

УДК 549.057:552.14+532.546

НАБУХАНИЕ ГЛИН И ФИЛЬТРАЦИЯ РАСТВОРОВ В ГЛИНАХ

Р.П. Федорин, М.Г. Храмченков

Аннотация

Работа посвящена основным закономерностям термодинамики глин и растворов в них. Особое внимание уделено анализу набухания в некоторых типах глинистых минералов (минералы группы смектита), а также фильтрации растворов в глинах.

Ключевые слова: монтмориллонит, набухание, гидратация, эффект Мессбауэра, термодинамика, фильтрационные свойства, концентрация раствора.

Введение

Глины и глинистые горные породы, представляющие большой интерес для гидрогеологии, почвоведения, нефтяной геологии и нефтедобычи, технологии производства строительных материалов и др., давно и успешно изучаются методами минералогии, кристаллографии и других геолого-физических наук. Установлено, что особые свойства глин, такие, как способность к сорбции и ионному обмену, образование в концентрированных и разбавленных суспензиях тиксотропных коагуляционных структур, способность активно поглощать влагу из паров и растворов, пластичность в увлажненном состоянии, способность в некоторых случаях к набуханию, связаны с наличием в их составе особых минералов, называемых глинистыми. Глинистые минералы составляют группу слоистых и слоисто-ленточных алюмосиликатов, кристаллы которых имеют достаточно строго выраженную трехмерную структуру и характеризуются высокой степенью дисперсности (размер частиц не более 10 мкм) [1, 2]. Структура глинистых минералов образована сочленением двух типов слоев. Первый слой сформирован кремнекислородными тетраэдрами, а второй состоит из двух слоев плотно упакованных атомов кислорода и гидроксильных групп, между которыми расположены атомы алюминия, железа или магния, вместе формирующих сетку с октаэдрическим мотивом. По способу сочленения и числу входящих в кристалл тетраэдрических и октаэдрических сеток выделяют глинистые минералы трех типов. В первом типе основной кристаллической структуры служит пакет, сформированный сочетанием одной тетраэдрической и одной октаэдрической сетки (структурный мотив 1 : 1). К этому типу относятся каолинит, диккит, накрит и галлуазит.

Во втором типе пакет сформирован сочленением двух тетраэдрических сеток и одной октаэдрической между ними (структурный мотив 2 : 1). В этом типе выделяют несколько подгрупп. К первой относятся тальк и пиррофиллит, кристаллы которых характеризуются нейтральностью пакетов, ван-дер-ваальсовым взаимодействием между ними и, как следствие, хорошей спайностью. Замена

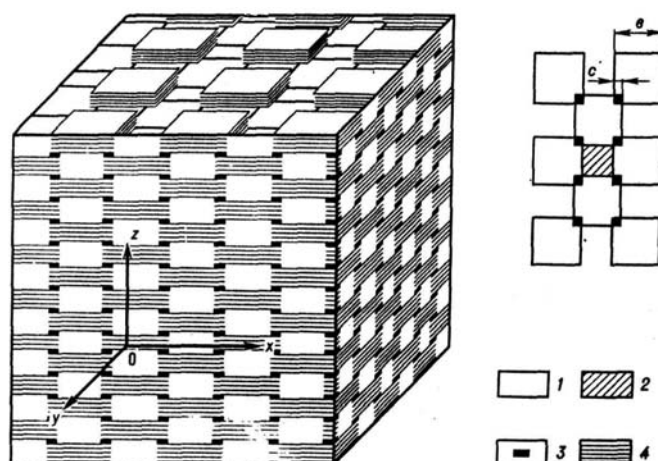


Рис. 1. Классическая модель структуры глинистых пород [1]: 1 – макропоры, 2 – несквозные макропоры, 3 – микропоры, 4 – микроагрегаты

части ионов кремния в кристаллах талька или пиррофиллита ионами алюминия и компенсация возникающего при этом отрицательного заряда преимущественно ионами калия ведет к формированию подгруппы слюд. К глинистым минералам со структурным мотивом 2 : 1 относится также подгруппа, в которую входят монтмориллонит и вермикулит. Эта подгруппа характеризуется изоморфными замещениями трехвалентного иона алюминия на двухвалентный магний в октаэдрах для монтмориллонита и четырехвалентного кремния на трехвалентный алюминий в тетраэдрах для вермикулита. Возникший избыточный отрицательный заряд компенсируется либо замещениями в пределах пакета, например замещением двухвалентного иона трехвалентным, либо ионами щелочных и щелочноземельных металлов, расположенными в межслоевых промежутках (характерно для монтмориллонита). Высокая гидратационная способность последних является причиной лабильности межслоевых промежутков монтмориллонита.

