

СВОЙСТВА ЛЬДА И МЕРЗЛЫХ ПОРОД

УДК 665.612.074

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ СОДЕРЖАНИЯ
НЕЗАМЕРЗШЕЙ ВОДЫ В ГРУНТАХ ПО ПОТЕНЦИАЛУ ВЛАГИ

В.А. Истомин, Е.М. Чувилин*, Н.А. Махонина**, Б.А. Буханов*

ОАО НОВАТЭК, 117420, Москва, ул. Наметкина, 12а, Россия, vlistomin@yandex.ru
* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический ф-т,
119992, Москва, Воробьевы горы, Россия

** Научно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий – ВНИИГАЗ,
142717, Московская обл., Ленинский р-н, пос. Развилка, Россия, istomin@novatek.ru

Представлена схема проведения термодинамических расчетов фазового состояния влаги при отрицательных (по Цельсию) температурах по экспериментальным данным для потенциала влаги, полученным при положительных температурах. Предложены строгие термодинамические соотношения, позволяющие выполнить расчеты содержания незамерзшей воды в грунтах с учетом влияния внешнего (газового) давления, а также расчеты равновесия “поровая вода–газ–газовый гидрат” для определения содержания неклатратной воды в грунтах в зависимости от температуры и давления.

Разработан экспресс-метод определения содержания незамерзшей воды в грунтах по потенциалу влаги. Анализ экспериментальных данных по потенциалу влаги различных грунтов показал, что при низкой влажности грунтов в расчетах целесообразно учитывать отличие энтальпии поровой влаги от энтальпии объемной воды. Проведен расчет содержания незамерзшей воды в глинистом грунте (кудиновской глине) по потенциалу влаги. Отмечено хорошее согласие расчетной кривой с экспериментальными данными, полученными контактным методом.

Термодинамика поровой влаги, лед, мерзлая порода, фазовые равновесия, незамерзшая вода, потенциал грунтовой влаги

TEMPERATURE DEPENDENCE OF UNFROZEN WATER CONTENT IN SEDIMENTS
ON THE WATER POTENTIAL MEASUREMENTS

V.A. Istomin, E.M. Chuvilin*, N.A. Makhonina**, B.A. Bukhanov*

JSC NOVATEK, 117420, Moscow, Nametkina str., 12a, Russia, vlistomin@yandex.ru
* Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, 119992, Moscow, Vorobyovy Gory, Russia
** Research Institute of Natural Gas and Gas Technologies – VNIIGAZ,
142717, Moscow region, Leninsky district, pos. Razvilka, Russia, istomin@novatek.ru

The procedure of thermodynamic calculation of pore water phase state in sediments at subzero temperatures Celsius is based on experimental data on pore water potential, obtained at positive temperatures. Proposed exact thermodynamic relationships permit calculation of the unfrozen water content in sediments taking into account the external (gas) pressure influence, and estimation of the equilibrium “pore water–gas–gas hydrate” for definition of non-clathrated water content in sediments depending on temperature and pressure.

An express-method of definition of unfrozen water content in sediments by water potential is developed. Analysis of experimental data on pore water potential of various sediments has demonstrated that it is expedient to consider the pore water enthalpy distinction from volumetric water enthalpy in “dry” sediments. Unfrozen water content in the range of subzero temperatures is calculated for kudinovskaya clay, using data on pore water potential. Calculation data are in good agreement with experimental data obtained by the contact method.

Thermodynamics of pore water, ice, frozen sediment, phase equilibrium, unfrozen water, pore water potential

ВВЕДЕНИЕ

В геокриологии детально разработаны методы определения температурной зависимости содержания незамерзшей воды в грунтах: контактный, сорбционный, калориметрический, диэлектричес-

кий, ЯМР и др. [Фазовый..., 1979; Новые..., 1983; Лабораторные..., 1985]. Следует отметить, что различные экспериментальные методы не приводят к полностью совпадающим между собой результатам,

что обусловлено рядом факторов: реализацией в экспериментах различных фазовых равновесий (“поровая влага–объемный лед” и “поровая влага–поровый лед”), медленным установлением равновесия внутри образца при сканировании по температуре (в частности, это характерно для глин с раздвижной кристаллической решеткой), гистерезисными явлениями, эффектами предплавления льда (т. е. наличием на поверхности ледяных частиц пленки квазижидкой воды, равновесной со льдом, причем в зависимости от интерпретации экспериментальных данных этот поверхностный слой молекул воды может быть отнесен либо к жидкой, либо к твердой фазе). Кроме того, теоретически недостаточно полно исследованы методики обработки результатов экспериментальных наблюдений. Например, в калориметрическом методе часто используется допущение о совпадении энтальпии фазового перехода “объемная вода–объемный лед” с энтальпиями фазовых переходов “поровая вода–объемный лед” и “поровая вода–поровый лед”.

В связи с повышением в последние годы точности геокриологического эксперимента актуально дальнейшее совершенствование теоретических основ методов определения незамерзшей воды в грунтовых системах. Методическая работа в этом направлении уже проводится [Тимофеев, Старостин, 1996; Горелик, Колунин, 2002]. Что касается формально строгих теоретических методов расчета термодинамических свойств поровой влаги¹, то они не доведены до количественного уровня применительно к реальным грунтовым (полиминеральным) системам. В связи с этим в настоящее время наблюдается тенденция использования “методик термодинамического пересчета” [Комаров, 2003; Чеверев, 2004], в которых термодинамические характеристики грунтовой влаги определяются экспериментально при положительных (по Цельсию) температурах с последующим расчетом содержания незамерзшей воды, что позволяет отказаться от холодильного оборудования. Так, в работе [Чеверев и др., 2005] сорбционный метод определения термодинамики поровой влаги (эксперименты проводились при комнатной температуре) применяется для расчета содержания незамерзшей воды в спектре отрицательных температур. Отмечается удовлетворительная согласованность результатов расчета по изотерме десорбции и прямых экспериментальных данных, полученных контактным методом. Следует отметить, что сорбционный метод является довольно длительным и трудоемким (как и контактный метод).

