

25.00.00 Geosciences

25.00.00 Науки о Земле

UDC 624.131.3

Conceptual Tenets of the Theory of Hydration of Heterogeneous Surface with Polar Order of Disperse Ground Layers of Sedimentary Genesis

Tamara G. Makeeva

Moscow State University, Russia
Leninskie Gori, MSU, GSP-1, Moscow city, 119991, Faculty of Geology
PhD (geology), senior staff scientist
E-mail: makeeva13new@yandex.ru

Abstract. The article, basing on the established regularity defines the basic tenets of the theory of hydration of heterogeneous surface with polar order of disperse ground layers of sedimentary genesis. It offers classification and formula for the associated water density, valid corrections for the associated water density, calculates the water film thickness in disperse ground, develops the reliable physicochemical model of the disperse ground, determines the range of applicability of the existing laboratory and field methods.

Keywords: Adsorbed water density; dispersed soils; genesis; hydration processes in disperse systems; layer charge; dielectric capacity; dielectric losses; dimensional effect; the classification and formula for adhesive water density; the thickness of water film in the soils.

Введение. На сегодняшний день одним из актуальных вопросов инженерной геологии при изучении глинистых грунтов с различными механизмами фазовых переходов связанной воды остается получение достоверной информации об их свойствах прямыми и косвенными методами [1]. Это особенно важно в связи с развитием новых представлений о закономерностях изменения плотности связанной воды в дисперсных системах [2-6] и о свойствах пленок связанной воды [7-9]. Фазовые переходы связанной воды в дисперсных грунтах в различных интервалах связанной воды и температуры являются теоретической основой для интерпретации радарограмм инженерно-геологических разрезов при геофизических исследованиях [8].

Повышение достоверности информации с использованием прямых методов связано с усовершенствованием научно-методической основы существующих лабораторных методов определения свойств дисперсных грунтов [10-13]. Повышение достоверности информации, полученных косвенными методами, возможно за счет развития теоретических представлений о гидратации гетерогенной поверхности дисперсных систем в различных интервалах связанной воды и термодинамических условий (P, T, C).

Новый подход с использованием принципов частичного равновесия методов химической термодинамики и методов физико-химической гидродинамики и кинетики взаимодействия [4-9,14] позволил разработать основы теории процесса гидратации гетерогенной поверхности с полярным упорядочением слоев дисперсных грунтов осадочного генезиса. Равновесные состояния рассмотрены на трех границах с определяемыми параметрами и с условиями достижения равновесного состояния, в том числе на двух термодинамических границах прочно связанной воды и воды переходного состояния в дисперсных системах (полного или частичного, однородного или неоднородного) в зависимости механизмов фазовых переходов связанной воды и структурно-текстурных особенностей грунта [4-9,14].

Основные концептуальные положения теории процесса гидратации дисперсных систем с полярным упорядочением слоев, базируются на установленной автором закономерности, согласно которой при гидратации дисперсных систем с определяемыми параметрами (величина слоевого заряда, диэлектрическая проницаемость и магнитная восприимчивость) происходит поглощение воды количественно соответствующее величине

слоевого заряда гетерогенной поверхности и поглощение электромагнитной энергии (на частоте > 1000 МГц) равное энергии связи воды, соответствующее величине слоевого заряда дисперсных систем (количеству условных монослоев) в зависимости от механизма фазового перехода, размерного эффекта и места локализации заряда. Это обусловлено энергетической неоднородностью гетерогенной поверхности, молекулярно-структурным состоянием воды, структурной неоднородностью порового пространства и местом локализации заряда, а так же структурно-текстурными особенностями грунтов [3-9].

I. Связанная вода в дисперсных системах является несобственным сегнетоэлектриком [4, 9].

Получено, что в слое связанной воды при изменении температуры и влажности при уменьшении энергии связи возрастает концентрация подвижных ионов, в связи с этим связанную воду в дисперсных системах можно рассматривать как несобственные сегнетоэлектрики [4], а фазовые переходы в таких системах могут быть описаны с помощью теории Ландау [4,15]. К таким системам могут быть применены законы для твердых тел и неполярных газов, в частности теория Гинзбурга[16], подход Долганова [17] и др. при условии уточнений, полученных автором [3-9].

Типичной чертой для несобственных сегнетоэлектриков является изменение числа атомов в элементарной ячейке. Спонтанная поляризация в связанной воде возникает как вторичный эффект, как следствие изменения молекулярно-структурного состояния воды при ее адсорбции и выделении тепла в зависимости от размерного эффекта и энергии связи воды [3-9]. Связанная вода в дисперсных системах обладает свойствами параэлектрической фазы, диэлектрическая проницаемость обусловлена поляризацией электронного смещения. Для веществ, обладающих только поляризацией электронного смещения, связь между поляризуемостью и диэлектрической проницаемостью может быть описана уравнением Клаузиса-Моссоти. Для области воды переходного состояния – уравнением релаксации Дебая.

II. Адсорбционные свойства связанной воды на гетерогенной поверхности определяются плотностью электронных концентраций и положением уровня Ферми дисперсных систем [5, 9].

Для модели свободных электронов в случае кубической решетки минерала энергия Ферми определяется соотношением:

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{\frac{2}{3}}, \quad (1)$$

где E_F – энергия Ферми (энергия активации) кристаллической решетки; m – масса электрона, N – число свободных электронов; V – объем элементарной ячейки.

III. Величина слоевого заряда контролирует плотность связанной воды, а диэлектрическая проницаемость – концентрацию подвижных ионов, диэлектрические потери – энергию связи во времени и пространстве [5, 6, 9, 13].