В третьем типе глинистых минералов структурный пакет сформирован сочетанием слюдopodobного и бруситового слоев (мотив 2 : 1 : 1). К этому типу относятся хлориты.

Сказанное выше позволяет схематизировать наши представления о структуре глинистых пород. Простейшая и в то же время вполне адекватная схема структуры глинистых пород приводится в [1] (рис. 1).

Важнейшей особенностью глинистых минералов является специфика их взаимодействия с водой и водными растворами. Для некоторых типов глинистых минералов это взаимодействие протекает настолько энергично, что в результате приводит к изменению межслоевого расстояния между глинистыми частицами (внутрикристаллическому набуханию) и существенному изменению энергетических характеристик решетки этих минералов. Они относятся к минералам с подвижной (лабильной) кристаллической решеткой (сметитам), наиболее типичным представителем которых является монтмориллонит. В соответствии с известными представлениями [2, 3] молекулы воды могут проникать между

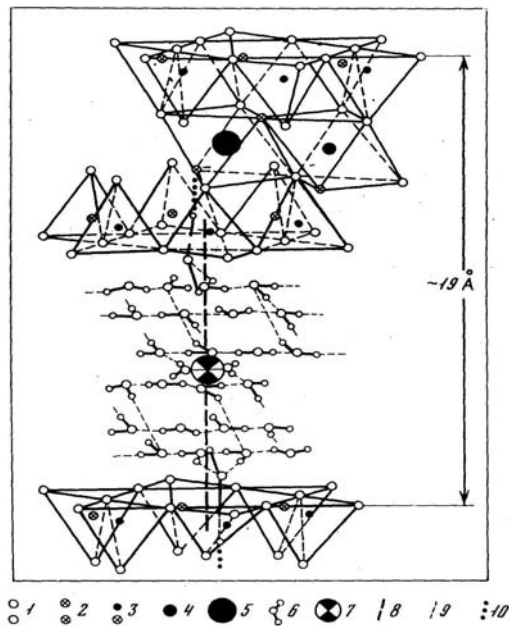


Рис. 2. Схема структуры монтмориллонита: 1 – кислород; 2 – гидроксил; 3 – кремний; 4 – алюминий или железо; 5 – магний; 6 – молекулы воды ионно-гидратного слоя; 7 – межслоевые катионы; 8 – электрвалентная связь; 9 – водородная межмолекулярная связь; 10 – водородная гидроксильная связь

частицами монтмориллонита, формируя так называемый единый ионно-гидратный слой (рис. 2). Формирование такой структуры наступает уже на этапе кристаллизации минерала.

На рис. 2. представлена схема кристаллической структуры монтмориллонита в состоянии полного внутрикристаллического набухания. На схеме показано местоположение избыточного отрицательного заряда на кислороде октаэдрической сетки, вхождение молекулы воды в гексагональное отверстие тетраэдрической сетки и ее взаимодействие с кислородом, несущим отрицательный заряд. Эта молекула непосредственно или опосредованно через молекулы воды гидратной оболочки (как правило, двухвалентного) катиона-компенсатора отрицательного заряда решетки формирует основу для вертикально-горизонтальной координации молекул воды между частицами монтмориллонита (в данном случае – трехслойной сетки).

Молекулы воды образуют три основных типа связи в составе единого ионно-гидратного слоя. Первый – гидроксильная связь донорно-акцепторного типа между водородом молекулы воды и кислородом октаэдрической сетки, несущим избыточный отрицательный заряд. В этом случае сильно поляризованная растянутая молекула воды, обеспечивающая наибольшую прочность формируемой связи, служит «мостиком» между силикатным слоем и остальными молекулами воды гидратных слоев, в том числе и молекулами воды гидратных оболочек катионов-компенсаторов. При этом формируются водородные связи со вторым водородом и кислородом этой молекулы воды.