В смежной к геокриологии специальности – физике почвы – используются приборы для оперативного определения потенциала влаги [Шеин, 2005]. Один из таких стандартных приборов для измерения потенциала влаги WP 4, разработанный компанией Decagon (США) (*Decagon devices*: <http://www.decagon.com/geo/wp4>) позволяет в автоматическом режиме конденсационным методом определять потенциал влаги ψ в образце в некотором диапазоне температур (несколько выше и ниже комнатной температуры). При этом время эксперимента (время получения одного значения ψ при заданной температуре) составляет, как правило, несколько десятков минут.

Цель данной работы – показать возможность и эффективность использования экспресс-данных по потенциалу влаги ψ для последующего термодинамического расчета зависимости равновесного содержания незамерзшей воды от температуры образца грунта.

ТЕРМОДИНАМИКА ВОДЫ В ПОРИСТЫХ СРЕДАХ

Для расчета термодинамических свойств поровой воды необходимо выбрать стандартное состояние. Наиболее целесообразно задать в качестве стандартного состояния объемную фазу чистой жидкой воды² при атмосферном давлении p_0 ($p_0 = 0,1013$ МПа). Поскольку нас интересует, прежде всего, термодинамика грунтовых систем при отрицательных (по Цельсию) температурах $T \leq T_0 = 273,15$ К, принято стандартное состояние соответствовать метастабильной фазе – переохлажденной воде. Переохлажденная вода в метастабильном состоянии существует по крайней мере до 235 К. При этом следует отметить, что имеющиеся экспериментальные данные по ее термодинамическим и теплофизическим свойствам (давление пара, теплоемкость и др.) вполне надежны до 245–250 К [Анджелл, 1985; Angell, 1983], что заведомо перекрывает диапазон отрицательных (по Цельсию) температур, обычно рассматриваемый в геокриологии. Поэтому выбор метастабильной переохлажденной воды в качестве стандартного состояния при $T \leq 273,15$ К с практической точки зрения не является ограничительным. В то же время для расчета термодинамических свойств порового льда естественно выбрать в качестве стандартного состояния фазу объемного льда.

Термодинамические свойства переохлажденной воды. Зададим термодинамические ха-

¹ Имеется в виду расчетное определение термодинамических характеристик поровой влаги по заданной структуре порового пространства с учетом влияния капиллярных и поверхностных сил (см. обзор в [Горелик, Колунин, 2002]).

² Можно принять за стандартное состояние и фазу объемного гексагонального льда, но это менее удобно, так как приводит к более громоздким формулам. За стандартное состояние можно было бы принять и фазу воды в капилляре заданного (достаточно малого) диаметра при дополнительном условии, что стенка капилляра полностью смачивается водой.

рактические характеристики жидкой (переохлажденной) воды по отношению к гексагональному льду:

- разности химических потенциалов (молярных энергий Гиббса) $\Delta\mu_{w,i}^0$ (Дж/моль),
- разности молярных энтальпий $\Delta h_{w,i}^0$ (Дж/моль),
- разности молярных теплоемкостей $\Delta c_{w,i}^0$ (Дж/(моль·К)),
- разности молярных объемов $\Delta V_{w,i}^0$ (см³/моль) как функции температуры T (К) при (внешнем) давлении p_0 ($p_0 = 0,1013$ МПа).

Здесь нижние индексы w, i обозначают воду (water) и лед (ice) соответственно, верхний индекс (нуль) относится к $T_0 = 273,15$ К и $p_0 = 0,1013$ МПа. Эти же величины без верхнего индекса будем относить к внешнему давлению p ($p > p_0$), создаваемому газовой средой. Следует отметить, что при инверсии нижних индексов у рассматриваемых термодинамических величин меняется знак.

При нормальных условиях ($T_0 = 273,15$ К и $p_0 = 0,1013$ МПа) имеем: $\Delta\mu_{w,i}^0 = 0$ (в силу равновесия объемных фаз воды и льда); $\Delta h_{w,i}^0 = \Delta h_{w,i}^0(T_0) = 6008,0$ Дж/моль (удельная теплота фазового перехода вода–лед принимается равной 333,5 кДж/кг, а молекулярная масса воды – 18,015 г/моль); $\Delta c_{w,i}^0 = 36,932$ Дж/(моль·К); $\Delta V_{w,i}^0 = -1,642$ см³/моль.

В литературе представлены экспериментальные данные по теплоемкостям гексагонального льда и переохлажденной воды, по давлению пара над переохлажденной водой и другим свойствам переохлажденной воды и гексагонального льда (см. обзоры [Анджелл, 1985; Angell, 1983], монографии [Сморыгин, 1988; Petrenko, Whitworth, 1999] и справочники [Варгафтик, 1972; Краткий..., 1983]). Для давления паров воды и льда можно использовать термодинамически согласованные данные, приведенные в табл. 1.

Для разности теплоемкостей $\Delta c_{w,i}^0(T)$ при $T \leq T_0 = 273,15$ К имеется эмпирическая зависимость, полученная по экспериментальным данным [Анджелл, 1985; Сморыгин, 1988; Angell, 1983]:

$$\Delta c_{w,i}^0 = \Delta c_{w,i}^0(T) = 36,9328 + 28,3542 \cdot 10^{-6} (T - T_0)^4, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Из данных по давлениям насыщенного пара переохлажденной воды и гексагонального льда (см. табл. 1) разность химических потенциалов $\Delta\mu_{w,i}^0 = \Delta\mu_{w,i}^0(T)$ как функция температуры может быть вычислена по соотношению

$$\Delta\mu_{w,i}^0 = RT \ln \frac{p_w}{p_i} + 0,1013 \Delta V_{i,w}^0.$$

Напомним, что за стандартное давление принята величина 0,1013 МПа, а не давление насыщенного пара воды или льда при 273,15 К.