Величина слоевого заряда гетерогенной поверхности является первым определяемым параметром плотности связанной воды. На скорость увеличения количества смещенных электронов, ориентированных ионов или диполей под действием поля указывает время релаксации. Время релаксации – время, в течение которого электрический момент единицы объема уменьшается в e раз после снятия поля. Оно зависит от энергии активации, частоты собственных релаксирующих частиц и температуры. Согласно закону Аррениуса время

релаксации связано с энергией активации движения соотношением: $\tau_c = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{kT}\right)$, где E -

энергия активации движения, соответствующая приблизительно высоте потенциального барьера, между двумя эквивалентными положениями молекулы; k – постоянная Больцмана; T - абсолютная температура. При постоянной температуре и частоте электромагнитного поля время релаксации (диэлектрическая проницаемость) зависит только от энергии активации. Диэлектрическая проницаемость контролирует концентрацию подвижных ионов, а диэлектрические потери (величина ЗЩ) энергию связи во времени и пространстве по взаимному расположению составляющих компонент в области связанной воды и воды

переходного состояния. Таким образом, диэлектрическая проницаемость является вторым определяемым параметром, а диэлектрические потери - третьим определяемым параметром, который контролирует энергию связи во времени и в пространстве.

IV. Эффективный заряд на гетерогенной поверхности равен заряду электрона.

Плотность связанной воды дисперсных систем соответствует величине слоевого заряда гетерогенной поверхности и не является функцией влажности. Толщина пленки связанной воды равна одному монослою и зависит от состава и структурной неоднородности гетерогенной поверхности и является функцией влажности [5, 8, 13].

Полученные экспериментальные данные и теоретические представления о плотности связанной воды и о толщине водной пленки в дисперсной системе [3-9], по сути, позволили свести изучение этой проблемы к теоретическим представлениям об эффективном заряде на гетерогенной поверхности [18].

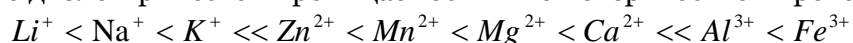
Экспериментально установлено [2, 3, 5] и теоретически обосновано мнение Л.Д. Ландау [4], что эффективный заряд на гетерогенной поверхности равен заряду электрона и зависит от координат в силу зависимости параметров, характеризующий проводник, от температуры, давления и состава, которые в свою очередь могут зависеть от координат. Величина толщины водной пленки прочно связанной воды равна монослою и совпадает с важными чертами дебаевского радиуса экранирования катионов: с валентностью и концентрацией подвижных ионов. В отличие от представлений В.Л. Гинзбурга, что $e^* = 2e$ [18], теории БКШ [19], представлений В.К. Долганова [17], П.П. Олодовского [23], Р.И. Злочевской [20], В.И. Квливидзе [21] и др.

V. Плотность связанной воды является функцией гетерогенной поверхности дисперсных систем [3, 4, 6].

Плотность связанной воды в дисперсных системах определяется дисперсностью, минеральным составом, видом и содержанием катионов и формами их нахождения в грунтах, содержанием карбонатов и органического вещества.

В мономинеральных глинистых грунтах – плотность связанной воды соответствует величине слоевого заряда элементарной ячейки минералов X или удвоенному значению заряда формульных единиц минералов x по классификации Номенклатурного комитета AIPEA, и определяется их кристаллохимическими особенностями. В полиминеральных глинистых грунтах плотность связанной воды зависит от дисперсности и соответствует величине заряда гетерогенной поверхности раствор-порода. В более глинистых дисперсных грунтах (глины, суглинки) плотность воды определяется величиной слоевого заряда минералов группы смектита. В менее глинистых грунтах (суглинки, супеси) – величиной слоевого заряда минералов группы иллита.

Получен ряд изменения плотности связанной воды во всем интервале связанной воды по соподчинению обменных катионов в глинистых грунтах, который подобен ряду по емкости обмена, по диэлектрической проницаемости и по поверхностной проводимости



Ряд обратной последовательности катионов - для величины толщины водной пленки во всем интервале связанной воды соответствующий ряду по набуханию.

Плотность связанной воды грунтов возрастает с увеличением ионного радиуса катиона и уменьшением электроотрицательности катиона по Пирсону [22] в соответствии с основными правилами изоморфизма, сформулированными В.М. Гольдшмидтом (кроме катионов меди). Толщина водной пленки равная одному монослою, при этих условиях, т.е. с увеличением валентности катиона и концентрации подвижных ионов, уменьшается [3-9].

Составлена классификация по плотности связанной воды глинистых мономинеральных грунтов в соответствии с типом слоя 1:1 и 2:1, группы и величины слоевого заряда слоистых силикатов, рассчитана толщина водной пленки мономинеральных глинистых грунтов различного генезиса и минерального состава, соответствующая N^{-1} (дебаевскому радиусу экранирования катионов, т.е. толщине ДЭС дисперсных систем).

Получена формула плотности связанной воды для дисперсных систем с фазовым переходом связанной воды I рода:

$$\rho_{св.в.} = \frac{W_{ам} z F}{S} \sqrt{\frac{8\pi C \varepsilon}{RT}},$$

где $W_{ам}$ – влажность одного слоя связанной воды (точка Кюри); S – удельная поверхность; z – валентность катиона; F – число Фарадея; ε – диэлектрическая проницаемость связанной воды; T – абсолютная температура; $RT = \text{const}$; C – концентрация катионов (ионов гидроксония) и анионов (гидроксидов) воды в пределах ДЭС. Получены достоверные прогнозные лиофильные ряды изменения плотности связанной воды и толщины водной пленки; предложены достоверные поправки на плотность связанной воды глинистых полиминеральных грунтов с разной дисперсностью [4-6].

