

УДК 551.491.6

МЕРЗЛОТОВЕДЕНИЕ

А. А. АНАНЯН

НЕТЕРМОАКТИВНАЯ ВОДА В ТОНКОДИСПЕРСНЫХ ГОРНЫХ ПОРОДАХ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 19 II 1970)

В системе вода — горная порода ориентирующее влияние активных центров поверхности частиц породы на трансляционное движение ближайших к ним молекул воды искажает структуру воды ⁽¹⁾. Происходит некоторое упорядочение структуры ближайших слоев воды относительно активных центров поверхности частиц горной породы, при этом выделяется теплота смачивания. Ориентирующее действие передается по «эстафетному» механизму ⁽²⁾ на последующие слои воды, затухая по мере удаления от поверхности твердых частиц породы.

Искажение структуры воды является кинетическим препятствием, затрудняющим группировку молекул в структуру льда ⁽³⁾. Поэтому, при температуре замерзания горной породы кристаллизуется только то количество воды, молекулы которой наименее ориентированы влиянием поверхности.

При дальнейшем понижении температуры в незамерзшей воде возрастает влияние междипольного ориентационного эффекта между соседними молекулами воды, все новые и новые количества молекул группируются в структуру льда. Какое-то количество воды с молекулами, наиболее ориентированными поверхностью частиц породы, вообще не кристаллизуется. Возможно, что значительное ориентирующее влияние активных центров породы на ближайшие молекулы воды приводит к изгибанию водородных связей или даже к некоторой деформации самих молекул.

В качестве примера приведены данные по тяжелому суглинку. Ниже представлены некоторые физические свойства. По адсорбции паров воды ⁽⁴⁾ определена удельная поверхность 133 м²/г, затем произведен пересчет весового количества воды на усредненное количество молекулярных слоев воды. Исследование минералогического состава показало, что в фракции < 0,005 мм преобладает монтмориллонит с примесью гидрослюда.

Диаметр фракций, мм	1—0,5	0,5—0,25	0,25—1,0	0,1—0,05	0,05—0,01	0,01—0,005	< 0,005
Гранулометрический состав, %	0,6	2,3	2,5	12,5	42,4	12,8	26,9

Результаты калориметрических определений количества незамерзшей воды ($W_{из}$, %) в зависимости от температуры (t°) и общего влагосодержания (W , %), а также пересчет весового содержания влаги на усредненное количество молекулярных слоев (n) приведены в табл. 1.

Повышение содержания незамерзшей воды в образце с влажностью 62% по сравнению со вторым образцом обусловлено наличием тонких слоев незамерзшей воды на поверхности образовавшихся многочисленных кристаллов льда ⁽⁵⁾. Поэтому основные фазовые переходы воды в лед у второго образца практически заканчиваются в интервале температур от —3,2 до —6,4°, а у первого образца около температуры —20,6°, видимо, за счет тонких прослоек незамерзшей воды на кристаллах льда.

Калориметрическими исследованиями фазовые переходы воды в лед при дальнейшем понижении температуры практически не установлены (небольшие изменения количества незамерзшей воды можно отнести за счет точности эксперимента).

Данные табл. 1 показывают, что после основных фазовых переходов воды в лед в некристаллизовавшемся состоянии остается около двух молекулярных слоев воды. Поэтому незамерзшую воду в тонкодисперсных горных породах можно подразделить на термоактивную часть, которая может кристаллизоваться, и нетермоактивную часть, молекулы которой не могут группироваться в структуру льда. При низких температурах такая вода, по-видимому, находится в стеклообразном состоянии.

Наличие некристаллизовавшейся воды в стеклообразном состоянии на пористом стекле при степени заполнения 1,6 молекулярных слоев

воды установлены Литваном⁽⁶⁾, близкие результаты были получены также Антонио⁽⁷⁾.

Каковы другие физические свойства первых слоев воды вблизи поверхности частиц тонкодисперсных горных пород? Известно, что в глинах вода полностью удаляется при температуре выше 200°. Большинство исследователей считают плотность воды у поверхности глинистых частиц значительно

Таблица 1

$W_1 = 62\%; n_1 = 16,9$			$W_2 = 13,5\%; n_2 = 3,7$		
t°	$W_{нз}, \%$	n	t°	$W_{нз}, \%$	n
-0,5	14,9	4,1	-0,6	12,9	3,2
-1,2	13,4	3,7	-1,2	10,4	2,8
-3,2	11,6	3,2	-3,2	8,6	2,3
-6,5	9,5	2,6	-6,4	7,4	2,0
-10,8	8,3	2,3	-11,2	6,8	1,9
-20,6	7,8	2,1	-21,4	6,7	1,8
-44,0	6,8	1,9	-43,0	7,0	1,9
-60,0	6,4	1,7	-60,0	6,2	1,7

больше единицы⁽⁸⁾. Согласно Кемперу⁽⁹⁾, предельные значения вязкости в системе глина — вода, полученные для первых молекулярных слоев, в несколько раз превышали вязкость объемной воды.

Возникает вопрос, к какой категории отнести такую воду? Высокая температура кипения, большая плотность, повышенная вязкость и отсутствие фазовых переходов в лед, позволяют считать ее аналогом «аномальной» воды, по сообщению Б. В. Дерягина с соавторами⁽¹⁰⁾, выделенной ими в капиллярах впервые у нас, а позже подтвержденной Липпенкоттом и др.⁽¹¹⁾.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
16 II 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Анамян, Сборн. Научные докл. высшей школы, геол.-геогр. науки, № 2 (1959). ² Г. И. Дистлер, С. А. Кобзырева, Исследования в области поверхностных явлений, «Наука», 1967. ³ А. А. Анамян, Сборн. Мерзлотные исследования, в. 7, М., 1967. ⁴ B. R. Puri, K. Murari, Soil Sci., 97, № 5, 341 (1964). ⁵ N. H. Fletcher, Phill. Mag., 7, № 74, 255 (1962). ⁶ G. C. Litvan, Canad. J. Chem., 44, 2617 (1966). ⁷ A. A. Antoniou, J. Phys. Chem., 68, 2754 (1964). ⁸ А. А. Поде, Основы учения о почвенной влаге, Л., 1965. ⁹ W. D. Kemper, Soil Sci. Soc., Am. Proc., 25, № 4, 255 (1961). ¹⁰ Б. В. Дерягин, Н. В. Чураев и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, № 10. ¹¹ E. R. Lippenkott, R. R. Stromberg et al, Science, 164, № 3887, 1482 (1969).