

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА МЕРЗЛЫХ ГРУНТОВ

УДК 551.341

**ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ
ПРОНИЦАЕМОСТИ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ
В МЕРЗЛОМ СУГЛИНКЕ**

В. Е. Остроумов

Институт фундаментальных проблем биологии РАН, 142292, Пушкино, Московская обл., Россия

Для мерзлых грунтов, содержащих включения сегрегационного льда, характерен своеобразный тип неоднородности распределения ионов — они концентрируются в зонах контакта включений сегрегационного льда (шпиров, линз, слоев) с минеральными прослоями. Можно предположить, что вследствие повышенной концентрации в этих зонах фазовые переходы лед—жидкая фаза будут протекать при температурах, пониженных по сравнению с фоновым объемом грунта в целом. Чтобы проверить это предположение, проведено сравнение температурных зависимостей диэлектрической проницаемости для образцов мерзлого суглинка с массивной и со слоистой криотекстурой на частоте 50 МГц в диапазоне температур возможных локальных фазовых переходов воды (–15...–2 °С). При массивной криотекстуре ионы в образце были распределены однородно, а поляризуемость и диэлектрические потери при возрастании температуры увеличивались монотонно. В суглинке, имеющем слоистую криотекстуру и неоднородное распределение ионов, на температурных зависимостях поляризуемости и диэлектрических потерь отмечено появление экстремумов. Максимумы поляризуемости совпадали по температуре с минимумами диэлектрических потерь. Полученные данные подтверждают предположение о том, что в зонах концентрирования ионов локальное плавление льда происходит при более низких температурах, чем в основной массе текстуробразующего льда.

Мерзлые грунты, ионы, поровый раствор, концентрация, диэлектрическая проницаемость, фазовые переходы

**TEMPERATURE DEPENDENCE OF DIELECTRIC CONSTANT
AND DISTRIBUTION OF IONS IN FROZEN LOAM**

V. E. Ostroumov

Institute of Physic-Chemical and Biological Problems of Soil Science, 142292, Pushchino, Russia

A specific type of the ion distribution is characterized for the frozen ground which contains segregated ice inclusions. The ions are concentrated inside the contact zones between the ice inclusions and mineral layers. It can be suggested that due to the increased concentration in these zones the ice-liquid phase changes will take place under temperatures lower than for the whole ground volume. To test this suggestion, the temperature dependence of the dielectric constant for two loam samples (massive and layered cryogenic texture) were compared at the frequency of 50 MHz in the range of temperatures of possible local phase changes (–15...–2 °C). In the case of massive texture the ions were distributed homogeneously and the polarization and dielectric losses during temperature rise increased monotonously. In the sample with layered texture ions were distributed heterogeneously and concentrated inside the contact zones between ice and mineral layer. The marked extremes of polarization and dielectric losses were observed in this case. Maximums of polarization coincided with minimums of dielectric losses at several fixed temperatures. The data confirmed the suggestion that in zones of ion concentration local melting of ice had occurred.

Frozen grounds, ions, pore solution, concentration, dielectric constant, phase exchanges

ВВЕДЕНИЕ

Мерзлые дисперсные грунты принадлежат к неидеальным диэлектрикам со сложным распределением времен релаксации зарядов [Фролов, 1998]. Схематично процессы их поляризации во внешних переменных электромагнитных полях

можно представить следующим образом. Основные механизмы поляризации — квазиупругие повороты диполей (ориентационная поляризация, характерная в основном для объемной жидкой фазы), квазиупругие линейные смещения

зарядов (ионная и электронная поляризация), накопление локальных избыточных зарядов на поверхностях раздела фаз в гетерогенной среде (за счет миграции ионов) [Фролов, Федюкин, 1995]. Эти механизмы определяют ток смещения и соответствуют действительной части диэлектрической проницаемости как комплексной величины:

$$\varepsilon = \varepsilon_r - j\varepsilon_i, \quad (1)$$

где ε — комплексная диэлектрическая проницаемость, ε_r — действительная часть диэлектрической проницаемости (поляризуемость), ε_i — мнимая часть диэлектрической проницаемости (диэлектрические потери), j — мнимая единица. На частотах порядка десятков мегагерц ведущую роль в поляризации мерзлого грунта играют, очевидно, ориентационная поляризация молекул воды в незамерзшей жидкости, а также поляризация за счет смещения ионов.

