

СВОЙСТВА ЛЬДА И МЕРЗЛЫХ ПОРОД

УДК 556.113

**СВОЙСТВА СВЯЗАННОЙ ВОДЫ В ДИСПЕРСНЫХ ПОРОДАХ.  
Часть I. ВЯЗКОСТЬ, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ, ПЛОТНОСТЬ,  
ТЕПЛОЕМКОСТЬ, ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ**

**Е.Г. Старостин, М.П. Лебедев**

*Институт физико-технических проблем Севера имени В.П. Ларионова СО РАН,  
677980, Якутск, ул. Октябрьская, 1, Россия; e.g.starostin@iptpn.ysn.ru*

Обобщены результаты исследований свойств связанной воды в дисперсных горных породах. Подробно проанализированы вязкость, диэлектрическая проницаемость, плотность, поверхностное натяжение связанной воды в дисперсных горных породах.

*Дисперсные породы, связанная вода, фазовый состав, вязкость, диэлектрическая проницаемость, плотность, поверхностное натяжение*

**PROPERTIES OF BOUND WATER IN DISPERSED GROUNDS.**

**Part I. VISCOSITY, DIELECTRIC PERMEABILITY, DENSITY, HEAT CAPACITY, INTERFACIAL TENSION**

**E.G. Starostin, M.P. Lebedev**

*Larionov Institute of the Physical-Technical Problems of the North, SB RAS,  
677980, Yakutsk, Oktyabrskaya str., 1, Russia; e.g.starostin@iptpn.ysn.ru*

The results of the studies of the properties of bound water in dispersed grounds have been generalized. The bound water viscosity, dielectric permeability, density, interfacial tension in dispersed grounds have been analyzed in detail.

*Dispersed grounds, bound water, phase content, viscosity, dielectric permeability, density, interfacial tension*

**ВВЕДЕНИЕ**

Построение моделей состояния горных пород как многокомпонентной гетерогенной системы, процессов переноса энергии и вещества в них при отрицательных температурах невозможно без построения фазовых диаграмм связанной воды, многокомпонентных поровых растворов. На состояние связанной воды в горных породах и других дисперсных средах влияет целый комплекс явлений, таких как адсорбция, образование двойного электрического слоя, обменные процессы, капиллярные явления и т. д. Под их влиянием изменяются не только условия фазового равновесия воды, но и ее структура и, как следствие, свойства [Смирнов и др., 2003; Чеверев, 2003а, б, 2004].

Сложность экспериментальных измерений свойств связанной воды заключается в ее малой концентрации в исследуемых системах, существовании многих трудноконтролируемых факторов, влияющих на ее состояние (например, наличие примесей, необходимость строгого поддержания

определенных условий эксперимента). Этим и объясняется история с так называемой “полимерной водой”. Не вполне корректная, как потом оказалось [Гинзбург, 1971], интерпретация серии экспериментов выразилась в предсказании “полимерной воды” с физическими свойствами, резко отличными от свойств обычной воды. Было обнаружено, что в определенных условиях (например, в кварцевых капиллярах) вода образует некоторую новую модификацию с плотностью 1400 кг/м<sup>3</sup> и рядом других свойств, существенно отличающихся от свойств обычной воды [Дерягин, 1970]. Хотя ошибочность трактовки этих опытов потом была установлена, изменение свойств воды в дисперсных системах никем не оспаривается [Квливидзе и др., 1988; Дерягин, 1989; Королев, 1997; Giovambattista et al., 2006].

Наличие множества указанных трудноконтролируемых в эксперименте факторов в горных породах является причиной исследования свойств

связанной воды на модельных материалах. Несомненно, они дают полезную информацию и о свойствах связанной воды в дисперсных горных породах. Но, конечно, эти результаты не могут заменить исследований непосредственно на горных породах.

### ВЯЗКОСТЬ

Наиболее ожидаемым является изменение вязкости в тонких порах. Та или иная ориентация молекул воды около поверхности минералов горных пород должна проявляться в первую очередь в виде изменения вязкости поровой воды. Измерения вязкости воды в очень тонких кварцевых капиллярах и тонкопористых стеклах [Дерягин, 1989] показали, что вязкость связанной воды повышается при уменьшении толщины пленки ( $h$ ) менее 1 мкм. При толщине пленки 0,2–0,3 мкм ее вязкость в 1,1 раза выше по сравнению со свободной водой, а при толщине всего 10 нм уже в 1,6 раза (рис. 1). Эти результаты указывают на необходимость подробных исследований вязкости связанной воды непосредственно в горных породах.

### ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ

Установлено понижение диэлектрической проницаемости связанной воды в несколько раз по сравнению с объемной. В монтмориллоните диэлектрическая проницаемость воды в прослойке толщиной 5–8 нм понижается до 23–25, в прослойке толщиной 0,5–0,6 нм составляет всего 3–4 [Дерягин, 1985]. Есть сведения о значительном понижении диэлектрической проницаемости воды в ацетатцеллюлозных мембранах, силикагеле [Дерягин, 1985], слюде-мусковите [Карнаков и др., 2006; Борисов и др., 2008]. Например, диэлектрическая проницаемость тонких адсорбционных

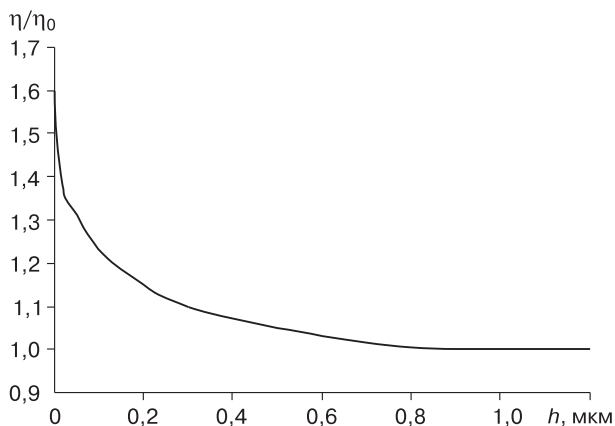


Рис. 1. Зависимость относительной вязкости связанной воды ( $\eta/\eta_0$ ) в тонких кварцевых капиллярах от их радиуса ( $h$ ).

