

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

**МЕТОДИКА ОЦЕНКИ ПАРАМЕТРОВ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ ПОРОВОЙ ВЛАГИ В МЕРЗЛЫХ ПОРОДАХ ПО ИЗОТЕРМАМ СОРБЦИИ ВОДЯНЫХ ПАРОВ ПРИ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

**И.А.Комаров**

Московский Государственный Университет, Геологический факультет  
Работа выполнена при поддержке фонда РФФИ (РФФИ 98-05-64864)

**Вестник ОГГГГН РАН № 2(12) 2000, т. 2**

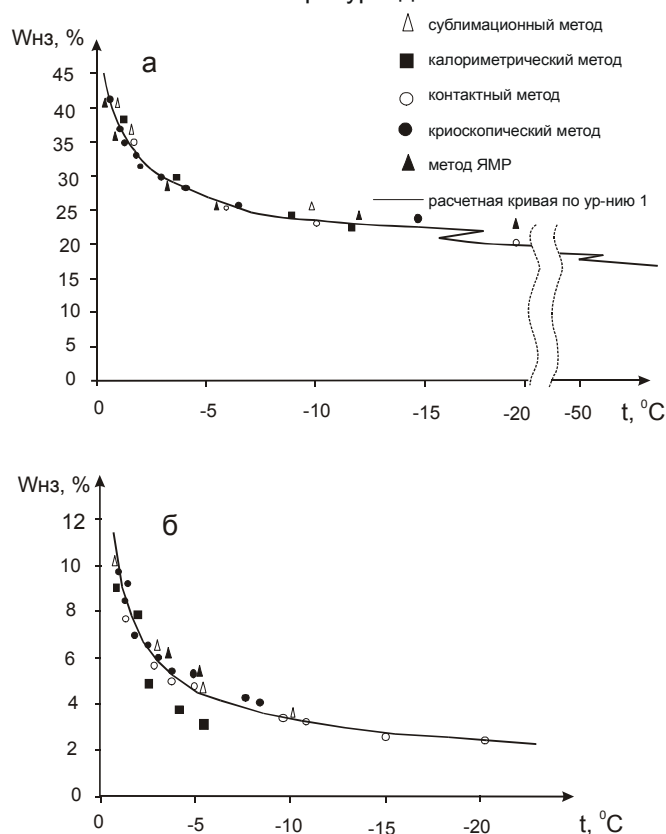
URL: [http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h\\_dgggms/2-2000/empg\\_99/mineral\\_6.htm#begin](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/2-2000/empg_99/mineral_6.htm#begin)

© 2000 ОИФЗ РАН, ОГГГГН РАН

В работах [1, 2], изложены исходные предпосылки и единое расчетное соотношение для оценки температуры замерзания и содержания незамерзшей воды, как в пресных, так и засоленных мерзлых породах. Рассмотрим результаты сопоставления расчета этих параметров по изотермам сорбции водяных паров при положительных температурах с экспериментальными данными полученными разными методами.

В качестве объекта для количественного сопоставления с расчетными данными были выбраны каолинистая и Na-монтмориллонитовая глины по которым имеются надежные экспериментальные данные по изотермам сорбции для диапазона температур 1- 60 °С [3] и искомым параметрам. Для нахождения параметров фазового равновесия, с изотерм сорбции полученных при разных влажностях, были сняты значения дифференциальной теплоты адсорбции и химического потенциала. Затем, по уравнению 1 [2], для  $i=1$  (по одношаговой процедуре) рассчитывалась и были построены кривые содержания незамерзшей воды  $W_{нв}$  от температуры  $t$  (рис.1а,б). Зафиксировано удовлетворительное совпадение до 10-15%, с экспериментальными данными для этих пород полученными различными методами: ядерно-магнитного резонанса (ЯМР), калориметрическим, контактным и криоскопическим, сублимационным [4]. Это определенно указывает на правильность посылок лежащих в основе данной методики В рамках указанной погрешности, отмечается факт, что для низких температур замерзания характерных для небольших влажностей, данные полученные криоскопическим методом (в цикле оттаивания) имеют большее расхождение с расчетными результатами. Сам по себе факт повышения погрешности с понижением температуры, при использовании криоскопического метода, хорошо известен, но он связывался, со сложностью и неоднозначностью при обработке экспериментальных термограмм оттаивания пород. Развиваемые представления позволяют выявить и еще одну причину повышения погрешности, связанную со скоростью промерзания и образованием в порах льда мелко и крупнокристаллического льда. При реализации криоскопического метода (в цикле оттаивания) нецелесообразно быстро промораживать образцы перед опробованием, поскольку это приведет к увеличению ошибки эксперимента. Рассматриваемый случай, соответствует восстановлению кривой фазового состава влаги, при отсутствии в порах льда. Поэтому следует предположить, что лучшее соответствие расчетных данных будет с экспериментальными данными полученными контактным методом, а не с калориметрическим, или криоскопическим. Действительно для исследуемого температурного диапазона, за исключением температур выше 1.5°С, отмечается такая закономерность.

Рис.1 Сравнение расчетных и экспериментальных значений содержания незамерзшей воды от температуры для



Исходя из данных работы [3] для глуховецкого каолина, значение влажности выше которой величиной дифференциальной теплоты можно пренебречь, соответствует значению  $W \sim 1,6\%$ . Для аскангеля довольно высокая начальная теплота адсорбции обусловлена взаимодействием первых адсорбированных молекул с наиболее энергетически активными участками поверхности. В результате их насыщения происходит резкое уменьшение величины дифференциальной теплоты адсорбции, причем два максимума, при  $W \approx 10\%$  и  $W \approx 23\%$ , связаны с внедрением воды в первый и второй межпакетные слои аскангеля, а минимумы с затратой теплоты на расширение решетки минерала при адсорбции. В силу этого, при обработке с использованием соотношения [2] на расчетных температурных кривых изменения содержания незамерзшей воды и льда фиксируются характерные "пилы" (рис.1б). Такой характер температурной зависимости содержания незамерзшей воды исследователями никогда не отмечался. На наш взгляд, это обусловлено, относительно существенной погрешностью методик определения фазового состава, в результате чего, этот эффект укладывается в погрешность эксперимента и «сглаживается» при обработке экспериментальных зависимостей. Однако его физическая суть совершенно ясна и связана с внедрением воды в первый и второй межпакетные слои слоистых силикатов с расширяющейся решеткой. Аналогичные более или менее выраженные экстремумы наблюдаются при анализе изотерм у огланлинского и пыжевского Na – монтмориллонитов, ковдорского вермикулита, у Ca -форм монтмориллонита. Неоднозначность зависимости  $W_{нз} = f(t)$  обусловлена спецификой термодинамической обработки экспериментальных данных, в которой система глинистая частица (адсорбат) и первые монослои воды являются, как бы однокомпонентной системой, т.е. частица породы в процессе адсорбции остается инертной.

#### 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. Komarov I.A. Восстановление константы адсорбционного равновесия пресных поровых растворов по экспериментальным температурным кривым фазового состава мерзлых пород. (статья в настоящем сборнике)
3. Королев В.А. Влияние температуры на адсорбцию влаги в глинистых грунтах.// Вопросы инженерной геологии и грунтоведения. Сб. науч. труд. Изд-во МГУ. Вып.5, 1983
4. Фазовый состав влаги в мерзлых породах. Под ред. Ершова Э.Д., М., МГУ, 1979.