Зная $\Delta c_{w,i}^0(T)$ и $\Delta h_{w,i}^0$, можно определить $\Delta\mu_{w,i}^0(T)$ по известным термодинамическим соотношениям. При этом для разности химических потенциалов $\Delta\mu_{w,i}^0 = \Delta\mu_{w,i}^0(T)$ может быть получена зависимость

$$\Delta\mu_{w,i}^0 = \Delta\mu_{w,i}^0(T) = 6008 \left(1 - \frac{T}{T_0} \right) - 38,2 \left[T \ln \frac{T}{T_0} + (T_0 - T) \right], \text{ Дж}/\text{моль}, \quad (1)$$

удобная для практического использования. При выводе зависимости (1) использовалось усредненное значение теплоемкости переохлажденной воды, равное 38,2 Дж/(моль·К). Зависимость (1) термодинамически хорошо согласуется с данными по давлению пара (см. табл. 1). Экспертно оцениваемая погрешность зависимости (1) не превышает нескольких процентов в температурном диапазоне 248–273 К.

Рассмотрим влияние внешнего (газового) давления на термодинамические величины. Для представляющих практический интерес задач (влияние внешнего давления на сдвиг кривой незамерзшей воды либо рассмотрение газогидратных равновесий с поровой влагой) диапазон давлений газа составляет 0,1–20,0 МПа. В этом диапазоне можно не учитывать небольшое изменение $\Delta V_{w,i}$ от давления и тем более влияние давления на величину $\Delta c_{w,i}^0$, так как учет этих факторов дает очень малые поправки к химическому потенциалу. Однако при более высоких давлениях уже следует учитывать влияние давления на величины $\Delta V_{w,i}$ и $\Delta c_{w,i}^0$.

При указанных допущениях влияние внешнего давления на разности энтальпий и химических потенциалов учитывается следующим образом:

$$\begin{aligned} \Delta\mu_{w,i}(p) &\approx \Delta\mu_{w,i}^0 + \Delta V_{w,i}^0 \cdot (p - p_0), \\ \Delta h_{w,i}(p) &\approx \Delta h_{w,i}^0 + \Delta V_{w,i}^0 \cdot (p - p_0). \end{aligned} \quad (2)$$

Следует отметить, что формулы (2) формально можно использовать и при “отрицательных

Таблица 1. Давления насыщенных паров переохлажденной воды и льда при отрицательных (по Цельсию) температурах

Температура, К	Давление насыщенного пара, 10 ² Па	
	p_w	p_i
273,15	6,117	6,117
273,15	6,112	6,112
268,15	4,218	4,018
263,15	2,866	2,560
258,15	1,914	1,653
253,15	1,256	1,033
248,15	0,808	0,633
243,15	0,560	0,380
238,15	0,315	0,224

давлениях” (такое рассмотрение имеет физический смысл, так как при таянии льда в пористой среде на непродолжительное время локально могут создаваться небольшие области с “отрицательным давлением” [Гречищев и др., 2005]).

Термодинамические свойства поровой воды и порового льда. Пусть W обозначает влажность грунта в граммах на грамм сухого скелета (%). Введем следующие термодинамические характеристики поровой влаги в грунтах (для атмосферного давления $p_0 = 0,1013$ МПа): $\Delta\mu_{w, \text{пор}}(T, W)$ – разность химических потенциалов объемной (при $T \leq 273,15$ К объемная фаза воды является переохлажденной) и поровой влаги при заданных влажности W и температуре T (эта величина для гидрофильных пористых сред положительная, но может менять знак для некоторых модельных гидрофобных систем); $\Delta h_{w, \text{пор}}(T, W)$ – разность молярных энтальпий объемной и поровой воды; $\Delta c_{w, \text{пор}}(T, W)$ – разность молярных теплоемкостей объемной и поровой воды; $\Delta V_{w, \text{пор}}(T, W)$ – разность молярных объемов объемной и поровой воды.

Важно отметить, что при возрастании влажности образца $\Delta h_{w, \text{пор}}(T, W) \rightarrow 0$. Однако часто принимаемое в геокриологии допущение $\Delta h_{w, \text{пор}}(T, W) = 0$ в общем случае не вполне справедливо. В то же время для реальных грунтовых систем $\Delta c_{w, \text{пор}}(T, W)$ отличается от нуля только при небольших значениях влажности (допущение $\Delta c_{w, \text{пор}}(T, W) \approx 0$, по-видимому, справедливо при влажности $W > 1\%$, однако этот вопрос мало изучен, и требуются специально поставленные калориметрические исследования на различных модельных грунтовых системах). Кроме того, следует подчеркнуть, что влияние $\Delta c_{w, \text{пор}}(T, W)$ на $\Delta\mu_{w, \text{пор}}(T, W)$ является незначительным. Поэтому в температурном диапазоне 250–300 К можно для большинства практически интересных случаев принять $\Delta c_{w, \text{пор}}(T, W) \approx 0$ и, следовательно, пренебречь температурной зависимостью разности энтальпий, т. е. принять $\Delta h_{w, \text{пор}}(T, W) = \Delta h_{w, \text{пор}}(W)$. При этом необходимо учитывать сильно нелинейный характер зависимости $\Delta h_{w, \text{пор}}$ от влажности образца W .

Выпишем термодинамические соотношения между введенными величинами при атмосферном давлении:

$$\frac{\Delta\mu_{w, \text{пор}}(T_2, W)}{RT_2} = \frac{\Delta\mu_{w, \text{пор}}(T_1, W)}{RT_1} - \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta h_{w, \text{пор}}(T, W)}{RT^2} dT,$$

$$\Delta h_{w, \text{пор}}(T_2, W) = \Delta h_{w, \text{пор}}(T_1, W) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_{w, \text{пор}}(T, W) dT \approx \Delta h_{w, \text{пор}}(W).$$

Отсюда при допущении $\Delta c_{w, \text{пор}}(T, W) \approx 0$ получим

$$\frac{\Delta\mu_{w, \text{пор}}(T_2, W)}{T_2} \approx \frac{\Delta\mu_{w, \text{пор}}(T_1, W)}{T_1} - \Delta h_{w, \text{пор}} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (3)$$

Соотношение (3) позволяет надежно экстраполировать экспериментальные данные по химическому потенциалу поровой влаги, полученные при положительных температурах, на отрицательные (по Цельсию) температуры.

