

ИССЛЕДОВАНИЕ ЯВЛЕНИЙ ПЕРКОЛЯЦИИ В ПРИРОДНЫХ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛАХ МЕТОДОМ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Изучено взаимодействие природных глинистых минералов с молекулами адсорбированной воды методом диэлектрической спектроскопии. В исследуемых образцах обнаружено явление перколяции в диапазонах частот от 1 Гц до 1 МГц и температур от -70°C до $+70^{\circ}\text{C}$, обусловленное передачей электрического возбуждения в развитой сети открытых связанных пор за счет миграции протонов и ионов по внешней поверхности гранул. Полученные значения структурных фрактальных размерностей как численных характеристик геометрической неоднородности глин, рассчитанные с помощью двух независимых методов – диэлектрической спектроскопии при температуре перколяции и фрактального анализа микрофотографий – хорошо согласуются друг с другом.

Ключевые слова: глинистые минералы, адсорбированная вода, диэлектрическая спектроскопия, перколяция, фрактальная размерность.

Введение

Физические явления, относящиеся к взаимодействию адсорбированной воды и ионов с глинистыми минералами, играют важную роль во многих технологических приложениях, в геологии, в нефтедобывающей промышленности и др. Многие из этих явлений, такие как проводимость и перколяция, зависят от морфологии глин и взаимодействия поверхностей минералов с адсорбированными молекулами воды.

Цели данной работы: проанализировать сложное релаксационное поведение гидратированных природных глинистых минералов (монтмориллонита и каолинита) в диапазонах частот от 1 Гц до 1 МГц и температур от -70°C до $+70^{\circ}\text{C}$ при естественной влажности, а также определить фрактальные размерности исследуемых образцов двумя методами – диэлектрической спектроскопии и фрактального анализа электронных микрофотографий – и сопоставить их между собой.

Материалы

В качестве объектов исследования взяты два типа слоистых глинистых минералов: огланлынский монтмориллонит (Туркменистан) с обменными катионами Ni^{2+} и Cu^{2+} и глуховецкий каолинит (Украина) с обменными катионами Ba^{2+} и Cu^{2+} . Образцы были приготовлены в лаборатории дисперсных систем Института коллоидной химии и химии воды (Украина, Киев) в соответствии с процедурой, описанной в работе (Tarasevich, Ovcharenko, 1980).

В основе кристаллической структуры глинистых минералов лежит контакт тетраэдрических и октаэдрических элементов. Первый структурный элемент образован кремнекислородными тетраэдрами, состоящими из атома кремния и четырех окружающих его атомов кислорода. Отдельные тетраэдры, соединяясь друг с другом, создают непрерывную двумерную тетраэдрическую сетку. Другим структурным элементом глинистых минералов является октаэдр, образованный шестью атомами кисло-

рода или гидроксильными группами. В центре октаэдра может располагаться атом алюминия, железа или магния. Отдельные октаэдры, соединяясь, образуют двумерную октаэдрическую сетку. Благодаря близости размеров тетраэдрические и октаэдрические сетки легко совмещаются друг с другом с образованием единого гетерогенного слоя (Рис. 1).

Монтмориллонит имеет раздвижную кристаллическую структуру. При гидратации молекулы воды и обменные катионы могут проникать в межслоевое пространство и существенно увеличивать межслоевое расстояние, обуславливая этим большое внутрикристаллическое набухание. Каолинит имеет более жесткую кристаллическую структуру, весьма прочные соединения отдельных слоёв каолинита друг с другом препятствуют гидратации ионов и адсорбции воды в межслоевых пространствах структуры (Рис. 1).

Методика эксперимента

Диэлектрические измерения выполнены в диапазоне частот от 1 Гц до 1 МГц с помощью диэлектрического спектрометра BDS 80 (NOVOCONTROL) с автоматическим контролем температуры при помощи криосистемы QUATRO с точностью ±0.5°C. Все порошки образцов измерены при естественной влажности. При измерениях использовалась ячейка в виде плоскопараллельного конденсатора с рабочим диаметром электродов 16 мм и расстоянием между ними 0.5 мм. Точность измерения комплексной диэлектрической проницаемости составляла ±3%. Протокол эксперимента: каждый из образцов помещали в измерительную ячейку при комнатной температуре, затем резко охлаждали до -115°C; далее образцы измеряли при температурах от -115°C до +300°C с интервалом 3-6°C.