VI. При гидратации дисперсных систем существуют два механизма поглощения воды и электромагнитной энергии (на частоте > 1000 МГц), соответствующее величине слоевого заряда гетерогенной поверхности. Плотность связанной воды является постоянной величиной и не зависит от механизма фазового перехода [5, 9].

Установлен механизм поглощения воды и электромагнитной энергии зависят от размерного эффекта, места локализации заряда и энергии связи воды [5, 9].

VII. Поглощение электромагнитной энергии пленками связанной воды зависит от механизма фазового перехода, обусловленного размерным эффектом, местом локализации заряда и энергией связи воды дисперсных систем [5, 9].

Температуре фазового перехода воды в пленке связанной воды ($h_{св.в.}$) соответствует температура структурной неустойчивости ($T_{св.в.}$) дисперсных грунтов, когда происходит разрыв химической связи молекул воды с отрицательной гетерогенной поверхностью.

Фазовый переход в дисперсных системах происходит в пленке равной одному монослою, а температура фазового перехода зависит от разных механизмов переходов связанной воды. Он определяется энергией связи пленок в зависимости от механизма фазового перехода и соответствует величине слоевого заряда дисперсных систем. Пленка связанной воды для дисперсных систем с фазовым переходом связанной воды I рода не зависит от температуры (давления, частоты) до критических значений этих параметров. Пленка связанной воды для дисперсных систем с фазовым переходом связанной воды I рода подобного II (с шириной зоны дисперсии в 1-4 условных монослоя в зависимости от размерного эффекта, места локализации заряда дисперсных грунтов) зависит от температуры (давления, частоты) до критических значений этих параметров. Причем температура структурной неустойчивости последних превышает первых. В дисперсных системах с фазовым переходом связанной воды I рода для диэлектрической проницаемости грунтов в области связанной воды свойственна электронная поляризация смещения. Диэлектрическая проницаемость не зависит от частоты электромагнитного поля (>1000 МГц), но зависит от температуры.

Для дисперсных систем с фазовым переходом связанной воды I рода подобного II пленка связанной воды в различных интервалах связанной воды зависит от температуры (давления), и 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.

Установлена температура структурной неустойчивости и точка Кюри дисперсных систем различного состава и свойств, а также ширина зоны дисперсии грунтов при разных механизмах фазовых перехода [7-9].

VIII. Для дисперсных систем с фазовым переходом I рода термодинамическое равновесие достигается в точке Кюри (полное или частичное, однородное или неоднородное в зависимости от стационарных или нестационарных условий гидратации – дегидратации). Для дисперсных систем с фазовым переходом связанной воды I рода подобного второму невозможно установить термодинамическое равновесие в точке Кюри, как при стационарной и при нестационарной гидратации-дегидратации (Т,Р) [5, 8, 9].

В дисперсных системах существуют три термодинамические границы прочно связанной воды и воды переходного состояния. Условия достижения равновесия на

границах связанной воды: полное или частичное; однородное или неоднородное зависят от механизма фазовых переходов связанной воды и условий гидратации-дегидратации [5, 8, 9].

I граница таких дисперсных систем может быть частично равновесной или равновесной в зависимости от размерного эффекта и энергии связи воды с гетерогенной поверхностью, а также однородной и неоднородной в зависимости от условий гидратации-дегидратации.

На I термодинамической границе для дисперсных систем с фазовым переходом связанной воды I рода ($R_{nop} \gg h_{nl}$. 0,01 мкм) с низкой плотностью электронных состояний реализуется условие $\varepsilon(0, \varepsilon_\rho) > 0$, $\varepsilon' = C$ – концентрация подвижных ионов (гидроксидов) пленки связанной воды, $\varepsilon'' = 0$. Пленка связанной воды в дисперсных системах является одномерной и однослойной [5]. Достижение полного и однородного равновесия пленки связанной воды возможно только при стационарных условиях дегидратации, т.е. устанавливается точка Кюри.

Для дисперсных систем с фазовым переходом связанной воды I рода ($R_{nop} \gg h_{nl}$. 0,01 мкм) и I рода подобного II ($R_{nop} \ll h_{nl}$. 0,01 мкм) с высокой плотностью электронных состояний I термодинамическая граница удовлетворяет условию $\varepsilon(q, \varepsilon_\rho) > 0$, $\varepsilon' = C$ – концентрация подвижных анионов (гидроксидов) в пленке воды, $\varepsilon'' = \max$. Пленка связанной воды приобретает двумерность и двухслойность или двумерность и однослойность. При этом происходит изменение молекулярно-структурного состояния воды: часть молекул воды структурируется на гетерогенной поверхности за счет процессов эпитаксии [28], а часть – локализуется в зависимости от энергии связи с поверхностью [29], и в зависимости от механизма фазового перехода [5].