Второй тип – координационные связи между молекулами воды и внеслоевыми катионами. Количество воды, обеспечивающей данную связь, зависит от природы катиона и степени увлажнения глины. В результате увлажнения гидратированные катионы оказываются смещенными в нормальном по отношению к базальной поверхности направлении (внутрикристаллическое набухание). Они дополнительно экранируются полярными молекулами воды, что резко ослабляет их связь с центром отрицательного заряда решетки. Высвободившаяся энергия перераспределяется через «мостиковые» молекулы воды на остальные молекулы воды ионно-гидратного слоя.

Третий тип – межмолекулярные водородные связи между молекулами воды ионно-гидратного слоя в нормальном направлении и в плоскости базальных поверхностей частиц монтмориллонита.

При значении относительного давления паров воды в воздухе 92% завершается формирование мономолекулярных слоев молекул воды на базальных поверхностях частиц. Количество воды при этой влажности воздуха для мономинеральной фракции монтмориллонита независимо от природы внеслоевых катионов составляет 32% в расчете на сухую глину.

1. Особенности набухания глин

1.1. Особенности внутрикристаллического набухания монтмориллонита. Выше было сказано о внутрикристаллическом набухании монтмориллонита как о сложном процессе, в котором участвуют как молекулы воды, так и внеслоевые катионы и атомы кристаллической решетки частиц монтмориллонита, в первую очередь ионы решетки, служащие причиной возникновения отрицательного заряда решетки в результате гетеровалентного изоморфизма. К таким ионам относятся прежде всего ионы железа. Повышенная химическая активность атомов железа как переходного элемента и его широкое распространение в местах кристаллизации монтмориллонита предопределяют вхождение ионов железа в структуру монтмориллонита, причем в общем случае возможен как изо-, так и гетеровалентный изоморфизм двух- и трехвалентного железа в октаэдрической сетке силикатного слоя, в котором эти ионы выполняют функции перераспределителей избыточного отрицательного заряда решетки минерала.

Методы мессбауэровской (ЯГР) спектроскопии дают важную информацию о внутрикристаллическом положении и состоянии ионов железа, что необходимо для выявления всех особенностей структуры минерала и понимания деталей процесса внутрикристаллического набухания. Этот метод позволяет выявить различную подвижность атомов в решетке и определять относительную долю таких атомов в составе глинистых частиц в зависимости от ряда условий.

Мессбауэровский эффект безотдачного поглощения γ -квантов ядрами Fe^{57} проявляется только в твердых телах, в системах взаимосвязанных частиц с массой более $3 \cdot 10^{-17}$ г. При общем содержании ионов железа в монтмориллонитовых глинах более 1% количество ядер Fe^{57} достаточно для того, чтобы получить четкий сигнал. Традиционно [4] эффект постепенного ослабления интенсивности безотдачного поглощения γ -квантов ядрами Fe^{57} в глинах в ходе их

гидратации объясняют гидратацией частиц глины с массой, меньшей критической, за счет их вовлечения в тепловые колебания молекул воды гидратного слоя. Однако, на наш взгляд, такое утверждение требует дополнительных доказательств, поскольку эффект начинает проявляться при влажностях, при которых формирование единого (даже мономолекулярного) слоя еще не завершено, и поэтому нет оснований говорить о броунировании даже мельчайших глинистых частиц. Более того, известно, что данный эффект исчезает, если порошок глины набухает в парах этиленгликоля. Если бы наблюдаемый эффект объяснялся мобильностью мельчайших частиц в жидкой среде, то непонятно, почему проявление данного эффекта зависит от типа водной фазы. На наш взгляд, механизм этого эффекта заключается в следующем. При гидратации монтмориллонита и формировании на базальных поверхностях ионно-гидратного слоя происходит диссоциация межслоевых катионов. Переходя в состав слоя, катионы начинают участвовать в тепловых флуктуациях вместе с молекулами воды. Поскольку катионы представляют собой заряженные частицы, то речь фактически идет о тепловых флуктуациях электростатических сил в решетке кристалла. Таким образом, ядра Fe^{57} , участвуя в колебаниях кристаллической решетки вместе с другими атомами, начинают испытывать возмущающее действие стохастической природы со стороны межслоевых катионов ионно-гидратного слоя. Известно решение задачи о так называемом стохастическом разогреве классического маятника [5]. Из него следует, что колеблющаяся частица, испытывающая действие случайной силы, будет приобретать ненулевое дополнительное ускорение. Для частицы в поле волнового пакета (а это в простейшем случае модель иона Fe^{57} в решетке кристалла) это эквивалентно появлению диффузионной составляющей движения с коэффициентом диффузии, зависящим от параметров иона и волнового пакета. Таким образом, постепенная гидратация поверхности частиц монтмориллонита ведет ко все большему вовлечению в данный процесс все большей доли ионов Fe^{57} в решетке кристаллов и, следовательно, ко все большему уменьшению интенсивности мессбауровского эффекта от . Отметим, что в случае, когда набухание глины идет в парах этиленгликоля, диссоциации межслоевых катионов не происходит, так что они не покидают гексагональные лунки на базальных поверхностях. Таким образом, они не генерируют случайное возмущающее поле, действующее на ионы Fe^{57} .