Из (3) также следует, что даже для больших значений влажности (когда справедливо допущение $\Delta h_{w, \text{пор}}(T, W) \approx 0$) для разности химических потенциалов поровой и объемной влаги сохраняется зависимость от температуры, так как в этом случае

$$\frac{\Delta\mu_{w, \text{пор}}(T_2, W)}{T_2} = \frac{\Delta\mu_{w, \text{пор}}(T_1, W)}{T_1}.$$

Что касается экспериментального определения величины $\Delta V_{w, \text{пор}}(T, W)$, то из общих физико-химических соображений следует, что для капиллярной формы связанной воды в грунтовой системе величина $\Delta V_{w, \text{пор}}(T, W)$ близка к нулю, тогда как она должна отличаться от нуля для адсорбированной влаги (по крайней мере для трех-четырех молекулярных слоев адсорбированной воды), а также для межслоевой воды в набухающих глинах. Так, для набухающих глин величина $\Delta V_{w, \text{пор}}(T, W)$ может быть оценена из рентгеноструктурных данных. Приближенная оценка молярного объема адсорбированной влаги возможна из качественных (кристаллохимических) соображений. Учет величины $\Delta V_{w, \text{пор}}(T, W)$ как функции влажности W представляется существенным при анализе влияния внешнего (газового) давления на кривую незамерзшей воды для набухающих глин.

Если на основе экспериментальных или теоретических данных получена зависимость $\Delta\mu_{w, \text{пор}}(T, W)$ для конкретной грунтовой системы, то появляется возможность термодинамического расчета фазовых равновесий поровой влаги с объемными фазами льда и газового гидрата (см. ниже).

По аналогии с поровой влагой для описания термодинамики льда в пористой среде (термодинамики “дисперсного льда”) формально могут быть введены следующие термодинамические величины:

$$\Delta\mu_{i, \text{пор}}(T, W), \quad \Delta h_{i, \text{пор}}(T, W), \quad (4)$$

$$\Delta c_{i, \text{пор}}(T, W), \quad \Delta V_{i, \text{пор}}(T, W).$$

При этом возникает вопрос, что следует понимать в данном случае под величиной W , учитывая заметное различие в молярных объемах воды и льда (поскольку при кристаллизации поровой влаги происходит изменение степени заполнения пор). Важно отметить также, что существование только порового льда (при полном отсутствии поровой влаги) в реальных грунтовых системах представляется невозможным. Разумеется, формально можно рассматривать пористую среду, заполненную только льдом до какой-то величины льдосодержания, при этом термодинамическое состояние льда следует рассматривать как перегретое. В некоторых модельных пористых системах поровый лед, по-видимому, может существовать и при отсутствии жидкой водной фазы (например, в матрице AgI). Следует также подчеркнуть, что поровый лед в грунтовой системе всегда находится в метастабильном состоянии по отношению к объемной фазе льда, но при этом он может находиться в равновесии с поровой водой.

Поскольку речь идет о равновесии “поровая влага–поровый лед”, иначе говоря, об определении температуры начала кристаллизации поровой влаги в образце с заданной влажностью W , в соотношениях (4) под величиной W целесообразно понимать содержание жидкой водной фазы. При этом имеется в виду появление в системе лишь небольшого (бесконечно малого) количества твердой фазы – дисперсного льда. При такой дефиниции $\Delta\mu_{i,ipor}(T,W) = \Delta\mu_{w,ipor}$. Кроме того, в практических расчетах могут быть приняты допущения $\Delta c_{i,ipor}(T,W) \approx 0$ и $\Delta V_{i,ipor}(T,W) \approx 0$. Для термодинамических расчетов требуется знание величин (4), которые можно определить только в специально поставленных калориметрических экспериментах. Поэтому для реальных грунтовых систем пока представляется преждевременным детальное обсуждение различий между двумя кривыми незамерзшей воды, отвечающими равновесиям “поровая вода–объемный лед” и “поровая вода–дисперсный поровый лед”. В то же время возможно рассмотрение ряда модельных систем (например, простейшая модельная система “вода–лед в отдельном капилляре” изучена в работе [Горелик, Колунин, 2002]).

Фазовые равновесия воды в пористой среде.

Фазовые равновесия поровой влаги рассмотрены без обсуждения гистерезиса, связанного с капиллярной конденсацией (для реальных грунтов гистерезис, по-видимому, не имеет большого практического значения). Имеется в виду, что одной и той же влажности W могут соответствовать два значения химического потенциала (иначе говоря, два значения давления пара воды над образцом) в зависимости от того, на какой ветви – адсорбционной или десорбционной – находится система. Предполагается также, что имеет место

внутреннее равновесие поровой влаги в образце, что в эксперименте не всегда достигается (т. е. предполагается, что влага в образце распределена равномерно, так что во всех частях исследуемого влажного образца грунта поровая вода имеет одинаковый химический потенциал).

Рассмотрим равновесие поровой воды и объемного льда при атмосферном давлении и температуре $T \leq T_0$. При равновесии имеет место равенство химических потенциалов воды в поровом пространстве образца (заданной влажности W) и льда, т. е.

$$\mu_{wpor}(T,W) = \mu_i^0(T) \text{ или } \Delta\mu_{w,wpор}(T,W) = \Delta\mu_{w,i}^0(T).$$

Отсюда с учетом (2) и (3) получим основное расчетное уравнение

$$\Delta\mu_{w,wpор}(T,W) = 6008 \left(1 - \frac{T}{T_0} \right) - 38,2 \left[T \ln \frac{T}{T_0} + (T_0 - T) \right]. \quad (5)$$

Если на основе экспериментальных данных получена величина разности химических потенциалов объемной и поровой воды $\Delta\mu_{w,wpор}(T,W)$, то из уравнения (5) может быть рассчитана равновесная (с объемной фазой льда) влажность W грунта как функция температуры (при $T < 273,15$ К), т. е. уравнение (5) описывает кривую незамерзшей воды (термодинамическое равновесие “поровая влага–объемная фаза льда”). Таким образом, найденная из (5) расчетная кривая незамерзшей воды должна практически совпадать с экспериментальной кривой незамерзшей воды, полученной контактным методом (поскольку в контактном методе экспериментально изучается именно равновесие “поровая влага–объемная фаза льда”).