Морфология образцов исследована с помощью сканирующего электронного микроскопа «Hitachi» TM – 1000.

Результаты эксперимента

Типичные 3D графики зависимостей диэлектрической

Образец		h , [%]	T_p , [°C]
Монтмориллонит	Ni	14.7	35
	Cu	6.0	40
Каолинит	Ba	2.1	8
	Cu	1.9	8

Табл. 1. Значения относительной влажности (h) и температуры перколяции (T_p) образцов монтмориллонита и каолинита.

Монтмориллонит	D_p	D_f	Каолинит	D_p	D_f
Ni	1.75±0.06	1.80±0.05	Ba	1.69±0.06	1.78±0.05
Cu	1.92±0.06	1.83±0.05	Cu	1.46±0.06	1.87±0.05

Табл. 2. Значения фрактальной размерности изученных образцов.

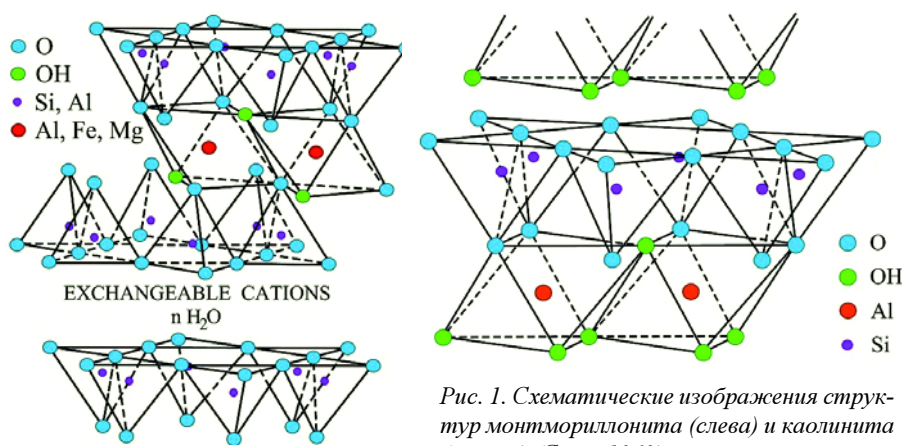


Рис. 1. Схематические изображения структур монтмориллонита (слева) и каолинита (справа) (Grim, 1962).

проницаемости и диэлектрических потерь от частоты и температуры для образцов монтмориллонита и каолинита приведены на рисунках 2-3.

Сложное недебаевское диэлектрическое поведение гидратированных глинистых минералов может быть описано в терминах нескольких релаксационных процессов, распределенных в различных частотных и температурных интервалах, которые обозначены как I-IV в соответствии с их появлением в процессе эксперимента при нагреве.

В данной работе обсуждается только релаксационный процесс III в диапазоне температур от -70°C до +70°C, который наблюдается у всех исследуемых образцов (Рис. 2-4).

Значения относительной влажности (h) определялись по массе влажного образца ($m_{вл}$) до измерения и массе сухого образца ($m_{сух}$) сразу после измерения согласно выражению:

$$h \% = (m_{вл} - m_{сух}) / m_{вл} \cdot 100\% \quad (1)$$

Температура перколяции T_p была определена по максимуму температурной зависимости диэлектрической проницаемости при самой низкой частоте (1 Гц). Значения T_p и h представлены в таблице 1 для всех исследованных образцов.

Электронные микрофотографии некоторых образцов представлены на рисунке 5.

Обсуждение результатов

Для исследования процессов релаксации воды в пористых средах может быть использована теория перколяции или просачивания (Федер, 1991; Тарасевич, 2002). Пористое пространство пористых материалов можно представить как статистический лабиринт с чередующимися расширениями и сужениями разного размера и формы. Этот лабиринт занимает часть суммарного объема пористого тела, соответствующую эффективной пористости.