В мерзлых грунтах по мере увеличения температуры происходит постепенное увеличение количества молекул воды, участвующих в ориентационной поляризации. На зависимости ориентационной поляризации от температуры основаны высокочастотные методы измерения содержания незамерзшей влаги в мерзлых дисперсных грунтах [Фролов, 1998]. В точке плавления порового льда и образования объемной жидкой фазы наблюдается скачкообразное возрастание действительной части диэлектрической проницаемости [Hydra Soil Moisture..., 1994]. Если при отрицательной температуре происходит локальный фазовый переход, то в жидкое состояние переходит часть льда. Очевидно, что при этом также должно происходить заметное возрастание действительной части диэлектрической проницаемости.

Ионная поляризация мерзлых грунтов связана с квазиупругими смещениями зарядов под влиянием электромагнитного поля. Квазиупругими смещениями ионов объясняется зависимость диэлектрической проницаемости мерзлых засоленных грунтов от концентрации порового раствора [Фролов, Федюкин, 1995]. В точке плавления концентрация порового раствора резко снижается, а его объем возрастает. При локальном фазовом переходе за счет этих эффектов ионная поляризация мерзлого грунта может заметно изменяться.

Так как времена релаксации других процессов, в частности молекулярной поляризации воды, существенно выше, чем 10^{-6} с, трудно ожидать, что на частотах порядка 10 МГц они могут оказывать на диэлектрическую проницаемость заметное влияние.

Ионы порового раствора, взаимодействующие с поверхностью минералов и льдом, участвуют не только в поляризации, но и в направленном упорядоченном переносе. Благодаря этому мерзлые дисперсные грунты имеют электропроводность преимущественно ионного типа. Направленный упорядоченный перенос ионов (ток проводимости) приводит к диэлектрическим потерям, т. е. вносит значительный вклад в величину мнимой части ε_i комплексной диэлектрической проницаемости (1). Ведущий механизм диэлектрических потерь на высоких частотах — смещение ионов порового раствора. При локальном плавлении льда в мерзлом грунте содержание и подвижность ионов в незамерзшем растворе меняются, что должно приводить к соответствующим изменениям величины диэлектрических потерь.

Другие механизмы переноса ионов не могут заметно влиять на диэлектрические потери при частотах порядка 10^7 Гц вследствие высокой инерционности, например, участие в переносе ионов поглощающего комплекса связано с ионным обменом, время релаксации которого оценивается в $10^1 \dots 10^3$ с [Дерягин и др., 1985].

Таким образом, на частотах 10^6 Гц и выше зависимость диэлектрической проницаемости мерзлого грунта от температуры определяется в основном двумя факторами: содержанием незамерзшей влаги и концентрацией ионов в поровом растворе. Если при нагревании мерзлого грунта в нем происходит локальный фазовый переход, то следует ожидать скачкообразного изменения действительной и мнимой части диэлектрической проницаемости.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА

Изучались образцы незасоленного полиминерального среднего суглинка, отобранные из верхнеплейстоценовых слоев, перекрывающих карбоновые известняки в южной периферии Московской синеклизы (правобережье р. Ока). Были приготовлены образцы рабочей и контрольной серии, в каждой из которых один из образцов использовался при измерениях диэлектрической проницаемости, а второй — для изучения криогенного строения суглинка и распределения ионов.