1.2. Механизмы набухания в глинах. Ниже приводятся результаты экспериментов [6], в которых исследовались некоторые специфические свойства монтмориллонитовых глин в ходе их взаимодействия с растворами солей. Авторами [6] было установлено, что набухание и другие специфические свойства глинистых минералов с лабильной решеткой оказываются связанными со структурно-кристаллохимическими особенностями глинистых минералов. В условиях ограниченного объема пор процесс набухания сводится к заполнению глинистыми частицами свободного пространства пор или к обратному процессу в случае поступления более концентрированного раствора. Однако добиться полного разрушения микроагрегатов до единичных силикатных слоев (своеобразных «элементарных частиц») бывает очень трудно даже в опыте, не говоря уже об условиях, присущих реальной гидрохимической обстановке. Скорее всего, для

реальных условий характерна частичная перестройка структуры кристаллитов (микроагрегатов), с которой связан процесс формирования микропор, как это и было выявлено в ходе соответствующих экспериментов. В результате ионного обмена на части базальных поверхностей внутренних силикатных слоев в кристаллите появляются катионы натрия с зарядом +1 вместо образующих катионные «мостики» ионов кальция с зарядом +2. Поскольку это происходит в условиях существенно ограниченного объема, то катион кальция меняется на катион натрия, а второму катиону натрия, необходимому для обеспечения электронейтральности системы в целом, трудно локализоваться в месте, первоначально занятом катионом кальция.

Таким образом, положительный компенсирующий заряд ионно-гидратного слоя при ионном обмене перераспределяется, что вызывает появление сдвиговых усилий электростатической природы. Это приводит к развороту и смачиванию той части поверхности силикатных слоев, на которых завершился процесс ионного обмена, и таким образом формируется «веерная» структура частиц. Формируется вторая осмотическая система глины (первая образована катионами в результате диссоциации на базальных поверхностях кристаллитов).

С учетом всего вышесказанного сначала рассмотрим термодинамическую модель глины как набухающей при контакте с парами либо с растворами электролитов системы.

2. Термодинамика набухания глин

Как было отмечено выше, при описании набухания глин необходимо отразить специфику их взаимодействия с водой и ионами. Эта специфика заключается в следующем. И молекулы воды, и ионы раствора, находящегося в порах глины, могут проникать в микропоры глины и покидать их, за единственным исключением – эту систему не могут покинуть ионы, обеспечивающие электрическую нейтральность всей системы в целом. Таким образом, если при описании классического осмоса [7] через полупроницаемую мембрану способен проходить один компонент раствора и не способен другой, то в данном случае имеет место явление, когда лишь часть одного из компонентов системы способна покидать систему. Назовем такую систему, достаточно точно описывающую поведение способной к набуханию среды, *осмотической ячейкой*.

В стесненных условиях, сформированных под огромным давлением горных пород, смена гидрохимического равновесия вызывает силы, способствующие раздвижению глинистых частиц, чему препятствуют как структурные ограничения, так и собственно вес выше лежащих пород. Единственным механизмом, позволяющим частицам хоть как-то уменьшить избыточную энергию Гиббса, является описанный нами выше механизм раздвижения глинистых частиц, названный в [6] «веерным».