Влияние внешнего (газового) давления на кривую незамерзшей воды определяется из соотношения, выражающего равенство химических потенциалов поровой воды и льда при внешнем давлении p :

$$\mu_{wpor}(T,W) + V_{wpor}(p - p_0) + RT \ln(1 - x) = \mu_i^0(T) + V_i(p - p_0)$$

или

$$\Delta\mu_{w,wpор}(T,W) - RT \ln(1 - x) + \Delta V_{i,wpор}(p - p_0) = \Delta\mu_{w,i}^0(T),$$

где $\Delta V_{i,wpор}(T,W) = \Delta V_{i,w}(T,W) + \Delta V_{w,wpор}(T,W)$; x – молярная доля растворенного в воде газа (посредством которого и создается давление).

Отсюда с учетом (2) и (3) получаем уравнение, из которого можно определить равновесную

(с объемной фазой льда) влажность образца при температуре T и внешнем давлении p :

$$\Delta\mu_{w, \text{wpor}}(T, W) - RT \ln(1-x) + \Delta V_{i, \text{wpor}}(p - p_0) = 6008 \left(1 - \frac{T}{T_0} \right) - 38,2 \left[T \ln \frac{T}{T_0} + (T_0 - T) \right]. \quad (6)$$

Величина растворимости газа в воде x (x – молярная доля газа в водной фазе) определяется по закону Генри в его термодинамической формулировке, т. е. из уравнения Кричевского–Казарновского (при необходимости можно учесть, что газ растворяется не во всем объеме поровой влаги, т. е. учесть наличие нерастворяющего объема влаги). В уравнении типа (6) аналогично растворимости газа может быть учтена и минерализация поровой влаги. В этом случае слагаемое $RT \ln(1-x)$ заменяется на $RT \ln(a)$, где a – активность воды в поровом растворе (определяется с учетом засоленности и растворимости газа в поровой влаге).

Подобное соотношение можно записать и для равновесия “поровая влага–объемная фаза газового гидрата”, если внешнее давление создается газом-гидратообразователем (многокомпонентной смесью газов). Опуская детали, выпишем соответствующее уравнение для определения равновесного (с объемной фазой газового гидрата) количества поровой влаги при заданных температуре и давлении:

$$\Delta\mu_{w, \text{wpor}}(T, W) - RT \ln \left(1 - \sum_k x_k \right) + \Delta V_{w, \text{wpor}} \cdot (p - p_0) = -\Delta\mu_{h, w}^0(T) - \Delta V_{h, w}^0 \cdot (p - p_0) + RT \left[v_1 \ln \left(1 + \sum_k C_{1,k}(T) f_k \right) + v_2 \ln \left(1 + \sum_k C_{2,k}(T) f_k \right) \right], \quad (7)$$

где x_k – молярная доля в жидкой поровой влаге k -го компонента газовой смеси (рассчитанная по уравнениям типа Кричевского–Казарновского); v_i – кристаллохимические параметры газогидратной структуры ($v_1 = 1/23$, $v_2 = 3/23$ для газовых гидратов кубической структуры I и $v_1 = 2/17$, $v_2 = 1/17$ для газовых гидратов кубической структуры II); f_k – летучесть (фугитивность) k -го компонента газовой фазы (предполагается, что газовая фаза представляет собой многокомпонентную газовую смесь, содержащую гидратообразующие газы); $\Delta\mu_{h, w}^0(T_0)$, $\Delta h_{h, w}^0(T_0)$ – разности химических потенциалов и энтальпии незаполненной молекулами газов решетки газогидрата и воды при температуре 273,15 К (это величины, характеризующие термодинамику незаполненной решетки газогидрата); $\Delta V_{h, w}^0 = 4,6 \text{ см}^3/\text{моль}$ для газовых гидратов кубической структуры I и $\Delta V_{h, w}^0 = 5,0 \text{ см}^3/\text{моль}$ для газовых

гидратов структуры II; $C_{1,k}$, $C_{2,k}$ – константы Ленгмюра k -го компонента газовой смеси для малых и больших полостей газогидратной структуры соответственно.

Из уравнения (7) при заданных температуре T (положительной или отрицательной по Цельсию) и влажности образца W определяется равновесное давление p , отвечающее началу образования объемной фазы газогидрата. Таким образом, если имеются данные по $\Delta\mu_{w, \text{wpor}}(T, W)$, то из (7) можно определить равновесное с объемной фазой гидрата содержание поровой воды в грунтовой системе. Эту воду по аналогии с незамерзшей водой называем неклатратной водой. В отличие от незамерзшей воды количество неклатратной воды сильно зависит не только от температуры, но и от давления газа-гидратообразователя. Уравнение (7) аналогично соотношениям, выведенным в [Мельников, Нестеров, 2001] для модельных систем.

Термодинамические свойства поровой влаги из экспериментальных данных по потенциалу влаги и расчет кривой незамерзшей воды.

Перейдем к практическому использованию уравнения (5) при учете приближения (3). Для расчета кривой незамерзшей воды из (5) требуется знание двух величин как функций влажности W : $\Delta\mu_{w, \text{wpor}}(T_0, W)$ и $\Delta h_{w, \text{wpor}}(T_0, W)$, причем в качестве реперной температуры T_0 можно принять 273,15 или 293,15 К. Эти величины могут быть определены как из данных по потенциалу влаги (см. ниже), так и из сорбционных экспериментов, выполненных, как минимум, при двух температурах (изотермы сорбции для грунтовых систем представлены, например, в [Королев, 1997]).