В рабочей серии сухая навеска массой около 1300 г увлажнялась распылением дистиллированной воды с постоянным перемешиванием до весовой влажности около 70 %. Из полученной однородной пасты в тонкостенные (0,2 мм) прозрачные пластмассовые цилиндры диаметром 120 мм были отобраны 2 образца объемом около 600 см³ каждый. Объем образца определялся с учетом размеров датчика для измерения

диэлектрической проницаемости и его рабочей зоны. В образец, предназначенный для определения диэлектрической проницаемости, помещали измерительные электроды и термодатчики. Затем для достижения равновесных распределений подвижных компонентов образец выдерживался на протяжении суток в воздушном термостате при $+1\text{ }^{\circ}\text{C}$. После этого на его поверхность, закрытую бумажным фильтром, при той же температуре добавляли воду слоем 2 см в качестве резерва для свободного роста включений сегрегационного льда при медленном одностороннем промерзании. Затем образец заключался в пенопластовый теплоизолирующий цилиндр без дна и помещался в камеру, которая обеспечивала охлаждение его нижнего торца со скоростью $0,3\text{ град/ч}$ до температуры $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$. Таким образом обеспечивалось медленное одностороннее промерзание образца снизу при свободном доступе влаги к фронту промерзания. Для предотвращения выпучивания измерительные электроды на период промерзания дополнительно фиксировались с помощью грузов. После достижения однородного распределения температуры теплоизоляционный цилиндр удалялся. Через прозрачные стенки емкости визуально контролировалось наличие слоев сегрегационного льда внутри образца. После этого он выдерживался в изотермических условиях при $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ на протяжении 24—27 ч. Затем включалась аппаратура для измерения диэлектрической проницаемости и температуры. Измерения проводились в режиме повышения температуры образца со скоростью $0,3\text{ град/ч}$ вплоть до $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Второй образец рабочей серии, предназначенный для изучения криогенного строения и распределения ионов после выдержки при постоянной отрицательной температуре и описания криотекстуры (телескопическая лупа), быстро разделяли на части, извлекая из него навески массой по 5—7 г сухого вещества с шагом 1—3 мм для анализа содержания ионов. Из каждой такой навески после высушивания готовили ацетатно-аммонийный экстракт, в котором методом атомной эмиссии на спектрофотометре AAS3 определяли содержание ионов калия как наиболее подвижного среди катионов порового раствора.

Образцы контрольной серии готовили похожим образом, но увлажняли их только до 30 % и быстро замораживали ($-28\text{ }^{\circ}\text{C}$ без теплоизоляции) в холодильной камере. Это позволяло получать образцы с массивной криогенной текстурой и однородным распределением мелкодисперсного порового льда.

Измерения диэлектрической проницаемости выполняли с помощью серийного датчика Vitel Hydra Soil Moisture Probe. Этот датчик емкостного типа работает на частоте 50 МГц. В нем в

виде конструктивно единого модуля смонтированы генератор высокочастотного сигнала и приемники, фиксирующие амплитуду и фазовый сдвиг сигнала, который снимается с электродов, погруженных в измеряемую среду. Результаты измерения преобразуются этим же модулем в три аналоговых сигнала, по которым с помощью калибровок фирмы-изготовителя определяются действительная и мнимая части комплексной диэлектрической проницаемости [Hydra Soil Moisture..., 1994]. Проверка работы датчика на растворах с известными ϵ_r и ϵ_i подтвердила надежность измерений. В качестве регистрирующего прибора использовали логгер Campbell модели CR-10, результаты измерений которого переносились в память персонального компьютера через интерфейс SC232 для дальнейшей обработки. Используя медно-константановую термопару, с помощью этого же регистратора определяли температуру образца на глубине расположения средней части электродов вне активной зоны измерителя диэлектрической проницаемости. Программно установленная частота замеров ϵ_r , ϵ_i и t составляла 10^{-1} Гц, период регистрации осредненных значений соответствовал 10 мин. Каждая из ~ 320 точек на кривых диэлектрической проницаемости и температуры представляет собой результат осреднения 60 замеров.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Распределение льда и ионов. В образце мерзлого суглинка рабочей серии (медленное одностороннее промерзание), который был предназначен для описания криогенного строения и распределения ионов, наблюдались 3 слоя льда на глубинах 0,8—1,8, 3,5—4,2 и 7,2—8,0 см. Два верхних слоя были расположены горизонтально, нижний — с наклоном в $8\text{--}12^{\circ}$ и несколько изогнут. К верхнему слою примыкали несколько более тонких линз льда. На сколе образца внутри минеральных прослоев при 20-кратном увеличении видны мелкие (толщиной 0,2 мм и меньше и 1—5 мм длиной в сечении) линзы льда. Распределение ионов вблизи среднего из слоев показано на рис. 1, б. Непосредственно под слоем льда содержание ионов по сравнению с фоном несколько понижено. Выше ледяного включения расположена зона концентрирования ионов.