В первом случае, т.е. для дисперсных систем с фазовым переходом связанной воды I рода ($R_{nop} \gg h_{nl}$. 0,01 мкм) для двумерных и двухслойных пленок при нестационарных условиях гидратации-дегидратации достигаются условия полного, но неоднородного равновесия пленки связанной воды из-за наличия воды переходного состояния. При этом на границе обнаруживается скачок поляризации и перегиб на кривых изменения диэлектрической проницаемости от влажности [5, 25]. Резкое изменение диэлектрической проницаемости на I термодинамической границе, обусловлено метастабильным сосуществованием двух фаз: параэлектрической и сегнетоэлектрической на границе прочно связанной воды и воды переходного состояния в зависимости от структурно-текстурных особенностей грунта. Достижение полного и однородного равновесия пленки связанной воды возможно только при стационарных условиях дегидратации, т.е. устанавливается точка Кюри. Энергетическая неоднородность этой границы соответствует энергии связи упорядоченной воды равной величине заряда поверхности [3-5]. При дальнейшей гидратации дисперсных систем молекулы воды сорбируются с другой энергией связи, т.е. наблюдается изменение энергии связи воды при переходе из параэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую фазу, в отличие от существующих представлений о нейтральности этой границы [19, 23]. Кислотные свойства адсорбированной воды на гетерогенной поверхности являются тем связующим звеном между молекулами воды прочносвязанными и молекулами воды менее связанными (воды переходного состояния) с поверхностью при дальнейшей гидратации. Перегиб на кривых изменения диэлектрической проницаемости и потерь от влажности, скачок энергии активации подтверждает это положение. Поверхность связанной воды приобретает отрицательный заряд, соответствующий по величине заряду поверхности - это положение находится в согласии с теорией Лондонов [24], которую обобщил Л.Д. Ландау [15]. Из теории Лондонов [24] и теории Ландау [15] следует, что поверхностная энергия на границе параэлектрической и сегнетоэлектрической фаз оказывается отрицательной, т.е. соответствующей притяжению, но с другим знаком, которое характеризует смену механизма гидратации (скачок энергии активации) и изменение энергии связи воды [5].

Во втором случае, т.е. для дисперсных систем с фазовым переходом связанной воды I рода подобного II ($R_{nop} \ll h_{nl}$. 0,01 мкм) с высокой плотностью электронных состояний т.е. при наличии трансляционного перекрытия в слое связанной воды (однослойные и двумерные пленки) I термодинамическая граница является энергетически неоднородной.

Перегиб на кривых изменения диэлектрической проницаемости и потерь от влажности, скачок энергии активации подтверждает это положение. Причем для таких дисперсных систем скачки спонтанной поляризации на границе параэлектрической и сегнетоэлектрической фаз существенным образом зависят от структуры минералов глинистых грунтов. При этом невозможно достижение полного и однородного равновесия при каких условиях гидратации – дегидратации. Эта энергетическая неоднородность I термодинамической границы соответствует по величине энергии связи воды трансляционно-упорядоченной и также соответствует величине заряда дисперсных систем (количеству условных монослоев) в зависимости от размерного эффекта и места локализации заряда, но энергия связи превышает величину слоевого заряда гетерогенной поверхности, т.е. не устанавливается точка Кюри. При дальнейшей гидратации таких дисперсных систем кислотные свойства трансляционно-упорядоченной адсорбированной воды являются тем связующим звеном между молекулами воды прочносвязанными и молекулами воды (в свободном состоянии) менее связанными с поверхностью в зависимости от текстурно-структурных особенностей грунта [5].

III граница (это II граница связанной воды) - жидкая фаза – энергетически неоднородная II равновесная граница соответствующая влажности критической (влажность набухания - W_{sw}) – вода переходного состояния. Для дисперсных систем вне зависимости от механизма гидратации на этой термодинамической границе достигается условие $\varepsilon(0, \varepsilon_q) > 0$, $\varepsilon' = C$ – концентрация подвижных анионов (гидроксидов) в пленке воды переходного состояния, $\varepsilon'' = 0$. Время t - достижения величины критической влажности, как и величина критической влажности W_k для разных дисперсных систем различны. Для этой термодинамической границы характерно: неоднородность распределения связанной воды и свободной воды в поровом пространстве. Причем время достижения, как и величина критической влажности в двумерных и однослойных пленках больше, чем в двуслойных и двумерных пленках.

IX. Плотность энергии Гиббса может быть описана уравнениями материального баланса и кинетики поглощения воды гетерогенной поверхностью при определенных начальных и граничных условиях [5, 9].

Достижение равновесного состояния пленки связанной воды I границы определяется скоростью химической реакции воды с поверхностью, процесс лежит в кинетической области и может быть описан уравнением внешнедиффузионной кинетики сорбции, выведенное на основе концепции диффузионного слоя Нернста [30]. Связанная вода сорбируется по типу хемосорбции. Химическая адсорбция осуществляется за счет химических реакций, ковалентных и ионных и координационных сил взаимодействия [4, 5, 17, 20, 26, 28-31 и др.]. Плотность связанной воды соответствует величине слоевого заряда гетерогенной поверхности дисперсных систем [4, 5] и не зависит от скорости потока воды к поверхности. Равновесное состояние системы, при которой происходит хемосорбция, при постоянной температуре описывается соответствующим уравнением поглощения [5, 9, 14].

Поскольку скорость элементарного акта физико-химического взаимодействия связанной воды выше скорости транспорта воды во внутри- и внешнедиффузионную область, то начальные и граничные условия на I границе можно представить в виде: $t = 0$; $0 \leq x \leq x_0$; где $x_0 = \aleph$ - толщина водной пленки грунтов; $C = C_v$ на момент $t = 0$ - количество воды равно плотности связанной воды на момент $t=0$. Плотность связанной воды на этой границе не изменяется при дальнейшей гидратации гетерогенной поверхности. Толщина водной пленки соответствует одному монослою. Уравнение можно записать в виде:

$$\frac{dN}{dt} = \alpha \left(C - \frac{N}{a - bN} \right), \quad (2)$$

где $\frac{dN}{dt}$ - скорость поглощения воды; N – количество поглощенной воды на момент времени t , т.е. плотность связанной воды на момент t ; α - константа скорости внешней диффузии поглощения воды, (1/сек), зависящая от коэффициента диффузии (D), толщины диффузного слоя (\aleph) и геометрических параметров грунта, и в явном виде неизвестна; $C =$

C_0 – концентрация воды в объеме раствора, т.е. плотность свободной воды $\rho_{св.} = 1\text{г/см}^3$ при $x \rightarrow \infty$ при x – расстояние до поверхности реакции, C_v – концентрация воды на поверхности в момент t , соответствующая члену $C_v = \frac{N}{a - bN}$ в уравнении (2), C_v – концентрация равновесного раствора воды, связанна с количеством поглощенной воды N , уравнением изотермы сорбции $C_v = f(N)$, где $N = \frac{a}{b}$ при $C \rightarrow \infty$.