С целью нахождения термодинамических свойств поровой влаги ($\Delta\mu_{w, \text{wpor}}(T_0, W)$ и $\Delta h_{w, \text{wpor}}(T_0, W)$) были проведены эксперименты по определению потенциала грунтовой влаги ψ (МПа) на приборе WP 4. Данный прибор определяет потенциал влаги в грунте при различных температурах вблизи комнатной. Его модификация WP 4-T позволяет задавать температуру образца грунта и получать значения потенциала влаги в температурном диапазоне вблизи комнатной температуры (по паспортным данным, от 5 до 43 °С) с точностью по давлению $\pm 0,1$ МПа в диапазоне от 0 до –10 МПа и с точностью ± 1 МПа в диапазоне от –10 до –300 МПа.

Потенциал грунтовой влаги ψ (МПа) определяется по давлению паров воды над образцом грунта с заданной влажностью и при заданной температуре:

$$\psi = RT \frac{p}{M} \ln \frac{p_{\text{wpor}}}{p_w}, \quad (8)$$

где p_{wpor} – давление паров воды над образцом (при атмосферном давлении); p_w – давление насыщенного пара воды; R – универсальная газовая постоянная (8,31 Дж/(моль·К)); T – температура образца (К);

Таблица 2. Характеристика дисперсности и минерального состава кудиновской глины

Диаметр частиц, мм	1,0–0,5	0,5–0,25	0,25–0,1	0,1–0,05	0,05–0,01	0,01–0,005	<0,005
Содержание частиц в каждой фракции, %	0,5	2,4	13,3	15,0	21,9	12,6	34,3

Таблица 3. Химический состав водной вытяжки из кудиновской глины (рН = 7,79)

Содержание солей, мг-экв./100 г						Сухой остаток, %
Бикарбонаты HCO ₃ ⁻	Хлориды Cl ⁻	Сульфаты SO ₄ ²⁻	Кальций Ca ²⁺	Магний Mg ²⁺	Натрий и калий Na ⁺ +K ⁺	
0,45	0,08	0,94	0,48	0,39	0,60	0,19

M – молекулярная масса воды (18,015 г/моль);
 ρ – плотность воды (1,0 г/см³).

Для экспериментов по оценке потенциала грунтовой влаги подготавливались образцы грунта определенной влажности, которая задавалась добавлением снега к охлажденному воздушно-сухому грунту с последующим тщательным перемешиванием и выдерживанием образца в течение суток при комнатной температуре в эксикаторе для равномерного распределения влаги в поровом пространстве. При этом образец взвешивался три раза: в сухом виде, после насыщения влагой и после окончания эксперимента. При проведении замеров потенциала влаги в грунтовых образцах прибор WP 4-T подключался к компьютеру через стандартную программу Nurer terminal для автоматизации процесса получения, накопления и обработки данных. Тестовые эксперименты показали, что хорошо воспроизводимые результаты получаются в диапазоне изменения потенциала влаги от 0 до –200 МПа.

В качестве модельного грунта использовалась кудиновская глина. Гранулометрический состав кудиновской глины определялся ареометрическим методом, минеральный – методом рентгеновской дифрактометрии в лаборатории кафедры инженерной и экологической геологии МГУ. Результаты определения гранулометрического состава представлены в табл. 2. Содержание водорастворимых солей определялось методом водных вытяжек, результаты приведены в табл. 3. Содержание незамерзшей воды в грунте в зависимости от температуры определялось контактным методом. Метод основан на определении равновесной влажности грунта, которая достигается при непосред-

ственном контакте сухой грунтовой пластины с двумя пластинами льда [Фазовый..., 1979; Новые..., 1983; Лабораторные..., 1985]. Результаты определения содержания незамерзшей воды контактным методом представлены в табл. 4.

Как видно из табл. 2, суммарное содержание пылевой и глинистой фракций в исследуемом грунте достигает 68,8 %, при этом доля тонкодисперсного компонента (<0,005 мм) составляет 34,4 %. В минеральном составе преобладают зерна кварца (45 %), в меньшем количестве содержатся микроклин (9 %), иллит (8 %), каолин (5 %), гидрослюда (2 %), а также тонкодисперсная (рентгеноаморфная) субстанция (28 %). Содержание водорастворимых солей в грунте незначительно, суммарное содержание солей (сухой остаток) составляет 0,19 % (см. табл. 3). Удельная активная поверхность, определенная методом адсорбции азота, составляет 26 м²/г.

Для кудиновской глины на приборе WP 4-T были получены экспериментальные зависимости потенциала влаги от температуры и влажности грунта (рис. 1). Как видно на рис. 1, потенциал

Таблица 4. Содержание незамерзшей воды в кудиновской глине (контактный метод)

$T, ^\circ\text{C}$	$W_{\text{нз}}, \%$
-1,7	9,4
-2,5	8,8
-4,0	7,3
-7,0	6,5
-10,0	5,4
-14,0	4,4

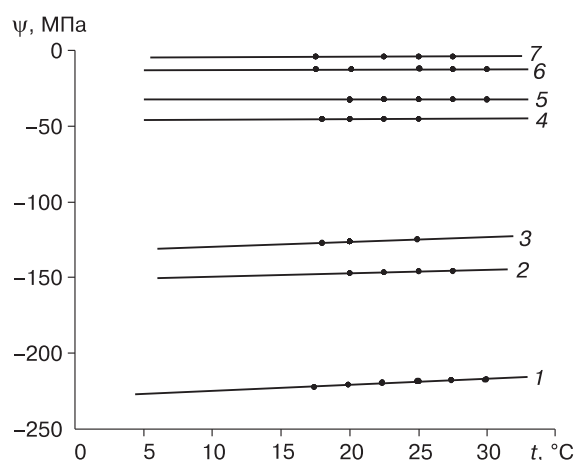


Рис. 1. Зависимость потенциала грунтовой влаги ψ (МПа) от температуры t ($^\circ\text{C}$) для образцов кудиновской глины с различной влажностью:

$W, \%$: 1 – 1,2; 2 – 2,1; 3 – 2,4; 4 – 3,5; 5 – 4,5; 6 – 5,8; 7 – 7,9. Здесь и далее точки – эксперимент, линии – аппроксимация.