В образце с вмороженными датчиками, подвергнутом медленному одностороннему промерзанию со свободным доступом воды к фронту промерзания, наблюдались два слоя чистого льда мощностью 6 и 11 мм. Располагались они наклонно, в зоне контакта с электродами датчика диэлектрической проницаемости были искривлены книзу. Местами к ним примыкали тонкие

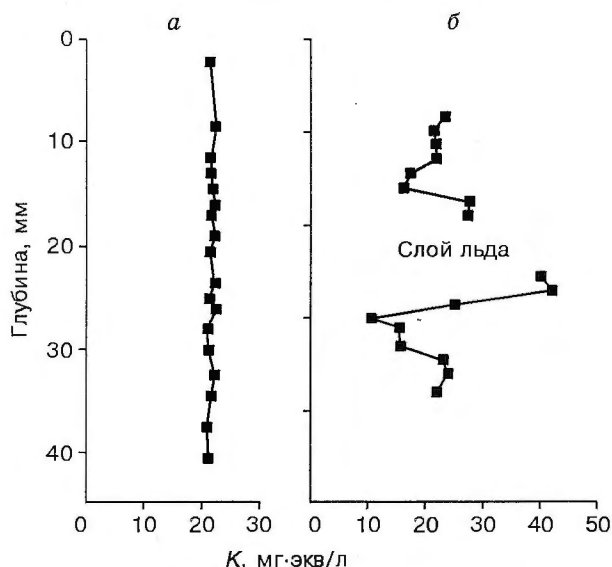


Рис. 1. Распределение ионов калия в образцах мерзлого суглинка с массивной (а) и слоистой (б) криогенными текстурами.

(3—4 мм) линзы льда. Внутри минеральных прослоев наблюдались мелкие линзы льда. Оба образца рабочей серии имели близкое криогенное строение.

В контрольных образцах, которые были заморожены быстро и имели массивную криогенную текстуру, распределение ионов осталось однородным (см. рис. 1, а).

Диэлектрическая проницаемость. Данные рис. 2 показывают, что при массивной криогенной текстуре и действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости во всем рассматриваемом диапазоне температур монотонно возрастают при незначительных флуктуациях. На рис. 3 показаны температурные зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости для случая слоистой криогенной текстуры. Постепенное увеличение действительной части диэлектрической проницаемости в диапазоне температур $-15...-8$ °C при $t > -8$ °C сменялось серией максимумов ($-7,5, -6,6, -5,5, -3,3$ °C) и минимумов ($-7,0, -6,2, -3,0$ °C) ϵ_r . Наиболее ярко выраженный минимум ϵ_r при температуре $-6,2$ °C по амплитуде более чем в 15 раз превышает несистематические отклонения этого параметра (шум). При этом осредненные значения ϵ_r по мере роста температуры продолжали увеличиваться.