В качестве простейшего примера можно рассмотреть модель протекания в двумерной квадратной решетке, состоящей из узлов, которые могут быть проводящими или непроводящими. В начальный момент времени все узлы сетки являются непроводящими. Под внешним воздействием температуры не-

проводящие узлы заменяются на проводящие, и число проводящих узлов постепенно растет. При этом узлы замещаются случайным образом, то есть выбор любого из узлов для замещения является равновероятным для всей поверхности решетки. Перколяцией называют момент появления такого состояния решетки, при котором существует хотя бы один непрерывный путь через соседние проводящие узлы от одного края до противоположного. Очевидно, что с ростом числа проводящих узлов этот момент наступит раньше, чем вся поверхность решетки будет состоять исключительно из проводящих узлов.

Теорию перколяции в непрерывной среде можно применить к прохождению жидкости через объемный пористый образец, в котором происходит постепенное заполнение пор до момента формирования непрерывного пути просачивания жидкости от одного края образца до другого. В этом состоянии жидкость, просачиваясь в поровое пространство, образует перколяционный кластер, который является фрактальным образованием (Федер, 1991; Тарасевич, 2002).

Релаксационный процесс типа III был обнаружен ранее (Puzenko et al., 1999; Gutina et al., 2003) в подобных системах, боросиликатных стеклах, и отнесен за счет перколяции возбужденного дипольного момента в пределах фрактальной структуры связанных пор в гидратированной пористой среде. Это возбуждение связано с миграцией заряженных частиц сквозь геометрическую фрактальную структуру пористой среды (Feldman et al., 1996; 2002). Определение морфологии поверхности глинистых минералов ранее также основывалось на анализе фрактальной геометрии структуры поверхности (Васильева и др., 2012; Lee et al., 1999; Wang et al., 2004; Malekani et al., 1996; Xu, 2004).

В данном случае релаксационный процесс III относится к межгранулярному типу воды в монтмориллонитах и каолинитах. Отметим, что температура перколяции монтмориллонитов на десятки градусов выше, чем для каолинитов (Табл. 1). Это может быть объяснено тем, что

удельная площадь поверхности монтмориллонитов намного больше, чем у каолинитов (Тарасевич, 1988).

Релаксационный механизм при температуре перколяции описывается в терминах дипольной корреляционной функции $\Psi(t)$. Ее временная зависимость при температуре перколяции может быть представлена выражением (Puzenko et al., 1999; Gutina et al., 2003):

$$\Psi(t) = \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_p} \right)^{D_p/3} \right], \quad (2)$$

где τ_p – эффективное время релаксации, D_p – фрактальная размерность среды.

Для определения значения фрактальной размерности D_p проводился фитинг экспериментальных корреляционных функций выражением (2). Для этой цели данные комплексной диэлектрической проницаемости были выражены в терминах дипольной корреляционной функции с помощью обратного преобразования