В концептуальной теории Нернста параметр толщины диффузного слоя (δ), который входит в уравнение внешнедиффузионной кинетики, не определен [30]. Теоретическая формула Дебая имеет вид: $\delta^{-1} = \frac{1}{zF} \sqrt{\frac{\varepsilon RT}{8\pi C}}$. По независимой формуле рассчитана толщина

водной пленки грунтов $h_w = \frac{W_{mq}}{\rho_{св.} S}$, где W_{mq} – влажность максимально-гигроскопическая

(точка Кюри), S – удельная поверхность, $\rho_{св.}$ – плотность связанной воды. Установлена в явном виде толщина диффузного слоя связанной воды (δ). Толщина пленки связанной

воды примет вид: $\delta^{-1} = \frac{1}{zF} \sqrt{\frac{RT}{8\pi \varepsilon C}}$, где z – валентность катиона; F – число Фарадея; ε –

диэлектрическая проницаемость связанной воды; T – абсолютная температура; R – газовая постоянная; C – концентрация катионов (ионов гидроксония) и анионов (гидроксидов) воды в пределах ДЭС [3]. Концентрация внешнего раствора за время t не успевает измениться, то уравнение (2) может быть использовано при решении задачи миграции, обусловленной диффузией во внешнедиффузионной области.

Достижение равновесного состояния пленки воды переходного состояния II границы при разных механизмах гидратации соответствует критической влажности (W_k). Величина поглощения связанной воды соответствует предельной поглотительной способности грунта (W_{sw}) и имеет вид изотермы Ленгмюра [14].

На второй границе при разных механизмах гидратации дисперсных систем возможно достижение равновесного, но метастабильного состояния связанной воды. Начальные и граничные условия:

$$t = 0; 0 \leq x \leq x_0; x > x_0$$

1) $C = C_v$ количество воды грунтов равно плотности связанной воды ($\rho_{св.}$) на момент $t = 0$ и $x = 0$

$C_v = f(N)$; $W = W_{am}$ влажность максимально-гигроскопическая, влажность одного слоя связанной воды (точка Кюри); $x = x_0$, x_0 равно толщине пленки связанной воды

(δ) $h_w = \frac{W_{mq}}{\rho_{св.} S}$, где W_{am} – влажность одного слоя связанной воды (точка Кюри); S –

удельная поверхность; $\rho_{св.}$ – плотность связанной воды; $N =$ плотность ($\rho_{св.}$) связанной воды дисперсных систем, величина является постоянной во всех интервалах связанной воды.

2) $C = C_v$ концентрация равновесного раствора воды, связанная с концентрацией поглощенной воды, на момент $t > 0$ и $x > 0$.

3) $C = N$, N – количество поглощенной воды на момент времени на момент $t = t_k$, t_k – критическое время достижения предельного поглощения воды переходного состояния и $x = x_k$.

$N = W_k$ – влажность критическая, при $t \rightarrow t_k$, $N = \frac{a}{b}$, a и b эмпирические

коэффициенты изотермы сорбции Ленгмюра. При достижении критической влажности (W_k) вода освобождается от влияния поверхности и переходит в свободное состояние. Время t –

время достижения величины критической влажности, как и величина критической влажности W_k для разных дисперсных систем различны.

4) $C = C_0$, концентрация воды в объеме раствора, т.е. плотность свободной воды $\rho_{с.} = 1\text{г/см}^3$, при $x \rightarrow \infty$

Последнее условие означает, что концентрация раствора воды на момент времени t_x совпадает с концентрацией воды в объеме.

Роль процессов диффузии образования воды переходного состояния в дисперсных системах с достаточной степенью точности может быть оценена при помощи решения системы уравнений: уравнения диффузии для одномерного случая и уравнения кинетики сорбции и представлена в виде:

$$\frac{dC}{dt} + \frac{dN}{dt} = D \frac{d^2C}{dx^2}$$

$$\frac{dN}{dt} = \alpha \left(C - \frac{N}{a - bN} \right)$$

где D – комплексный коэффициент диффузии с учетом пористости $\left(\frac{D}{n} \right)$

По сути различные характеристические влажности воды переходного состояния различных литологических типов являются термодинамической границей, отражающей равновесное состояние воды на поверхности раздела, и соответствующее этой влажности время t и толщина водной пленки связанной воды. После превышения различных граничных характеристических влажностей в зависимости от дисперсности грунтов начинает образовываться свободная вода в зависимости от неоднородности заполнения структуры порового пространства (соотношения и распределения пор по размерам) каждого литологического типа.

На II термодинамической границе достигаются условия полного, но энергетически неоднородного равновесного состояния из-за наличия воды переходного состояния и свободной воды, обусловленного структурно-текстурными особенностями грунта. При этом время достижения равновесия и величина влажности в однослойных и двумерных пленках значительно превышают эти параметры в двухслойных и двумерных пленках с высокой плотностью электронных состояний.

Установлены условия достижения термодинамического равновесия на двух границах связанной воды при различных механизмах гидратации-дегидратации.

Х. Обменные катионы на поверхности минерала являются структурными дефектами поверхности [5, 6].

