

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

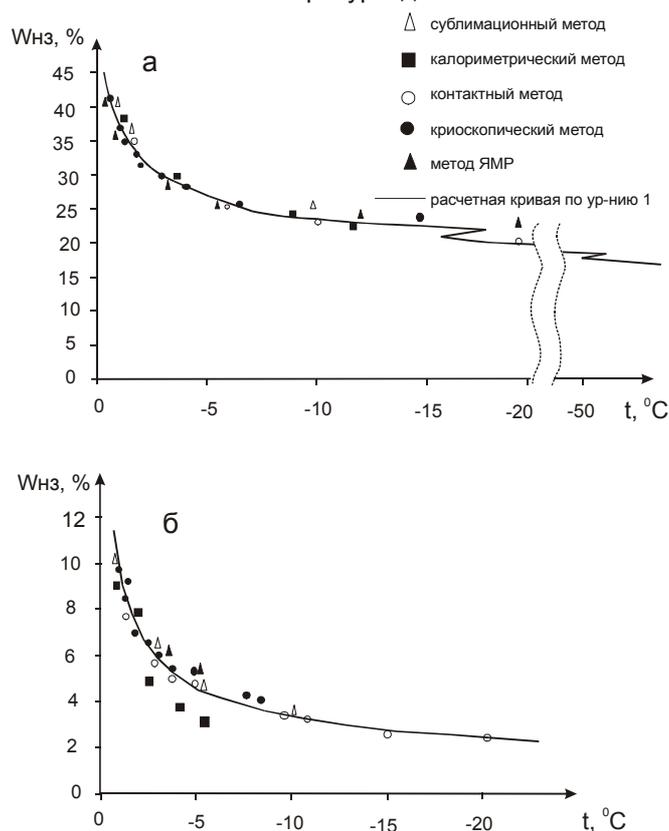
URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/2-2000/empg_99/mineral_6.htm#begin

© 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.