$\eta$  – вязкость связанной воды,  $\eta_0$  – вязкость объемной воды.

пленок воды толщиной 0,17–10 мкм, находящихся в электрических полях активной поверхности кристалла слюды-мусковита, понижается с уменьшением толщины пленок в 40 раз.

Изменение диэлектрических свойств воды в пористых материалах позволило разработать методы исследования ее состояния в горных породах и почвах, в том числе содержания незамерзшей воды при отрицательных температурах [Миронов, Лукин, 2010; Савин, Миронов, 2010].

### ПЛОТНОСТЬ

Моделирование методами молекулярной динамики указывает на возможность изменения плотности воды в пористой среде [Giovambattista et al., 2006]. Выявить экспериментально эту разницу трудно ввиду малости относительного содержания воды в пористой среде и проблем, возникающих в связи с точным измерением ее объема в порах [Чураев, 1990].

Четкие указания на то, что в тонких порах оказывается измененной не только вязкость, но и плотность жидкой воды, были получены при исследовании теплового расширения воды, заполнявшей поры в порошке силикагеля [Дерягин, 1985]. Было обнаружено исчезновение минимума объема, лежащего для объемной воды при 4 °С [Карасев и др., 1967].

Исследование теплового расширения воды в порах между частицами порошка силикагеля в температурном интервале от 0 до 90 °С позволило рассчитать абсолютную плотность воды тонких пор [Дерягин, 1983]. Полученные результаты показывают незначительное увеличение плотности воды в тонких порах порошка SiO, достигающего 2 % при температуре 0 °С и уменьшающегося с повышением температуры (рис. 2) [Чураев, 1990].

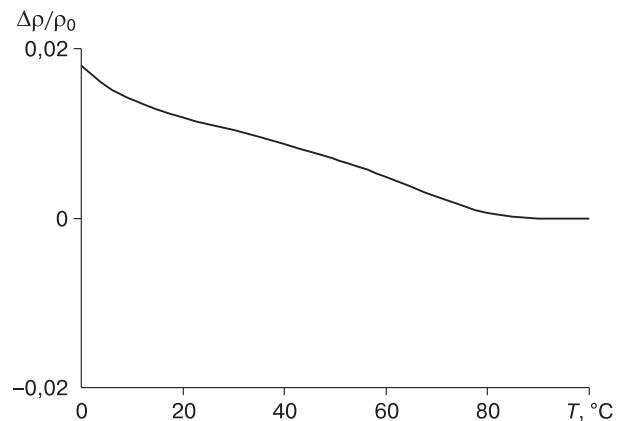


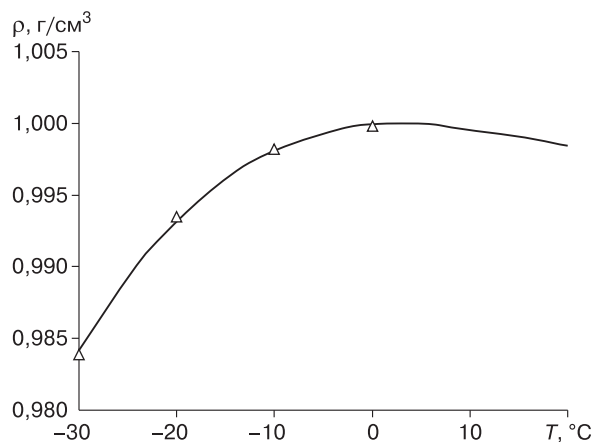
Рис. 2. Зависимость относительных изменений плотности связанной воды ( $\Delta\rho/\rho_0$ ) в тонких порах порошка SiO от температуры ( $T$ ).

В нанопорах цеолита NaX ( $r = 0,3-0,5$  нм) обнаружено большее повышение плотности воды, примерно до 10 %. Следует указать, что результат зависит от метода расчета объема пор. Вблизи поверхности стекла также обнаружена повышенная плотность граничных слоев воды при 25 °С [Дерягин, 1985]. В данном случае измерения осуществлялись пикнометрическим методом.

Плотность поровой воды в цементном камне выше плотности объемной воды, что объясняется влиянием адсорбционных сил. Однако точное различие не известно, хотя еще в 1948 г. Т. Пауэрс и Т. Браунярд оценивали плотность воды, удерживаемой порами геля, в 1,1 г/см<sup>3</sup>. Этот результат позже был подтвержден Л. Копландом и другими, кто измерял изменения энтропии воды при адсорбции в цементном камне. Они также вывели выражение, согласно которому плотность свободно удерживаемой капиллярной воды равна 1,01 г/см<sup>3</sup> [Lindmark, 1998].

В отличие от приведенных выше результатов, есть сведения, что адсорбированная в тонких порах глин воды на 2–3 % менее плотная, чем объемная вода [Anderson, Low, 1958]. Предполагается, что этот эффект может быть связан с влиянием на структуру воды адсорбированных катионов. Поверхностное структурирование возрастает приблизительно до 5 нм от поверхности и в дальнейшем уменьшается примерно по экспоненциальному закону [Etzler, Conners, 1990]. Повышение температуры приводило к уменьшению разности плотностей связанной и объемной воды.

Единого мнения относительно плотности связанной воды нет, и то, что картина не изменилась за последние полвека [Anderson, Low, 1957], еще раз подтверждает сложность исследований свойств связанной воды.



**Рис. 3. Зависимость плотности переохлажденной воды ( $\rho$ ) от температуры ( $T$ ).**

Точки – экспериментальные данные; линия – расчет по формуле (1).