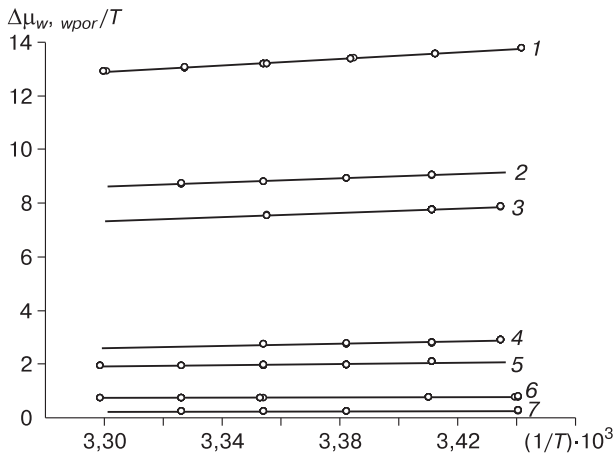


Рис. 2. Зависимости разности химических потенциалов объемной и поровой воды $\Delta\mu_{w, wpor}$ для кудиновской глины от температуры и влажности: $W, \%$: 1 – 1,2; 2 – 2,1; 3 – 2,4; 4 – 3,5; 5 – 4,5; 6 – 5,8; 7 – 7,9.

поровой влаги закономерно уменьшается с уменьшением влагосодержания грунта, а при заданной влажности грунта снижается с понижением температуры грунта.

Экспериментальные данные по потенциалу грунтовой влаги, полученные на приборе WP 4-T, могут быть пересчитаны на разность химических потенциалов поровой и объемной воды в зависимости от температуры и влажности грунта $\Delta\mu_{w, wpor}(T, W)$ по соотношению

$$\Delta\mu_{w, wpor}(T, W) = -\psi \frac{M}{\rho}. \quad (9)$$

Расчетные зависимости разностей химических потенциалов поровой и объемной воды от температуры и влажности грунта $\Delta\mu_{w, wpor}(T, W)$ представлены на рис. 2, 3. На рис. 2 зависимость разности химических потенциалов представлена

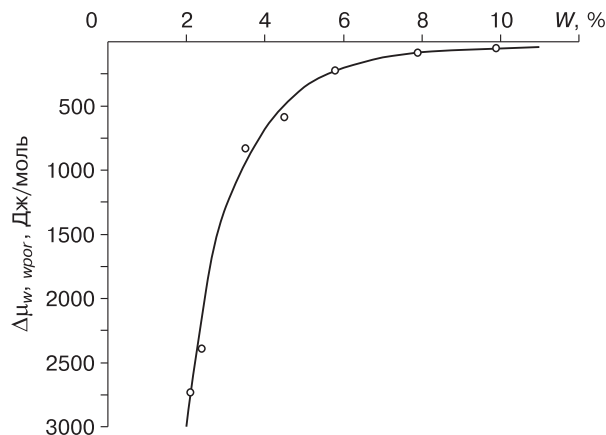


Рис. 3. Зависимости от влажности W разности химических потенциалов объемной и поровой воды $\Delta\mu_{w, wpor}$ для кудиновской глины при температуре 273,15 К.

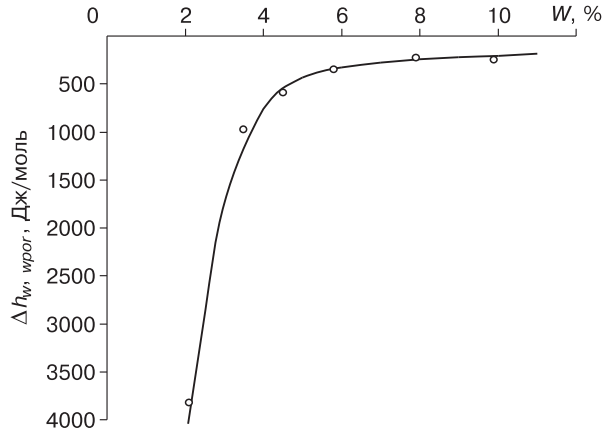


Рис. 4. Зависимости от влажности W разности энтальпий объемной и поровой воды $\Delta h_{w, wpor}$ для кудиновской глины.

в координатах $\Delta\mu_{w, wpor}(T, W)/T$ и $1/T$. Видно, что зависимости от температуры носят линейный характер (это означает, что допущение $\Delta c_{w, wpor}(T, W) \approx 0$ для данной системы в рассматриваемом диапазоне температур и влажностей вполне справедливо). С увеличением влажности грунта уменьшается наклон линий разности потенциалов, они становятся практически параллельными оси абсцисс, что означает равенство энтальпий поровой и объемной воды, т. е. $\Delta h_{w, wpor}(T, W) \approx 0$.

На рис. 3 зависимость $\Delta\mu_{w, wpor}(T, W)$ приведена при фиксированной температуре 273,15 К. Данные, приведенные на рис. 2, линейно аппроксимировались, при этом были получены значения разности химических потенциалов и энтальпий для каждой влажности. Результаты расчета разности энтальпий в зависимости от влажности грунта с использованием соотношения (3) представлены на рис. 4. Здесь при малых влажностях (для кудиновской глины при влажности менее 2,5%)

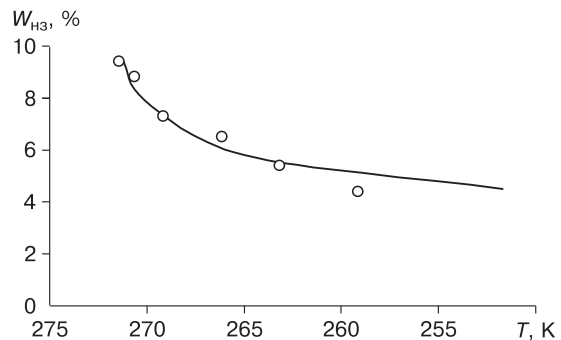


Рис. 5. Зависимость содержания незамерзшей воды от температуры в кудиновской глине по экспериментальным (контактный метод) и расчетным (через потенциал влаги) данным (точки и сплошная линия соответственно).