Это положение экспериментально установлено и находит свое теоретическое подтверждение в новом взгляде на механизм компенсации заряда поверхности и на механизм гидратации поверхности с обменными катионами в различных интервалах связанной воды [5, 6].

Согласно основами теории процесса гидратации гетерогенной поверхности [4] катионы принимают участие в распределении электронной плотности поверхности решетки минерала [3- 5, 26, 27, 28, 32]. При сорбции катиона на гетерогенной поверхности возникает в приповерхностном слое объемный заряд, по знаку противоположный поверхности и его компенсирующий [3-5, 26, 27, 32], что приводит к сдвигу уровня Ферми (сдвигу химического потенциала) в область валентной полосы [3]. Способность обменных катионов нейтрализовать заряд поверхности увеличивается с возрастанием абсолютной электроотрицательности, а оставшийся заряд компенсируется молекулами воды, что подтверждается лиофильным рядом, и закономерности подчиняются основным правилам изоморфизма, сформулированным В.М. Гольдшмидтом (кроме катионов меди) [3-9]. Установлено, что в пленке связанной воды поляризация, как в несобственном сегнетоэлектрике, обусловлена спин-спиновой поляризацией и фреиховской проводимостью, т.е. связанная вода обладает сверхпроводимостью или сверхтекучестью. Благодаря спиновой поляризации, химический потенциал квазичастиц в сверхпроводнике сдвигается на $\delta \mu$ для квазичастиц частиц со спином вверх \uparrow и на минус

дельта мю - ($\delta \mu$) для квазичастиц со спином вниз. Возникает таким образом парамагнитный эффект за счет которого сверхпроводящая щель уменьшается [32, 33, 34, 36]. Установлено, что сдвиг потенциала влево приводит к повышению плотности воды, сдвиг потенциала – вправо – к уменьшению плотности. Меньшей электронной концентрации системы соответствует меньшая плотность с обменными катионами, причем с уменьшением электроотрицательности катиона плотность возрастает [4, 5, 9] Механизм компенсации заряда поверхности с различными катионами базируется на ряде положений:

- гетерогенная поверхность дисперсных систем обладает не нулевой плотностью электронных состояний, соответствующей величине слоевого заряда гетерогенной поверхности, и зависит от химико-минерального состава и дисперсности;

- адсорбционные свойства гетерогенной поверхности определяются плотностью электронных состояний и положением уровня Ферми;

- катионы принимают участие в распределении электронной плотности гетерогенной поверхности и приводят к ее уменьшению;

- обменные катионы на поверхности минерала в работе рассматриваются как структурный дефект поверхности;

- компенсирующий заряд катионов обусловлен величиной абсолютной электроотрицательности катиона и зависит от радиуса и валентности;

- компенсирующая способность катиона составляет порядка $0,1 \cdot 10^{-5}$ Кл/см² и в зависимости от типа слоя 1:1 и 2:1, группы и величины слоевого заряда слоистых силикатов компенсируется либо полностью заряд поверхности – группа каолинита-серпентина с типом слоя 1:1 и группа пиррофилита-талька с типом слоя 2:1, либо значительная часть заряда поверхности группа смектита с типом слоя 2:1, либо незначительная часть поверхности группа слюды с типом слоя 2:1. В связи с этим обменные катионы оказывают значительное влияние на гидратацию глин монтмориллонитового состава по сравнению с глинами каолинитового и гидрослюдистого состава.

- величина абсолютной электроотрицательности катиона определяет величину сдвига уровня Ферми на гетерогенной поверхности. При этом происходит изменение электронной концентрации (ЭК) системы на элементарную ячейку и деформация кристаллической решетки минерала;

- чем больше величина абсолютной электроотрицательности катиона, тем больше сдвиг уровня Ферми в сторону валентной полосы, тем меньше остается электронной концентрации (ЭК) системы на элементарную ячейку и тем значительней структурные изменения объема решетки минералов. При гидратации изменяется положение уровня Ферми на гетерогенной поверхности минерала по сравнению с его положением внутри минерала и оказывается сдвинутым на величину прямо пропорционально соответствующему величине изменения объема решетки. Деформация кристаллической решетки может быть представлена через изменения объема [28, 37]. Это подтверждается исследованиями В.И. Осипова [28] и П.П. Олодовского [37]. Один из подходов основан на учете расчетным путем различных вкладов воды в искажение решетки донорными и акцепторными дефектами и осуществлен П.П. Олодовским [37]. Другой подход, основанный на экспериментальном измерении параметров элементарной ячейки глинистых мономинеральных грунтов и их катионных форм, реализован В.И. Осиповым [28].

XI. Для характеристики катионов используются величины абсолютной электроотрицательности по Pearson [5, 16] и ковалентного радиуса.

Концептуальные положения теории гидратации дисперсных грунтов относятся к генетическим типам грунтов осадочного генезиса. Величина слоевого заряда соответствует плотности, диэлектрическая проницаемость – концентрации подвижных ионов, а диэлектрические потери – энергию связи во времени и пространстве. Плотность связанной воды является постоянной величиной в различных интервалах связанной воды, а от слоя к слою изменяется подвижность ионов, которая контролируется диэлектрической проницаемостью и потерями. Глинистые грунты гидротермального генезиса не подчиняются установленным закономерностям. В.К. Долгановым [17] предсказано существование таких структур в смектических жидких кристаллах, в которых модуль параметра порядка не одинаков в различных слоях, и фаза параметра порядка и модуль

изменяется от слоя к слою [17]. Плотность связанной воды в таких дисперсных системах будет изменяться от слоя к слою при гидратации систем за структурной релаксацией глинистых минералов.