Из-за отсутствия достоверных данных по свойствам связанной воды при термодинамических расчетах зачастую приходится использовать значения соответствующих характеристик объемной воды. При отрицательных температурах используются свойства переохлажденной объемной воды [Grant, Sletten, 2002]. При переохлаждении воды необычные ее свойства проявляются еще ярче. С понижением температуры сжимаемость, теплоемкость, коэффициент термического расширения при экстраполяции стремятся к бесконечным значениям при приближении температуры к  $-45$  °С, т. е. зависимость многих свойств воды от температуры при переходе в область переохлаждения усиливается [Федотова, Тростин, 2003; Саркисов, 2006; Stanley et al., 1997]. Поэтому экстраполяция закономерностей для свойств воды, полученных при положительных температурах, в область переохлаждения зачастую невозможна.

При давлении 1 атм плотность воды достигает максимума при температуре около 4 °С, ниже этой температуры она уменьшается (рис. 3). При переохлаждении воды до  $-35$  °С уменьшение плотности становится более сильным и достигает 3 % от максимального значения [Stanley et al., 1998].

Предложены различные формулы, аппроксимирующие экспериментальные данные. Аппроксимацию можно делать полиномом, степень которого зависит от требуемой точности [Lindmark, 1998]. В интервале  $243,15 \text{ K} < T < 293,15 \text{ K}$  плотность воды (кг/м<sup>3</sup>) рассчитывается по формуле

$$\rho = -3479,56 + 46,3T - 0,1591T^2 + 1,8171 \cdot 10^{-4}T^3.$$

Тогда молярный объем равен

$$V_{m,l} = -3,4228 \cdot 10^{-12}T^3 + 2,9896 \cdot 10^{-9}T^2 - 8,6806 \cdot 10^{-7}T + 1,0182 \cdot 10^{-4}. \quad (1)$$

Эта формула достаточно хорошо описывает экспериментальные данные (см. рис. 3).

При использовании формул для плотности воды при положительной температуре для описания переохлажденной воды, как правило, возникает значительная погрешность. Это связано с тем, что кривая зависимости плотности переохлажденной воды при понижении температуры резко падает вниз. Например, известна формула Гебхарта–Моллендорфа для зависимости плотности воды ( $\rho_w$ ) от температуры ( $T$ ) [Зубков и др., 2001]

$$\rho_w = \rho_{inv} \left( 1 - \beta |T - T_{inv}|^\gamma \right),$$

где  $\beta = 9,297 \cdot 173 \cdot 10^{-6}$  – коэффициент температурного расширения;  $\gamma = 1,894 \cdot 816$ ;  $\rho_{inv}$  – плотность воды при температуре инверсии ( $T_{inv} = 4$  °С), при которой плотность воды максимальная.

Как показывает анализ, рассчитанные по данной формуле значения плотности воды в области отрицательных температур сильно расходятся с

экспериментальными данными. Плохо согласуются с экспериментальными данными и результаты расчета по формуле [Hindmarsh et al., 2003]

$$\rho_w = -0,02T^2 + 10,8T - 470.$$

Искривление межфазной границы в порах горных пород становится причиной значительных перепадов давления между фазами воды. В связи с этим необходимо установить закономерности влияния давления на термодинамические свойства связанной воды и льда. В этом случае можно использовать формулу, описывающую влияние давления на температуру инверсии [Кэй, 1962]:

$$T_m = 3,98 - 0,0225(p - 1),$$

где  $T_m$  – температура, при которой плотность воды максимальная, °C;  $p$  – давление, атм.

Влияние давления на плотность связанной воды оценено моделированием ее состояния методом молекулярной динамики [Giovambattista et al., 2006]. Расчеты выполнены для воды, ограниченной между двумя наноразмерными пластинами, при  $T = 300$  К. Исследовано влияние давления от  $-0,15$  до  $0,2$  ГПа при изменении расстояния между пластинами от  $0,4$  до  $1,6$  нм на поведение фазы воды в случаях гидрофильного и гидрофобного материала. Однако даже в этих модельных расчетах получить однозначную зависимость плотности связанной воды от давления не удалось. Получены две расчетные зависимости плотности от давления с разными определениями объема воды. В первом случае объем воды рассчитывается с использованием реального расстояния между пластинами, во втором – эффективного расстояния, полученного с учетом плотности распределения молекул воды.

К. Джефферай и Ф. Остин рассчитали, используя выведенное ими уравнение состояния, свойства переохлажденной воды в широких диапазонах температуры и давления [Jeffery, Austin, 1997]. Результаты расчета плотности переохлажденной воды хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Оригинальный подход определения плотности связанной воды в дисперсных системах, основанный на положениях теории гидратации гетерогенной поверхности с полярным упорядочением слоев молекул воды, предложен в работах [Makeeva, 2010; Makeeva, 2012]. Выведена формула плотности связанной воды для дисперсных систем с фазовым переходом связанной воды первого рода, которая описывает закономерности изменения плотности связанной воды в дисперсных системах:

$$\rho_{sw} = \frac{W_{sw} zF}{S} \sqrt{\frac{8\pi c \epsilon}{RT}},$$

где  $W_{sw}$  – влажность одного слоя связанной воды (точка Кюри);  $S$  – удельная поверхность;  $z$  – валентность катиона;  $F$  – число Фарадея;  $\epsilon$  – ди-

электрическая проницаемость связанной воды;  $T$  – абсолютная температура;  $R$  – газовая постоянная;  $c$  – концентрация катионов (ионов гидроксония) и анионов (гидроксидов) воды в пределах двойного электрического слоя.

## ТЕПЛОЕМКОСТЬ

При экспериментальных измерениях основной вклад в теплоемкость адсорбционной системы вносит адсорбент. Поэтому измерение теплоемкости адсорбата представляет трудную задачу: необходима высокая чувствительность калориметра, обеспечение равновесия, учет теплоты частичной десорбции при нагревании калориметра [Киселев, 1986].