Мнимая часть диэлектрической проницаемости с повышением температуры также постепенно увеличивалась во всем наблюдаемом температурном диапазоне. Каждому минимуму ϵ_r на

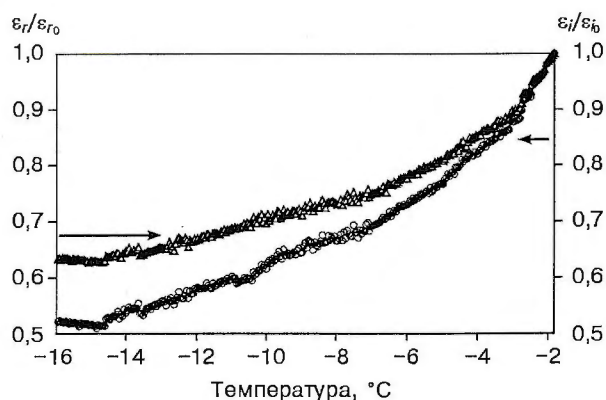


Рис. 2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости мерзлого суглинка с массивной криогенной текстурой и однородным распределением ионов.

ϵ_r/ϵ_{r0} и ϵ_i/ϵ_{i0} — нормированные значения действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости.

кривой ϵ_i соответствовал максимум и наоборот (см. рис. 3).

При фазовых переходах с возрастанием содержания жидкой фазы в контрольном образце значения $\epsilon_r(t)$ и $\epsilon_i(t)$ увеличивались монотонно с ростом температуры. При однородном распределении мелкодисперсного льда и ионов поляризуемость, а также диэлектрические потери в мерзлом суглинке определяются главным образом содержанием незамерзшей влаги. Такой результат косвенно подтверждает вывод Д. Андерсона и А. Тайса о том, что в быстро замороженных мерзлых грунтах растворенные компоненты мало влияют на содержание незамерзшей воды при низких температурах [Anderson, Tice, 1980].

В случае слоистой криогенной текстуры и неоднородного распределения ионов для обеих зависимостей $\epsilon_r(t)$ и $\epsilon_i(t)$ сохраняется тенденция общего роста по мере увеличения температуры. Однако на фоне роста выделяются участки с локальными экстремумами поляризуемости и диэлектрических потерь. Экстремальная форма кривых $\epsilon_r(t)$ и $\epsilon_i(t)$ свидетельствует о том, что изменения этих параметров зависят не только от содержания незамерзшей влаги, но и от концентрации растворенных ионов. Так как ионы распределены неоднородно и приурочены к контактам между ледяными включениями и минеральными прослоями, то вполне вероятно, что соответствующие фазовые переходы происходят именно в этих контактных зонах концентрирования. Наблюдается несколько максимумов и минимумов поляризуемости и диэлектрических потерь. Это свидетельствует о

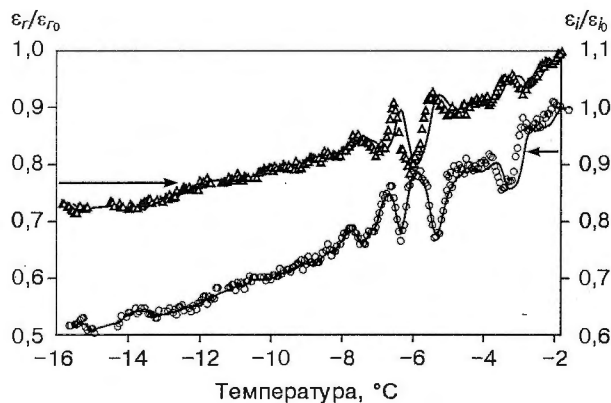


Рис. 3. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости мерзлого суглинка со слоистой криогенной текстурой и зонами концентрирования ионов.

Усл. обозн. см. на рис. 2.

том, что по мере повышения температуры образца фазовые переходы происходят не равномерно, а в несколько дискретных этапов. Каждый из таких участков соответствует локальному фазовому переходу в различных по энергетическим характеристикам скоплениях незамерзшей влаги.

