адсорбционного равновесия U и вида изотермы адсорбции для рассматриваемого случая. Условиями равновесия компонентов является равенство их химических потенциалов: $\mu_{a1} = \mu_1$ и $\mu_{a2} = \mu_2$, где μ_{a1}, μ_{a2} – химические потенциалы компонентов 1 и 2 в адсорбционном слое раствора, а μ_1, μ_2 – в объемном. Выражая химические потенциалы через мольные доли m_i , (для нашего случая мольные доли соответствуют весовым, поскольку эффективные молекулярные веса компонентов мы принимаем $M=18$, как для объемной воды) и с учетом соответствующих коэффициентов активности γ_i имеем:

$$\mu_{a1}^0 + RT \ln(m_{a1}, f_{a1}) = \mu_1^0 + RT \ln(m_1, f_1) \quad (2)$$

$$\mu_{a2}^0 + RT \ln(m_{a2}, f_{a2}) = \mu_2^0 + RT \ln(m_2, f_2) \quad (3)$$

где: $\mu_1^0, \mu_2^0, \mu_{a1}^0, \mu_{a2}^0$ – химические потенциалы компонентов в адсорбционном слое и объемном, соответственно, для стандартного состояния.

Использование коэффициента активности по аналогии с соответствующими понятиями из теории растворов, можно обусловить тем, что во всем объеме может происходить образование или распад водных ассоциатов (полимерных образований) за счет межмолекулярных взаимодействий и образований дополнительных водородных связей. Потенцируя (2) и (3), деля первое и второе, получим:

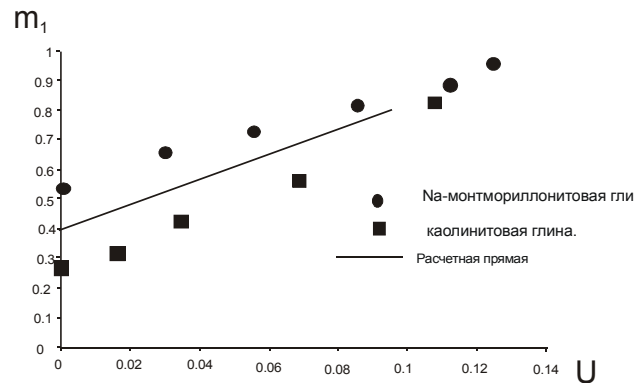
$$\exp \left\{ \frac{[(\mu_{a1}^0 - \mu_1^0) - (\mu_{a2}^0 - \mu_2^0)]}{RT} \right\} = \exp \left\{ \frac{[(\mu_{a1}^0 - \mu_{a2}^0) - (\mu_1^0 - \mu_2^0)]}{RT} \right\} = U_k \quad (4)$$

)

Для нас интересен случай сильной адсорбции первого компонента (прочносвязанной воды), когда: $-(\mu_{a1}^0 - \mu_1^0) \gg -(\mu_{a2}^0 - \mu_2^0)$ и больше RT , тогда $U_k \gg 1$. Поскольку при использовании соотношения (1), нам необходимо определять активность разбавителя, то для случая слабой адсорбции компонента 2 в поверхностном слое, при не очень больших отклонениях U_{af}/U_f (здесь $f_{a1}/f_{a2} = U_{af}$ и $f_1/f_2 = U_f$) от единицы, $U \ll 1$, практически во всем интервале m_2 .

$$m_{a2} = Um_2 / [1 - m_2] = Um_2 / m_1 \quad (5)$$

Рис.1 Зависимость константы адсорбционного равновесия (U) от концентрации первого компонента в поверхностном слое (m_1)



Это уравнение имеет вид подобный уравнению Ленгмюра. Анализ уравнения (5) и соответствующих для растворов электролитов [2], указывает на определенную формальную аналогичность константы адсорбционного равновесия (U) и коэффициента активности ионов солей (f). Используя эту аналогию, с помощью уравнения (1), путем восстанавливая из экспериментальных данных, можно найти значения f которые приравниваются к искомому значению U. На рис.1 показана зависимость восстановленной величины U от концентрации компонента 1 в поровом растворе для образцов каолина и Na⁺ монтмориллонита.

В соответствии с развиваемой аналогией, действительно величина U зависит, как от концентрации компонента, так и от типа пород. Последнее проявляется, через интенсивность силового взаимодействия молекул воды с их поверхностью, что является аналогом ионной силы для растворов электролитов. По абсолютной величине U больше для монтмориллонита и соответствует порядку величины коэффициента активности многовалентных 3 и 4 валентных ионов. Последний факт нуждается в дальнейшем исследовании и осмысливании.

Таким образом развиваемая аналогия, которая позволяет использовать для оценки температуры замерзания и фазового состава влаги в пресных и засоленных породах единый формальный аппарат

Литература

1. Komarov I.A., Tolberg S.A. Thermodynamic model for estimation of freezing temperature and rock moisture composition from sorption isotherms and solubility polytherms. Experiment in geosciences, 1998, v 7, n 1, 41
2. Герасимов Я.М. и др. Курс физической химии Т.1, М, Изд-во «Химия», 1969, 592 с.