Многие исследователи предполагают, что теплоемкость связанной воды меньше теплоемкости объемной и может достигать  $0,7$  кал/(г·К) [Злочевская, 1969]. В то же время из экспериментальных исследований следует, что теплоемкость воды около поверхностей ряда материалов больше теплоемкости объемной воды. Например, Ч. Браун и В. Дрост-Хансен измерили теплоемкость воды, адсорбированной на поверхностях таких материалов, как пористое стекло, цеолит, алмаз и древесный уголь. Они обнаружили, что теплоемкость воды около поверхности приблизительно равна  $1,25$  кал/(г·К) и не зависит от материала поверхности. То, что свойства приповерхностной воды не зависят от природы поверхности, было названо парадоксом Дрост-Хансена. Ф. Этцлер и Дж. Коннерс измерили теплоемкость воды в кремнеземах с разными размерами пор. Их результаты показали, что зависимость теплоемкости воды от размера пор имеет максимум (приблизительно на  $25\%$  больше теплоемкости объемной воды) при радиусе пор кремнезема  $7$  нм [Etzler, Conners, 1990].

В работе [Коваленко, 1992] экспериментально исследована теплоемкость воды, находящейся в порах трехкальциевого силиката и трехкальциевого алюмината. Теплоемкость воды в трехкальциевом силикате равна  $0,22$  кал/(г·К), в трехкальциевом алюминате –  $0,42$  кал/(г·К). Видно, что теплоемкость воды в трехкальциевом алюминате близка к теплоемкости льда, а в трехкальциевом силикате почти в  $2$  раза ниже. Следует отметить, что принятая при обработке результатов измерений модель является излишне упрощенной. Анализ модели показывает, что возможна иная трактовка результатов измерений, при которой значения теплоемкости воды будут существенно различаться.

В последние годы, с совершенствованием измерительной аппаратуры появилась возможность измерить теплоемкость связанной воды с высокой точностью и в широком интервале температуры. В работе [Etzler, Conners, 1990] приведены результаты измерения теплоемкости связанной воды дифференциальным сканирующим калориметром

Setaram DSC-111G, который работает на принципе Кальве. Проведены измерения температурной зависимости теплоемкости воды в порах кремнезема диаметром 24 нм в интервале температуры 5–55 °С (рис. 4). В общем теплоемкость поровой воды возрастает с повышением температуры. Отмечены пики теплоемкости около так называемых температур Дрост-Хансена. Пики теплоемкости соответствуют представлению о существовании структурных переходов в связанной воде при температурах Дрост-Хансена [Etzler, Connors, 1990; Gutmann, 1991].

Зависимость теплоемкости связанной воды от ее содержания в дисперсных средах также имеет сложный вид. Сопоставление волнообразных зависимостей дифференциальной теплоты адсорбции и средней молярной теплоемкости воды от количества адсорбированной воды в цеолите выявляет некоторые закономерности их изменения. Теплоемкость особенно чувствительна к фазовым и молекулярным переходам в адсорбате. Наиболее высокой начальной теплоте адсорбции соответствует низкая теплоемкость, далее спадам на кривой теплоты адсорбции соответствуют максимумы на кривой теплоемкости. При нагревании происходит эндотермический распад части ассоциатов, образованных молекулами воды с цеолитом и друг с другом. Так как теплота диссоциации входит в теплоемкость, то появляются пики на зависимости теплоемкости от количества адсорбированной воды [Киселев, 1986].

Теплоемкость воды в капиллярах с минимальным значением при 37,5 °С резко возрастает при понижении температуры ниже 0 °С. При температуре –35 °С теплоемкость воды на 35 % выше, чем при 100 °С [Gutmann, 1991].

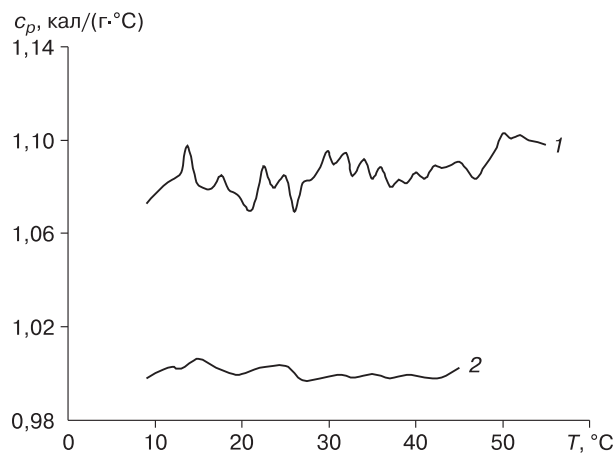


Рис. 4. Теплоемкость объемной воды (линия 2) и воды в порах (24 нм) силиката (линия 1) как функция температуры.

Расчетные значения теплоемкости переохлажденной воды, полученные К. Джефферай и Ф. Остин на основе выведенного ими уравнения состояния воды, соответствуют имеющимся экспериментальным данным (рис. 5) [Jeffery, Austin, 1997]. В случае высоких давлений прогнозируется уменьшение теплоемкости при малых переохлаждениях с последующим резким ростом при более глубоком переохлаждении.

На существование температуры, при приближении к которой теплоемкость резко возрастает, указывается во многих работах [Starr et al., 2003; Fuentevilla, Anisimov, 2006]. В них предсказывается резкое понижение теплоемкости переохлажденной воды при дальнейшем понижении температуры. Например, в статье [Starr et al., 2003] отмечается, что поведение термодинамических и динамических свойств жидкой воды при атмосферном давлении в температурном диапазоне между нижним пределом переохлаждения (235 К) и началом стеклования исследовалось во многих работах, но еще много вопросов о свойствах воды в этой области остаются невыясненными. Непосредственные измерения в этом температурном диапазоне остаются в основном невозможными. Поэтому приходится использовать существующие экспериментальные измерения энтропии, теплоемкости и энтальпии за пределами данного диапазона, чтобы вывести возможную форму температурной зависимости энтропии, а из нее и теплоемкости в трудноисследуемой области. Предполагается, что энтропия четко определена в крайних метастабильных состояниях и при атмосферном давлении изменяется непрерывно. Исходя из этого оценивается избыточная энтропия воды, а затем и теплоемкости относительно льда в сравнительно узких