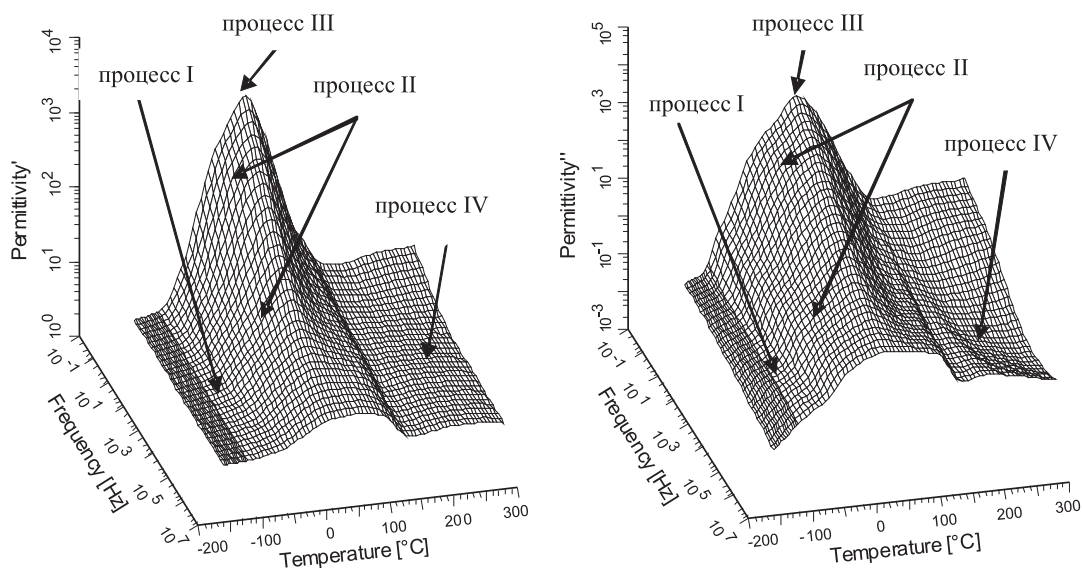


Рис. 2. 3D графики частотной и температурной зависимостей диэлектрической проницаемости (слева) и диэлектрических потерь (справа) монтмориллонита Si.

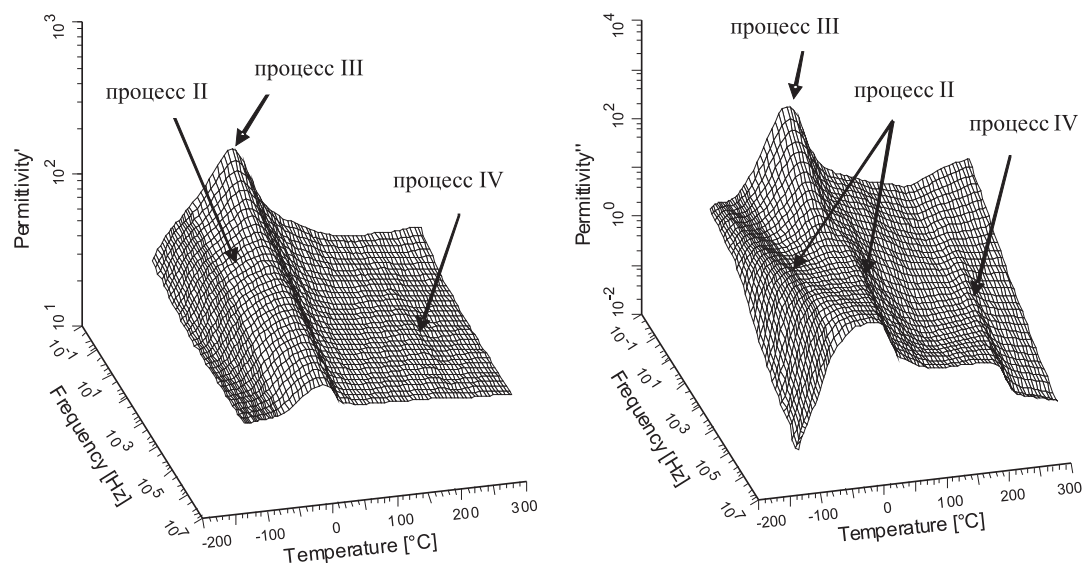


Рис. 3. 3D графики частотной и температурной зависимостей диэлектрической проницаемости (слева) и диэлектрических потерь (справа) каолинита Si.

Лапласа. Типичные зависимости дипольной корреляционной функции от времени для изученных образцов показаны на рисунке 6. Полученные значения D_p для глинистых минералов представлены в таблице 2.

Передача возбуждения происходит по поверхности от одного гидратационного центра к другому. Рассчитанная фрактальная размерность соответствует пути, соединяющему центры гидратации, и ее значения лежат в пределах между 1 и 2 (Табл. 2).