Зоны концентрирования ионов, расположенные вдоль слоев сегрегационного льда, представляют собой микрообъемы с наиболее высокой проводимостью. Связанная с ними анизотропия электропроводности [Ostroumov, 1997] показывает, что токи проводимости возникают в основном за счет зарядов, сосредоточенных в зонах концентрирования. В свою очередь заряды, находящиеся в минеральных прослоях и, возможно, замкнутые в микровключениях внутри льда [Голубев, 1996], в основном ответственны за токи смещения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В мерзлом незасоленном суглинке, имеющем массивную криогенную текстуру, лед и ионы имеют однородное распределение. При увеличении температуры и действительная, и мнимая составляющие диэлектрической проницаемости такого суглинка монотонно возрастают. Это объясняется зависимостью ϵ_r и ϵ_i от содержания незамерзшей влаги.

Сегрегационное льдообразование приводит к изменению распределения ионов порового раствора. В промерзающем суглинке на границах растущих ледяных включений формируются зоны повышенной концентрации растворенных компонентов, что подтверждает данные В. Н. Голубева [1996] о локальном оттеснении

солей в тонкие поры и образовании при промерзании „солевых карманов“. Концентрирование ионов в незасоленном промерзающем грунте объясняется тем, что поровый раствор мигрирует к фронту промерзания, но растворенные компоненты не включаются в лед, а отжимаются к минеральному прослою. Диэлектрические свойства в зонах концентрирования определяются содержанием незамерзшей влаги и концентрацией ионов и изменяются по законам, справедливым по отношению к засоленным грунтам [Червинская и др., 1997].

В рамках концепции А. Д. Фролова [1998] о пространственной криогенной структуре незасоленную мерзлую породу с сегрегационным льдом можно представить как чередование в пространстве зон, занятых относительно опресненным льдом, зон концентрирования растворенных компонентов и существенно обезвоженных при промерзании минеральных прослоев. Энергетическое состояние влаги в различных зонах неодинаково, что объясняет дискретность фазовых переходов при постепенном изменении температуры. Так же как и влага, ионы, находящиеся в зонах различного типа, имеют неодинаковое энергетическое состояние. Концентрирование ионов в локальных зонах представляет собой одну из причин энергетической неоднородности незамерзшей влаги в мерзлом дисперсном грунте [Гречищев и др., 1996], а сами зоны концентрирования — одну из разновидностей изолированных скоплений влаги, участвующей в фазовых переходах [Голубев, 1996].

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 98-05-64159).

Литература

- Дерягин Б. В., Чураев Н. В., Муллер В. М. Поверхностные силы. М., Наука, 1985, 285 с.
 Голубев В. Н. Особенности кристаллизации воды в водонасыщенных грунтах // Мат-лы I-й конф. геокриологов России. Т. 2. М., 1996, с. 9—18.
 Гречищев С. Е., Павлов А.В., Пономарев В. В. Кинетика замерзания воды в дисперсных грунтах // Там же, с. 19—31.
 Фролов А. Д. Электрические и упругие свойства мерзлых пород и льдов. Пушино, 1998, 514 с.
 Фролов А. Д., Федюкин И. В. Диэлектрические свойства засоленных мерзлых грунтов // Геофизические исследования криолитозоны. Вып. 1. М., 1995, с. 73—94.
 Червинская О. П., Зыков Ю. Д., Фролов А. Д. Особенности засоленных мерзлых грунтов и их электрические и упругие свойства // Криосфера Земли, 1997, т. 1, № 1, с. 69—77.
 Anderson D., Tice A. Low temperature phase changes in montmorillonite and nontronite at high water contents and high salt contents // Cold Regions Science and Technology, 1980, v. 3, p. 139—144.
 Hydra Soil Moisture Probe Manual. Version 1.2. Vitel Incorporation, Chantilly, VA, 1994, 24 p.
 Ostroumov V. Redistribution of ions close to the growing ice inclusions // Ground Freezing: Proceed. of Intern. Symp. Rotterdam, 1997, p. 397—400.

Поступила в редакцию
3 июня 1999 г.