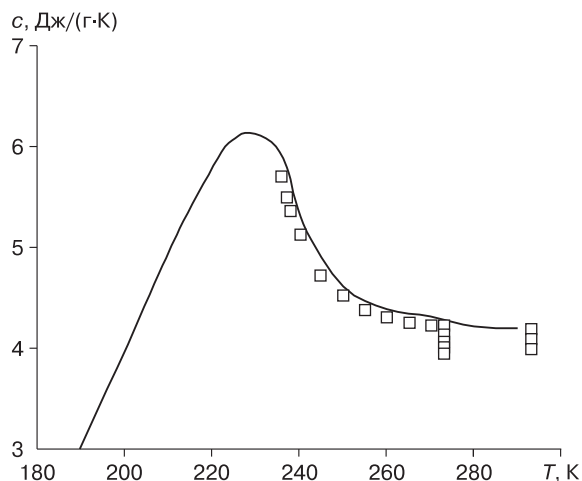


Рис. 5. Зависимость теплоемкости переохлажденной воды от температуры при разных давлениях.

Линия – результаты расчета на основе уравнения состояния воды; точки – экспериментальные данные.

пределах [Starr et al., 2003]. Расчеты теплоемкости сделаны на основе верхней и нижней границ оценки температурной зависимости энтропии. Полученные две кривые теплоемкости воды при постоянном давлении имеют форму, аналогичную кривой на рис. 5.

Р.Дж. Спида записал уравнения для различных термодинамических свойств переохлажденной воды [Grant et al., 1999]. Его выражение для теплоемкости переохлажденной воды при постоянном давлении имеет вид

$$c_p = \sum_{n=0}^4 B_{c_p}^{(n)} \xi^n + 2C_{c_p} \xi^{-1/2},$$

где  $B_{c_p}^{(0)}, \dots, B_{c_p}^{(4)}, C_{c_p}$  – подобранные обработкой экспериментальных данных коэффициенты. Параметр  $\xi = (T - T_s)/T_s$  – приведенная температура;  $T_s$  – реперная температура, которая считается равной 227,15 К (–46 °С).

В противоположность приведенным зависимостям в работе [Hindmarsh et al., 2003] теплоемкость переохлажденной воды в интервале 203–273 К при постоянном давлении аппроксимируется формулой

$$c_p = -0,0011T^3 + 0,732T^2 - 163T + 16\,582,$$

по которой теплоемкость при понижении температуры до 203 К растет более медленно.

Структурные изменения связанной воды обуславливают изменение ее температуропроводности. Отклонения температуропроводности связанной воды в сторону снижения от значений, характерных для свободной воды, начинают проявляться в водных пленках и прослойках толщиной менее 1 мкм [Королев, 1996]. Чем тоньше слой связанной воды, тем в большей мере понижена ее температуропроводность. В прослойках толщиной всего 0,03 мкм температуропроводность понижена примерно на 30 % по сравнению со свободной водой. Все эти и другие аномальные особенности связанной воды придают горным породам, в которых она находится, специфические свойства, рассматриваемые ниже. Это и является одной из основных причин пристального внимания к связанной воде геологов во всех странах (прежде всего инженеров-геологов, гидрогеологов, геохимиков).

Возможен расчет теплоемкости связанной воды по изотермам адсорбции [Старостин, 2000; Starostin, 2002]. В уравнение для расчета теплоемкости адсорбата из изотерм адсорбции входит вторая производная теплоемкости или давления по температуре, а изучение температурной зависимости теплоемкости требует вычисления третьей производной. Следует отметить, что погрешности измерения изотерм и изостер адсорбции не позволяют определять таким способом теплоемкость связанной воды надежно [Киселев, 1986].

## ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

Поверхностное натяжение воды и водных растворов становится определяющим параметром фазового равновесия при искривленной межфазной границе. Международная ассоциация по свойствам воды и водяного пара (IAPWS) для поверхностного натяжения воды ( $\sigma$ ) в интервале температуры от тройной точки 273,16 К до критической  $T_c = 647,096$  К рекомендует формулу

$$\sigma = B\tau^\mu(1 + b\tau),$$

где  $\tau = 1 - T/T_c$ ;  $T_c = 647,096$  К;  $\mu = 1,256$ ;  $B = 235,8$  мН/м;  $b = -0,625$ .

При исследовании условий фазового равновесия в горных породах размер фаз, а значит, и кривизна межфазных границ изменяются в широких пределах. Возникают условия того, что кривизна межфазной поверхности будет существенно сказываться на ее свойствах. Рассмотрим влияние на поверхностное натяжение воды (имеется в виду граница вода–пар) радиуса кривизны и температуры.

Известно, что при уменьшении радиуса кривизны начинает проявляться зависимость поверхностного натяжения от радиуса кривизны межфазной поверхности. Поверхностное натяжение является одним из основных термодинамических параметров гетерогенных дисперсных систем, оно входит в фундаментальные уравнения теории капиллярности и поверхностных явлений. На основе термодинамического анализа Дж. У. Гиббс получил уравнение, согласно которому поверхностное натяжение и радиус кривизны изменяются в одном и том же направлении [Русанов, 1967]. Для однокомпонентных систем Р. Ч. Толмен привел уравнение Гиббса к виду

$$\frac{1}{\sigma} \left( \frac{d\sigma}{dr} \right)_T = \frac{2\delta}{r^2} \left[ 1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \left( \frac{\delta}{r} \right)^2 \right] \left\{ 1 + \frac{2\delta}{r} \left[ 1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \left( \frac{\delta}{r} \right)^2 \right] \right\}^{-1},$$

где  $\delta$  – расстояние между поверхностью натяжения и эквивалентной плоской поверхностью, удовлетворяющей условию  $\Gamma = 0$  (так называемая длина Толмена);  $\Gamma$  – избыточные экстенсивные термодинамические величины;  $r$  – радиус кривизны.