Отметим, что фрактальная размерность, обсуждаемая здесь, является фрактальной размерностью путей передачи электрического возбуждения, которые соединяют различные виды центров гидратации, расположенных на поверхности пор. Пути передачи электрического возбуждения вдоль фрактальной поверхности пор и «изображение» остова кластеров формируются в порах в масштабе больше, чем характерное расстояние между центрами гидратации. Таким образом, фрактальная размерность пути D_p приближается к реальной фрактальной размерности поверхности.

Для количественной оценки структурной информации, полученной с помощью сканирующего электронного микроскопа, был применен фрактальный анализ микрофотографий. Фрактальный анализ представляет собой эффективный метод для количественной оценки структуры сложных систем, которые обладают мерой самоподобия. Такое подобие обычно отражается в различных масштабах длины, что было подробно обсуждено в работах (Narine,

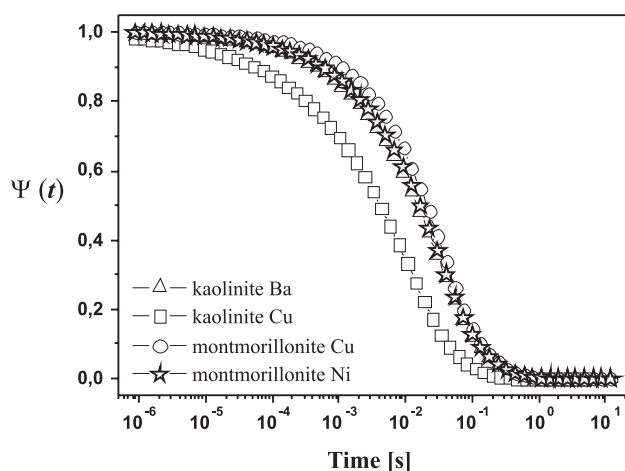


Рис. 6. Временные зависимости дипольной корреляционной функции $\Psi(t)$ при температуре перколяции для образцов монтмориллонитов Ni и Cu, каолинитов Ba и Cu.

Marangoni, 1999; Tang, Marangoni, 2006).

В изображении (Рис. 5) интенсивность в серой шкале пропорциональна степени рассеяния электронов от поверхности образца и, в частности, от областей с различной плотностью заряда. Следовательно, анализ фрактальности, присущей изображению, должен отражать основные пути возбуждения.

Фрактальность была рассчитана путем подсчета количества пикселей $S(N_j)$ в изображении с серой шкалой от

200 до 255, когда общее количество пикселей при уровне j рекурсивного усреднения изображения есть N_j . Для простоты N_j фиксируется как степень 2. Более подробное описание вычислений можно найти в работе (Ishai, 2008).

Разрешение изображения было уменьшено посредством усреднения значений четырех пикселей, определяющих размеры сканирующего квадрата. Подсчет затем был сделан еще несколько раз до тех пор, пока размер не становился слишком мал. Математически это представляется выражением $N_j = 2^{2(l_{max}-j)}$, где l_{max} – максимальное количество рекурсивных этапов для изображения. Затем был построен график в двойном логарифмическом масштабе количества белых