энтальпия поровой влаги начинает существенно отличаться от энтальпии объемной воды. С практической точки зрения отличия энтальпии поровой влаги от энтальпии объемной воды для рассматриваемого грунта следует учитывать уже при влажности ниже 4,0 %. Кроме того, надо отметить, что точность оценки $\Delta h_{w, \text{пор}} (W)$ по рассматриваемому методу начинает снижаться с уменьшением влажности.

На рис. 5 представлены результаты расчетов (сплошная линия) содержания незамерзшей воды по уравнению (5) в сравнении с экспериментальными данными (точки), полученными контактным методом. Как видно на рис. 5, для кудиновской глины наблюдается хорошее согласие экспериментальных и расчетных данных, по крайней мере до -10°C , т. е. в интервале температур, где происходит вымерзание основного количества поровой влаги. При более низких температурах требуются дополнительные экспериментальные и теоретические исследования, направленные на повышение точности определения незамерзшей воды и учета термодинамических особенностей тонких пленок незамерзшей воды и наличия порового льда.

ВЫВОДЫ

В работе проанализирована термодинамика поровой влаги и представлена уточненная схема проведения термодинамических расчетов фазового состояния влаги при отрицательных (по Цельсию) температурах по экспериментальным данным для потенциала влаги, полученным при положительных температурах. Анализ экспериментальных данных по потенциалу влаги в различных грунтах показал, что при малых значениях влажности в расчетах целесообразно учитывать отличие энтальпии поровой влаги от энтальпии объемной воды. Предложены строгие термодинамические соотношения, позволяющие проводить расчеты кривой незамерзшей воды с учетом влияния внешнего (газового) давления и расчеты равновесия “поровая вода–газ–газовый гидрат” для определения содержания неклатратной воды в грунтах как функции температуры и давления.

Выполнены расчеты кривой незамерзшей воды для кудиновской глины, исходя из данных по потенциалу влаги, полученных на приборе WP 4-T. Расчетная кривая незамерзшей воды и экспериментальные точки по прямому контактному методу хорошо согласуются (особенно в области “интенсивных фазовых переходов”). Таким образом, разработан экспресс-метод определения содержания незамерзшей воды в грунтах по потенциалу влаги.

Дальнейшее развитие предложенного метода термодинамического расчета фазовых равновесий поровой влаги может состоять в его распростра-

нении на поровый лед (метастабильное равновесие “поровая влага–поровый лед”), а также на конкретные грунтовые системы, находящиеся под газовым давлением (включая процессы гидратообразования). При этом представляется целесообразным дополнительное использование калориметрических методов экспериментальных исследований.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 06-05-91573).

Литература

- Анджелл К.А.** Переохлажденная вода. Вода и водные растворы при температурах ниже 0°C / Под ред. Ф. Франка. Киев, Наук. думка, 1985, с. 13–75.
- Варафтик Н.Б.** Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М., Наука, 1972, 720 с.
- Горелик Я.Б., Колунин В.С.** Физика и моделирование криогенных процессов в литосфере. Новосибирск, Изд-во СО РАН, фил. “Гео”, 2002, 317 с.
- Гречищев С.Е., Павлов А.В., Гречищева О.В.** Закономерности формирования переохлаждения поровой влаги при объемном замерзании дисперсных грунтов // Материалы Третьей конф. геокриологов России. М., Изд-во Моск. ун-та, 2005, т. 1, с. 38–45.
- Комаров И.А.** Термодинамика и тепломассообмен в дисперсных мерзлых породах. М., Науч. мир, 2003, 608 с.
- Королев В.А.** Термодинамика грунтов. М., Изд-во Моск. ун-та, 1997, 167 с.
- Краткий справочник физико-химических величин** / Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. Л., Химия, Ленингр. отд-ние, 1983, 144 с.
- Лабораторные методы исследования мерзлых пород** / Под ред. Э.Д. Ершова. М., Изд-во Моск. ун-та, 1985, 350 с.
- Мельников В.П., Нестеров А.Н.** Гидратообразование газов из поровой минерализованной влаги // Криосфера Земли, 2001, т. V, № 1, с. 61–67.
- Новые методы исследования состава, строения и свойств мерзлых пород** / Под ред. С.Е. Гречищева, Э.Д. Ершова. М., Недра, 1983, 140 с.
- Сморьгин Г.И.** Теория и методы получения искусственного льда. Новосибирск, Наука, 1988, 282 с.
- Тимофеев А.М., Старостин Е.Г.** Исследование теплоты кристаллизации связанной воды в глинистых грунтах // Материалы Первой конф. геокриологов России. М., Изд-во Моск. ун-та, 1996, с. 3–8.
- Фазовый состав пород влаги в мерзлых породах** / Под ред. Э.Д. Ершова. М., Изд-во Моск. ун-та, 1979, 192 с.
- Чеверев В.Г.** Природа криогенных свойств грунтов. М., Науч. мир, 2004, 234 с.
- Чеверев В.Г., Видяпин И.Ю., Мотенко Р.Г., Кондаков М.В.** Определение содержания незамерзшей воды в грунтах по изотермам сорбции–десорбции // Криосфера Земли, 2005, т. IX, № 4, с. 29–33.
- Шеин Е.В.** Курс физики почв: Учеб. М., Изд-во Моск. ун-та, 2005, 432 с.
- Angell C.A.** Supercooled water // Ann. Rev. Phys. Chem., 1983, vol. 34, p. 593–630.
- Petrenko V.F., Whitworth R.W.** Physics of Ice. N.Y., Oxford Univ. Press, 1999, 373 p.

Поступила в редакцию
13 ноября 2008 г.