При сравнительно малой кривизне выведена известная приближенная зависимость (уравнение Толмена) [Русанов, 1967; Сумм, Иванова, 2001]:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{1}{1 + 2\delta/r},$$

где  $\sigma, \sigma_0$  – поверхностные натяжения при радиусе кривизны  $r$  и для плоской поверхности.

Из этого уравнения следует, что при  $\delta > 0$  поверхностное натяжение уменьшается с уменьшением радиуса капель. В области малых радиусов кривизны А. И. Русановым было показано, что независимо от специфики системы поверхностное

натяжение уменьшается по мере уменьшения радиуса кривизны поверхности натяжения вплоть до одновременного обращения их в нуль в соответствии с уравнением

$$\sigma = Kr,$$

где  $K$  – коэффициент пропорциональности, зависящий от температуры и состава фазы.

Таким образом, согласно приведенным формулам, зависимость поверхностного натяжения от кривизны определяется длиной Толмена. Предпринимаются различные попытки оценить длину Толмена [Жуховицкий, 2003; Zhukhovitskii, 1994; Kiselev, Ely, 2001].

Для температурной зависимости толщины Толмена в случае поверхности лед–вода дается интерполяционная формула [Kiselev, Ely, 2001]

$$\delta(T) = -0,4 - 0,005(273 - T),$$

которая выведена обработкой экспериментальных данных [Bogdan, 1997].

В работе [Grant, 2000] для температурной зависимости поверхностного натяжения воды на границе с воздухом в интервале от  $-8$  до  $0$  °С предлагается использовать формулу, выведенную для области положительных температур:

$$\sigma = \sigma_0 \left( \frac{T_1 - T}{T_1} \right)^u \left( 1 - v \frac{T_1 - T}{T_1} \right),$$

где  $\sigma_0 = 0,2358$  Н/м;  $T_1 = 647,15$ ;  $u = 1,256$ ;  $v = 0,625$ .

Температурная зависимость поверхностного натяжения межфазной границы вода–лед исследована в [Jeffery, Austin, 1997]. С использованием

выведенного в работе уравнения состояния воды рассчитано поверхностное натяжение при переохлаждении воды до  $-80$  °С (рис. 6). На рис. 6 приведены результаты расчета поверхностного натяжения для давлений 1 и 550 бар. Для сравнения экспериментальные значения поверхностного натяжения межфазной границы вода–лед при температуре  $0$  °С лежат в интервале от 25 до 38 мН/м [Jeffery, Austin, 1997].

Экспериментальных исследований поверхностного натяжения воды при отрицательных температурах мало. Подробные эксперименты в диапазоне от  $-22,2$  до  $27,0$  °С были проведены посредством визуального наблюдения за мениском в капилляре [Hacker, 1951]. Результаты показали монотонный рост поверхностного натяжения при понижении температуры во всем рассматриваемом интервале (рис. 7).

Так как в порых горных пород вода находится в составе раствора, то для установления условий фазового равновесия важно влияние растворенных веществ на поверхностное натяжение. Так называемые поверхностно-инактивные вещества его повышают. Поверхностное натяжение водных растворов солей, диссоциирующих при растворении на ионы, больше, чем чистой воды.

Поверхностно-активные вещества при растворении в воде могут значительно изменить поверхностное натяжение и тем самым ощутимо влиять на условия фазового равновесия воды. Наличие в порых горной породы жидкости, не растворяющейся в воде, например нефтепродуктов, также будет влиять на условия фазового равновесия как воды, так и этой жидкости.

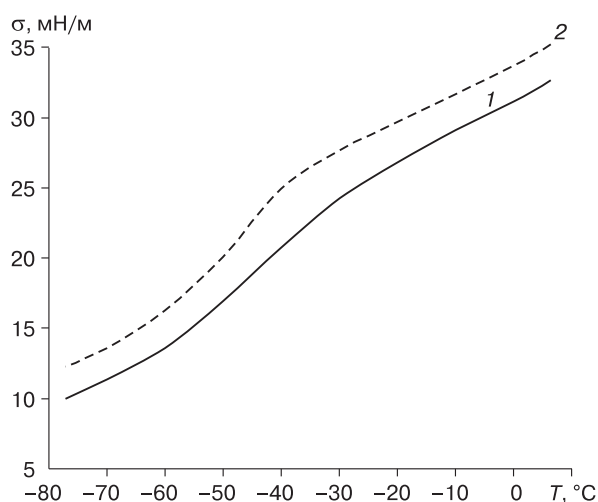


Рис. 6. Зависимость поверхностного натяжения границы “вода–лед” от температуры при давлении:

1 – 1 бар; 2 – 550 бар.

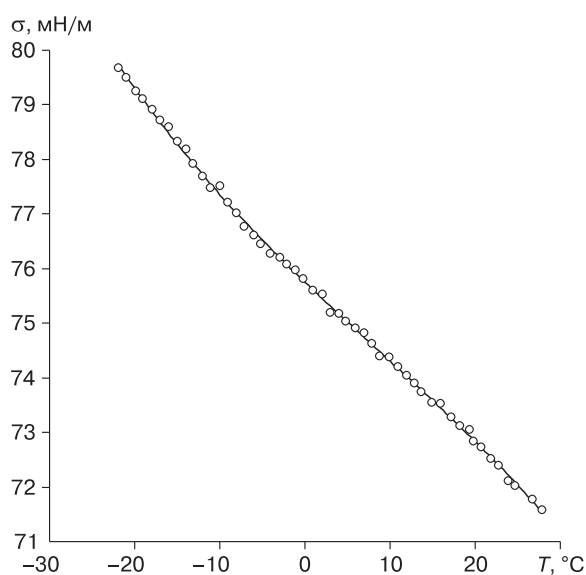


Рис. 7. Температурная зависимость поверхностного натяжения воды.