Перейдем к описанию равновесных свойств системы «глинистая частица – раствор». В основу рассмотрения положен достаточно очевидный механизм утилизации избыточной поверхностной энергии глинистых частиц при изменении некоторых параметров среды, например концентрации раствора, через изменение относительной ориентации глинистых частиц, главным образом через развороты друг относительно друга. В термодинамическом описании такой процесс

будет проявляться в изменении поверхностного натяжения на смачиваемых участках частиц при их раздвижении в ходе взаимных разворотов. В этом случае меняется один из важнейших параметров глинистой породы – микропористость. На основе уравнений равновесия для воды и компонентов раствора (катионов и анионов раствора), а также первого уравнения Липпмана

$$d\gamma/d\varphi = q, \tag{1}$$

где γ – изменение удельной поверхностной энергии (поверхностного натяжения) при склеивании (раздвижении) частиц, φ – электрический потенциал, q – плотность поверхностного заряда глинистой частицы, можно получить необходимое соотношение для межслоевого расстояния между глинистыми частицами как функцию концентрации раствора и основных физико-химических параметров глины. Условием равновесия служит равенство нулю вариации свободной энергии Гиббса всей системы при постоянных давлении и температуре

$$\sum_{i=0,1,2} (\mu_i \delta n_i + \bar{\mu}_i \delta \bar{n}_i) + \gamma \delta A + \mu_1^s \delta n_1^s = 0. \tag{2}$$

Здесь μ_i – химический потенциал соответствующего компонента, индекс 0 относится к воде, индекс 1 – к катионам, индекс 2 – к анионам, индекс s обозначает компонент, сорбированный на поверхности, n_i – число молей i -го компонента в системе, символ δ означает вариацию (алгебраическое приращение) соответствующей величины, A – площадь смоченной поверхности глинистых частиц. Следствием (2) является равенство химических потенциалов ионов в межагрегатном и внутриагрегатном растворе

$$\bar{\mu}_1 = \mu_1, \quad \bar{\mu}_2 = \mu_2, \tag{3}$$

из которого следует условие для концентраций катионов и анионов [6]:

$$\bar{C}_1 \bar{C}_2 = C_1 C_2 = C_0^2. \tag{4}$$

Здесь C – концентрация, чертой сверху отмечена принадлежность параметра к внутриагрегатному раствору глиномассы, C_0 – концентрация межагрегатного раствора. Из условия электрической нейтральности системы «частицы – раствор» в целом $\bar{C}_1 - \bar{C}_2 = 2q/H$ получаем

$$\bar{C}_1 = q/H + \sqrt{q^2/H^2 + C_0^2}, \quad \bar{C}_2 = -(q/H) + \sqrt{q^2/H^2 + C_0^2}. \tag{5}$$

Здесь q – заряд единицы поверхности глинистых частиц, H – расстояние между частицами. Из условия для химического потенциала воды имеем, в соответствии с [6], уравнение

$$2\gamma/H = RT(\bar{C}_1 + \bar{C}_2 - 2C_0). \tag{6}$$

Уравнение (6) может быть разрешено относительно H :

$$H = A/C_0, \quad A = [q^2 - \gamma^2/(R^2 T^2)]/[2\gamma/(RT)]. \tag{7}$$

Можно рассмотреть две предельных ситуации. Когда концентрация межагрегатного раствора мала, то, как известно, заряд штерновского слоя ведет себя пропорционально квадратному корню из концентрации раствора [8], и тогда

$$q \cong \sqrt{C_0} \Rightarrow H \cong 1/\sqrt{C_0}. \quad (8)$$

В случае, когда концентрация межагрегатного раствора велика, то заряд штерновского слоя ведет себя пропорционально первой степени концентрации

$$q \cong C_0 \Rightarrow H \cong \text{const}. \quad (9)$$

Такое поведение согласуется с известными экспериментами К. Норриша по внутрикристаллическому набуханию монтмориллонита [1].

3. Коэффициент фильтрации глин

Фильтрацию в глине можно рассматривать как течение через систему щелей с расстоянием между щелями, зависящим от концентрации раствора. Вид зависимости в нашем случае исследован авторами [8].