На основе разработанного подхода установлены причины и механизм фазовых переходов в дисперсных системах в зависимости от размерного эффекта, места локализации заряда и энергии связи пленок связанной воды, а также определены контролируемые параметры фазовых переходов связанной воды в дисперсных системах [3-9]; проведена оценка точности и достоверности определения плотности связанной воды разными методами [5], а также оценка точности и достоверности определения плотности твердой фазы дисперсных грунтов разными методами [10-13], построена достоверная физико-химическая модель дисперсных грунтов в различных интервалах связанной воды и термодинамический условий [39].

Данные позволяют предложить классификацию глинистых грунтов по плотности связанной воды [6], формулу плотности связанной воды [5, 6], достоверные поправки на плотность связанной воды глинистых грунтов [2, 6], установить область применимости существующих лабораторных и полевых методов [7, 8, 10-13], расширить область применимости экспресс-метода В.Я. Калачева [10, 13]. Полученные результаты могут служить основой для осуществления патентоспособности «промышленная применимость» метода В.Я. Калачева и устройства для его осуществления и для составления рекомендаций для введения поправок в ГОСТ 5180-84 и ГОСТ 25100-82.

Заключение. Новый подход с единых квантово-механических позиций с использованием принципов частичного равновесия методов химической термодинамики и методов физико-химической гидродинамики и кинетики взаимодействия позволил разработать основы теории процесса гидратации дисперсных систем с полярным упорядочением слоев. Новые концептуальные положения теории гидратации гетерогенной поверхности с полярным упорядочением слоев дисперсных грунтов осадочного генезиса хорошо описывают полученные экспериментальные данные, что позволило разрешить ряд проблем, заслуживающих внимания и до сих пор нерешенных.

Примечания:

1. Макеева Т.Г. Актуальные вопросы изучения дисперсных грунтов // Актуальные вопросы инженерной геологии и экологической геологии: сб. науч. тр. Межд. научн. конф. Москва, геологический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 25–26 мая, 2010. 273 с. / М.: МГУ, 2010. С. 46–47.

2. Расчетная методика определения плотности жидкой фазы в полиминеральных глинистых грунтах / Макеева Т.Г., Гончарова Л.В., Трофимов В.А., Егоров Ю.М. // Новые идеи в науках о Земле: сб. науч. тр. VIII Межд. конф.: Москва, РГГРУ. 10-13 апреля, 2007. Т.8. 443 с. / М.: ФГУП ГНЦФ –ВНИИгеосистем, 2007. С. 83–86.

3. Природа и закономерности изменения плотности связанной воды в дисперсных системах / Макеева Т.Г., Гончарова Л.В., Трофимов В.А., Егоров Ю.М. // Ломоносовские чтения. М.: МГУ. 2008. URL: <http://www.geol.msu.ru/conferences/index.html> (электронный ресурс).

4. Makeeva T.G. Theoretical substantiation of adhesive water density change in the dispersal system. / T.G Makeeva // International conf. «Clays, Clay Minerals and Layered Materials-CMLM 2009»: 21-25 september, Zvenigorod, Moscow region. Russia. Book abstracts. 2009. 301 p. / М.: Издатель И.В. Балабанов. 2009. Р. 209.

5. Макеева Т.Г. Определение плотности связанной воды дисперсных грунтов прямыми и косвенными методами // Естественные и технические науки. 2010. № 1. С. 149-168.

6. Макеева Т.Г. Классификация глинистых грунтов как дисперсных систем по плотности связанной воды // Естественные и технические науки. 2010. № 6. С. 259-267.

7. Макеева Т.Г. Свойства пленок связанной воды в дисперсных системах при различных механизмах фазовых переходов и граничные условия лабораторных и полевых методов // Ломоносовские чтения. М.: МГУ, 2010. URL: <http://www.geol.msu.ru/conferences/index.html> (электронный ресурс).

8. Макеева Т.Г. Фазовые переходы связанной воды дисперсных систем – как основа повышения достоверности информации при определении свойств грунтов прямыми и

косвенными методами // «Инжгео»-2010. Мат-лы VI науч.-практ. конф. Геленжик. 26-30 апреля 2010 г. URL: eg@eage.ru (электронный ресурс).

9. Макеева Т.Г. Особенности наноразмерных эффектов в пленках связанной воды дисперсных систем // Наноявления при разработке месторождений углеводородного сырья: от наноминералогии и нанохимии к нанотехнологиям / Мат-лы II Межд. конф. М.: ЦМТ. 21-22 октября 2010. 429 с. / М. Издательство Нефть и газ. С. 253-261.

10. Макеева Т.Г. О сходимости существующих методов определения плотности твердой фазы дисперсных грунтов // Естественные и технические науки. 2009. № 6. С. 170-180.

11. 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.

12. Макеева Т.Г. О повышении достоверности изучения плотности твердой фазы дисперсных грунтов существующими методами // Сергеевские чтения / Мат-лы годичной сессии Научного совета РАН по проблемам геоэкологии, инженерной геологии и гидрогеологии / М.: ГЕОС. 2010. Вып. 12. С. 379-384.

13. Оценка погрешности определения плотности твердой фазы дисперсных грунтов разными методами / Т.Г. Макеева, Л.В. Гончарова, В.А. Трофимов, Ю.М. Егоров // Вестн. Моск. Ун-та. Серия Геология. 2010. № 2. С. 37-44.

14. Макеева Т.Г. Закономерности миграции щелочных растворов высоких концентраций в глинистых грунтах / Т.Г. Макеева, Р.И. Злочевская, В.А. Трофимов // Геоэкология. 1995. № 2. С. 80-95.