## ВЫВОДЫ

1. Интерес к изучению свойств связанной воды представляется оправданным ввиду того, что связанная вода, процессы ее замерзания и оттаивания во многом определяют структуру, свойства, механическое и тепловое состояние дисперсных горных пород. Результаты исследования свойств связанной воды в горных породах являются основой теории формирования их свойств, напряженно-деформированного состояния, моделирования процессов тепло- и массопереноса в них.

2. Анализ результатов исследований свойств связанной воды показывает наличие многих факторов и сложный характер влияния дисперсных горных пород на состояние связанной воды. В настоящее время прогнозирование свойств связанной воды в дисперсных средах, исходя из общих теоретических предпосылок, не представляется возможным. Это определяет необходимость экспериментального изучения свойств связанной воды в каждом конкретном случае.

3. Изменения свойств воды в результате связывания достаточно большие. Например, измерения показали, что вязкость воды в кварцевых капиллярах возрастает до 1,6 раза с уменьшением толщины пленки. Обнаружено значительное уменьшение диэлектрической проницаемости связанной воды. Прямая экстраполяция этих результатов на свойства дисперсных горных пород проблематична, но экспериментальные исследования в этом направлении необходимы, поскольку такие изменения свойств связанной воды следует учитывать при построении моделей массопереноса в них.

4. Еще одна проблема, которая может быть решена в результате этих исследований, связана с криогенными процессами в мерзлых горных породах. Построение моделей состояния горных пород как многокомпонентной гетерогенной системы, переноса энергии и вещества в них невозможно без построения фазовых диаграмм связанной воды, многокомпонентных поровых растворов. Подробные фазовые диаграммы связанной воды предполагают наличие функциональных зависимостей ее термодинамических свойств от влияющих на них факторов, таких как температура, концентрация растворенных веществ и др.

## Литература

**Борисов В.С., Карнаков В.А., Ежова Я.В. и др.** Особенности поляризации тонких пленок воды в поле активной поверхности кристалла слюды // *Физика твердого тела*, 2008, т. 50, № 6, с. 980–985.

**Гинзбург В.Л.** Какие проблемы физики и астрофизики представляются сейчас особенно важными и интересными? // *Успехи физ. наук*, 1971, т. 103, № 1, с. 87–119.

**Дерягин Б.В.** Новые данные о сверхплотной воде // *Успехи физ. наук*, 1970, т. 100, № 4, с. 726–728.

**Дерягин Б.В.** Основные задачи исследований в области поверхностных сил // *Поверхностные силы и граничные слои жидкостей*. М., Наука, 1983, с. 3–12.

**Дерягин Б.В.** *Поверхностные силы* / Б.В. Дерягин, Н.В. Чураев, В.М. Муллер. М., Наука, 1985, 398 с.

**Дерягин Б.В.** *Вода в дисперсных системах* / Б.В. Дерягин, Н.В. Чураев, Ф.Д. Овчаренко и др. М., Химия, 1989, 288 с.

**Жуховицкий Д.И.** Поверхностное натяжение границы раздела пар–жидкость с конечной кривизной // *Коллоид. журн.*, 2003, т. 65, № 4, с. 480–494.

**Злочевская Р.И.** *Связанная вода в глинистых грунтах* / Р.И. Злочевская. М., Изд-во Моск. ун-та, 1969, 176 с.

**Зубков П.Т., Кравченко В.А., Свиридов Е.М.** Замерзание чистой воды в круглой трубе // *Матем. моделирование*, 2001, т. 13, № 10, с. 17–26.

**Карасев В.В., Дерягин Б.В., Хромова Е.Н.** Тепловое расширение обычной и тяжелой воды в тонких порах // *Исследования в области поверхностных сил*. М., Наука, 1967, с. 31–35.

**Карнаков В.А., Ежова Я.В., Марчук С.Д. и др.** Аномальные свойства абсорбированных пленок воды в слоистых силикатах // *Физика твердого тела*, 2006, т. 48, № 11, с. 1946–1948.

**Квливидзе В.И., Краснушкин А.В., Злочевская Р.И.** Свойства поверхностных пленок и слоев воды // *Поверхностные пленки воды в дисперсных структурах*. М., Изд-во Моск. ун-та, 1988, с. 48–67.

**Киселев А.В.** Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии / А.В. Киселев. М., Выш. шк., 1986, 360 с.

**Коваленко Ю. А.** Исследование теплоемкости водных суспензий клинкерных минералов  $C_3S$  и  $C_3A$  // *Сиб. физ.-техн. журн.*, 1992, № 3, с. 11–13.

**Королев В.А.** Связанная вода в горных породах: новые факты и проблемы // *Соросов. образоват. журн.*, 1996, № 9, с. 79–85.

**Королев В.А.** *Термодинамика грунтов* / В.А. Королев. М., Изд-во Моск. ун-та, 1997, 168 с.

**Кэй Дж.** *Таблицы физических и химических постоянных* / Дж. Кэй, Т. Лэби. М., Физматгиз, 1962, 246 с.

**Макеева Т.Г.** Классификация глинистых грунтов как дисперсных систем по плотности связанной воды // *Естеств. и техн. науки*, 2010, № 5, с. 259–267.

**Миронов В.Л., Лукин Ю.И.** Физическая модель диэлектрических спектров талой и мерзлой бентонитовой глины в диапазоне частот от 1 до 15 ГГц // *Изв. вузов. Физика*, 2010, № 9, с. 72–76.

**Русанов А.И.** Фазовые равновесия и поверхностные явления / А.И. Русанов. Л., Химия, 1967, 388 с.

**Савин И.В., Миронов В.Л.** Диэлектрические СВЧ-спектры талого хвойного опада // *Изв. вузов. Физика*, 2010, № 9/3, с. 251–254.