Очевидно, что часть фильтрующегося потока будет протекать по межагрегатным порам. Общий коэффициент фильтрации будет соответствовать суммарному потоку по всему поровому пространству.

Принимая во внимание сделанные выше предположения, а также характер течения раствора в узких щелевых порах, можно показать, что это приводит к характерной зависимости проницаемости такой среды от концентрации фильтрующегося раствора.

Действительно, согласно [8] имеем для коэффициента фильтрации в случае течения раствора в тонких щелевидных порах с учетом действия заряженной поверхности пор на поток

$$k = bH^2, \quad b = \text{const}. \quad (10)$$

Считая пористость линейной функцией H , а коэффициент фильтрации в первом приближении линейно зависящим от пористости в соответствии с формулой Арчи, получаем итоговую зависимость коэффициента фильтрации от концентрации раствора в виде, изображенном на рис. 3.

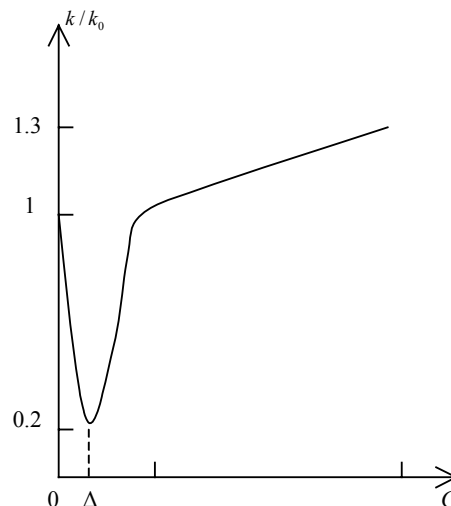


Рис. 3. Зависимость проницаемости глины от концентрации раствора. Параметры выбраны так, чтобы обеспечить пятикратное уменьшение проницаемости при $C = \Delta$

Summary

R.P. Fedorin, M.G. Khrumchenkov. Clay Swelling and Filtration in Clays.

The article is devoted to general thermodynamic correlations for clays and clay solutions. Main attention is given to the analysis of swelling and filtration process in special type of clays minerals (smectite).

Key words: montmorillonite, swelling, hydration, Mössbauer effect, thermodynamic, permeability properties, concentration of solution.

Литература

1. *Кульчицкий Л.И., Усъяров О.Г.* Физико-химические основы формирования свойств глинистых пород. – М.: Недра, 1981. – 178 с.
2. *Эйриш М.В.* О природе сорбционного состояния катионов и воды в монтмориллоните // Коллоидный журн. – 1964. – Т. 26, № 5. – С. 633–639.
3. *Eirish M.V., Tret'yakova L.I.* The role of sorptive layers in the formation and change of the crystal structure of montmorillonite // Clay Minerals. – 1970. – V. 8. – P. 255–266.
4. *Эйриш М.В., Двореченская А.А.* Исследование положения и роли ионов Fe^{3+} в структуре глинистых минералов методом ЯГР-спектроскопии. I. Изменение состояния ионов Fe^{3+} при дегидратации и дегидроксилизации монтмориллонита // Геохимия. – 1976. – № 4. – С. 597–606.
5. *Заславский Г.М., Сагдеев Р.З.* Введение в нелинейную физику: От маятника до турбулентности и хаоса. – М.: Наука, 1988. – 368 с.
6. *Храмченков М.Г., Эйриш М.В., Корнильцев Ю.А.* Изучение структурных изменений и термодинамическая модель фильтрационных свойств глинистых пород // Геоэкология. – 1996. – № 5. – С. 65–73.
7. *Гуггенгейм Э.М.* Современная термодинамика, изложенная по методу У. Гиббса. – М.-Л.: Госхимиздат, 1941. – 188 с.
8. *Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М.* Поверхностные силы. – М.: Наука, 1987. – 398 с.

Поступила в редакцию
10.12.09

Федорин Роман Петрович – младший научный сотрудник НИИ математики и механики им. Н. Г. Чеботарева Казанского государственного университета.

Храмченков Максим Георгиевич – доктор физико-математических наук, заместитель директора НИИ математики и механики им. Н. Г. Чеботарева Казанского государственного университета.

E-mail: *Maxim.Khrumchenkov@ksu.ru*