15. Ландау Л.Д. К теории фазовых переходов. Часть I, II // Журнал экспериментальной и теоретической физики (ЖЭТФ). 1937. Т.7. С. 19-33. С. 627-631.

16. Гинзбург В.Л. О диэлектрических свойствах сегнетоэлектриков и титаната бария. // ЖЭТФ. 1945. V. 15. С. 739-749.

17. Долганов В.К. Структуры и фазовые переходы в тонких жидкокристаллических пленках // Успехи физических наук. 2005. Т.175, № 7. С. 779-784.

18. Гинзбург В.Л. О сверхпроводимости и сверхтекучести (что мне удалось сделать, а что не удалось), а также о «физическом минимуме» начало XXI века // Успехи физических наук. 2004. Т. 174, № 11. С. 1240-1255.

19. Bardin J. Theory of superconductivity / J.Bardin, L.N. Cooper, J.R. Schrieffer // Phys. Rev. 1957. V. 108. P. 1175-1204.

20. Злочевская Р.И. Образование поверхностных пленок и слоев воды / Р.И. Злочевская, В.А. Королев // Поверхностные пленки воды в дисперсных структурах. / М.: МГУ, 1988. С. 4-18.

21. Патент РФ № 3873318, 26.03.1985. Квливидзе В.И., Краснушкин А.В., Язынина И.В. Способ определения степени гидрофильной поверхности или площадей гидрофильных участков веществ со смешанным типом поверхности // Патент России № 1293571 А. 1987. Бюл. № 11.

22. Pearson R.G. Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry. // Inorganic Chemistry. 1988. V. 27. P. 734-740.

23. Олодовский П.П. Плотность адсорбированной воды // Инженерная геология. 1989. № 1. С. 9-18.

24. London F. London H. The Electromagnetic Equations of the Superconductor // Proc. R. Soc. London. 1935. Ser. A. V. 149. P. 71-88.

25. Блинов Л.М. Двумерные сегнетоэлектрики / Л.М. Блинов, В.М. Фридкин, С.П. Палто и др. // Успехи физических наук. 2000. Т.170, № 3. С. 247-262.

26. Сергеев Е.М. Генезис и состав грунтов, как основа классификации и изучения их свойств: автореф. дис. докт. геол.-мин. наук. М., 1945-1951. 47 с.

27. Волькенштейн Ф.Ф. Электронная теория катализа на проводниках. М.: Изд-во физ.-мат. литературы, 1960. 187 с.

28. Осипов В.И. Кристаллохимические закономерности гидрофильности глинистых минералов // Связанная вода в дисперсных системах / М.: МГУ, 1980. Вып. 5. С. 177-197.

29. Киселев А.Б. Исследование изменение ближнего порядка воды, находящегося между пластинами слюды // Связанная вода в дисперсных системах / М.: МГУ, 1980. Вып. 5.

C.121-128.

30. Nernst W. Zur Kinetik der in Losung befindlichen Korper. Erste. Abhadlung. Theorie der Diffusion // Z. Phys. Chem. 1888. Bd. 2. S. 613-637.

31. Тарасевич Ю.И. Структура и химия поверхности слоистых силикатов. Киев.: Наук. думка, 1988. 247 с.

32. Банников В.В. Новые магнитные полуметаллические материалы на основе ионных изоляторов, допированных немагнитными примесями: система MgO + B, C, N / В.В. Банников, И.Р. Шейн, А.Л. Ивановский // Письма ЖТФ. Т.33, вып. 13. 2007. С. 1-8.

33. Zheng Z. et al. Andreev reflection effect on spin-polarized transport in ferromagnet/superconductor/ferromagnet double // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. P. 14326-14330.

34. Kasuya T. in Magnetism, Vol. 2B (Eds G. T. Radio, New York: Acad. Press, 1966). P. 215.

35. Ивановский А.Л. Магнитные эффекты в немагнитных sp-материалах, индуцированные sp-примесями и дефектами // Успехи физических наук. 2007. Т. 177, № 10. С. 1083–1105.

36. Изюмов Ю.А., Прошин Ю.Н., Хусаинов М.Г. Конкуренция сверхпроводимости и магнетизма в гетероструктурах ферромагнетик / сверхпроводник // Успехи физических наук. 2002 Т. 172, № 2. С. 114-154.

37. Олодовский П.П., Малкова Л.А. О деформации твердой фазы дисперсионных систем под влиянием адсорбированной воды и органических соединений // Инж.-физ. журн. 1981. Т.40, № 2. С. 304-312.

38. Эмсли Дж. Элементы. Пер. с англ. М.: Мир, 1993. 256 с.

УДК 624.131.3

**Концептуальные положения теории гидратации гетерогенной
поверхности с полярным упорядочением слоев дисперсных грунтов
осадочного генезиса**

Тамара Григорьевна Макеева

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Россия
Ленинские горы, МГУ, ГСП-1, Москва, 119991, Геологический факультет
Кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник
E-mail: makeeva13new@yandex.ru

Аннотация. В статье на основе установленной закономерности сформулированы основные концептуальные положения теории гидратации гетерогенной поверхности с полярным упорядочением слоев в дисперсных грунтах осадочного генезиса. Предложена классификация и формула плотности связанной воды, достоверные поправки на плотность связанной воды, рассчитана толщина водной пленки дисперсных грунтов, построена достоверная физико-химическая модель дисперсных грунтов. Установлена область применимости существующих лабораторных и полевых методов.

Ключевые слова. Плотность связанной воды; дисперсные грунты; генезис; гидратация дисперсных систем; слоевой заряд; диэлектрическая проницаемость; диэлектрические потери; размерный эффект; классификация и формула связанной воды; толщина водной пленки.