**Саркисов Г.Н.** Структурные модели воды // *Успехи физ. наук*, 2006, т. 176, № 8, с. 833–845.

**Смирнов П.Р., Тростин В.Н., Ямагучи Т.** Структура воды, адсорбированной пористыми материалами // *Вода: структура, состояние, сольватация. Достижения последних лет*. М., Наука, 2003, с. 347–377.

**Старостин Е.Г.** Расчет термодинамических характеристик связанной воды по изотермам адсорбции // *Тр. Междунар. конф., посвященной 30-летию Ин-та физ.-техн. проблем Севера*. Ч. 1. Якутск, Полиграфист, 2000, с. 330–340.



- Сумм Б.Д., Иванова Н.И.** Коллоидно-химические аспекты нанохимии – от Фарадея до Пригожина // Вестн. МГУ. Химия, 2001, т. 42, № 5, с. 300–305.
- Федотова М.В., Тростин В.Н.** Вода в экстремальных условиях: структурный прогноз // Вода: структура, состояние, сольватация. Достижения последних лет. М., Наука, 2003, с. 242–276.
- Черевев В.Г.** Свойства связанной воды в криогенных грунтах // Криосфера Земли, 2003а, т. VII, № 2, с. 30–41.
- Черевев В.Г.** Классификация форм связи воды в мерзлых тонкодисперсных грунтах // Криосфера Земли, 2003б, т. VII, № 3, с. 31–40.
- Черевев В.Г.** Природа криогенных свойств грунтов / В.Г. Черевев. М., Науч. мир, 2004, 234 с.
- Чураев Н.В.** Физикохимия процессов массопереноса в пористых телах / Н.В. Чураев. М., Химия, 1990, 272 с.
- Anderson D.M., Low P.F.** Density of water adsorbed on Wyoming bentonite // Nature, 1957, vol. 180, No. 4596, p. 1194.
- Anderson D.M., Low P.F.** The density of water adsorbed by lithium-, sodium-, and potassium-bentonite // Soil Sci. Soc. America, 1958, vol. 22, p. 99–103.
- Bogdan A.** Thermodynamics of the curvature effect on ice surface tension and nucleation theory // J. Chem. Phys., 1997, vol. 106, No. 5, p. 1921–1929.
- Etzler F.M., Connors J.J.** Temperature dependence of the heat capacity of water in small pores // IPST techn. pap. ser. No. 348. Atlanta, 1990, 28 p.
- Fuentevilla D.A., Anisimov M.A.** Scaled equation of state for supercooled water near the liquid-liquid critical point // Phys. Rev. Letters, 2006, vol. 97, No. 19, p. 195702.1–195702.4.
- Giovambattista N., Rosky P.J., Debenedetti P.G.** Effect of pressure on the phase behavior and structure of water confined between nanoscale hydrophobic and hydrophilic plates // Phys. Rev. E., 2006, vol. 73, No. 4, p. 041604-1–041604-14.
- Grant S.A.** Physical and Chemical Factors Affecting Contaminant Hydrology in Cold Environments. Wash., 2000, 37 p. (Techn. Rep. ERDC/CRREL TR-00-21).
- Grant S.A., Boitnott G.E., Tice A.R.** Effect of Dissolved NaCl on Freezing Curves of Kaolinite, Montmorillonite, and Sand Pastes. N.Y., 1999, 39 p. (Spec. Rep. ERDC/CRREL 99-2).
- Grant S.A., Sletten R.S.** Calculating capillary pressures in frozen and ice-free soils below the melting temperature // Environ. Geol., 2002, vol. 42, No. 2–3, p. 130–136.
- Gutmann V.** Fundamental considerations about liquid water // Pure and Appl. Chem., 1991, vol. 63, No. 12, p. 1715–1724.
- Hacker P.T.** Experimental values of the surface tension of supercooled water // National advisory committee for aeronautics. Wash., 1951, 21 p. (Techn. Note; No. 2510).
- Hindmarsh J.P., Russel A.V., Chen X.D.** Experimental and numerical analysis of the temperature transition of a suspended freezing water droplet // Intern. J. Heat and Mass Transfer, 2003, vol. 43, p. 1199–1213.
- Jeffery C.A., Austin P.H.** Homogeneous nucleation of supercooled water: Results from a new equation of state // J. Geophys. Res., 1997, vol. 102, p. 25,269–25,283.
- Kiselev S.B., Ely J.F.** Curvature effect on the physical boundary of metastable states in liquids // Physica A., 2001, vol. 299, p. 357–370.
- Lindmark S.** Mechanisms of salt frost scaling of Portland cement-bound materials: studies and hypothesis. Lund, Sweden, Lund Univ. of Technol., 1998, 266 p. (Rep. TVBM 1017).
- Makeeva T.G.** Conceptual tenets of the theory of hydration of heterogeneous surface with polar order of disperse ground layers of sedimentary genesis // Europ. Res., 2012, vol. 29, No. 9-2, p. 1499–1510.
- Stanley H.E., Buldyrev S.V., Canpolat M. et al.** The puzzling statistical physics of liquid water // Physica A., 1998, vol. 257, p. 213–232.
- Stanley H.E., Cruz L., Harrington S.T. et al.** Cooperative molecular motions in water: The liquid-liquid critical point hypothesis // Physica A., 1997, vol. 236, p. 19–37.
- Starostin E.G.** Estimation of unfrozen water content from adsorption isotherms // Permafrost Engineering: Proc. of Fifth Intern. Symp. on Permafrost Engineering. Yakutsk, Permafrost Inst. SB RAS Press, 2002, vol. 1, p. 88–91.
- Starr F.S., Angell C.A., Stanley H.E.** Prediction of entropy and dynamic properties of water below the homogeneous nucleation temperature // Physica A., 2003, No. 323, p. 51–66.
- Zhukhovitskii D.I.** Size-corrected theory of homogeneous nucleation // J. Chem. Phys., 1994, vol. 101, p. 5076–5080.

Поступила в редакцию  
18 апреля 2013 г.