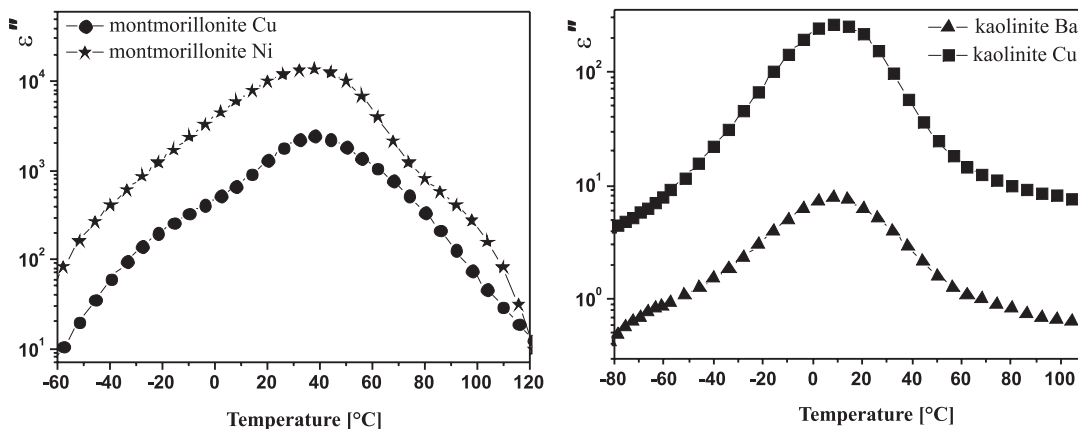


Рис. 4. Температурная зависимость низкочастотного поведения (1 Гц) диэлектрических потерь образцов монтмориллонитов Ni и Cu (слева) и каолинитов Ba и Cu (справа).

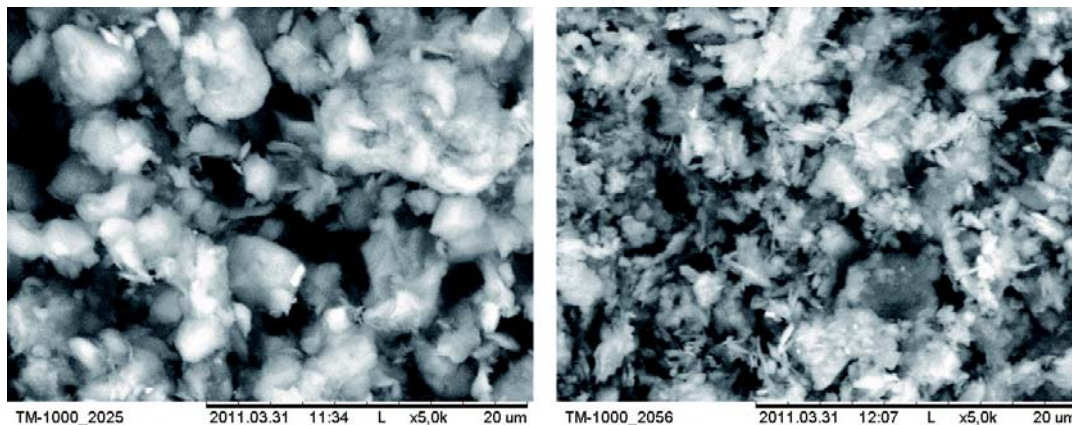


Рис. 5. Электронные микрофотографии монтмориллонита Cu (слева) и каолинита Cu (справа) (увеличение 5000).

пикселей от размера изображения в пикселях. Был обнаружен степенной характер этой зависимости и вычислены наклоны из фитинга согласно выражению:

$$S(N_j) \sim N_j^D \quad (3)$$

где D – фрактальная размерность границ на основе изображения, представляющего различные области плотности заряда.

Эта фрактальная размерность может быть связана с пространственной фрактальной размерностью D_f соотношением $D_f = 3 - D$ (Wong, Cao, 1992). Отметим, что значения структурных фрактальных размерностей глин, полученные с помощью двух независимых методов – диэлектрической спектроскопии при температуре перколяции и фрактального анализа микрофотографий – довольно хорошо согласуются между собой (Табл. 2).

Заключение

Полученные данные о структурных особенностях тонкодисперсных фаз в природных глинистых минералах, являющихся составной частью пород-коллекторов углеводородов, имеют большое значение для определения физико-химических свойств глин. В настоящее время в практике широко используется разработка нефтяных месторождений в динамике температурных воздействий. Приведенные экспериментальные результаты позволяют определить оптимальный температурный диапазон для процессов разработки нефтяных месторождений. Результаты настоящей работы будут полезными для решения проблемы динамического поведения тонкодисперсных фаз в меняющихся физико-химических условиях при разработке месторождений.

Благодарности

Авторы выражают благодарность проф. И.А. Литвинову и проф. А.Т. Губайдуллину (Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН) за микрофотографии образцов.

Авторы также благодарят проф. Ю. Фельдмана (Yu. Feldman), А. Гринбаум (A. Greenbaum (Gutina)), Пола Бен Ишаи (Paul Ben Ishai) (Институт прикладной физики Еврейского университета в Иерусалиме, Израиль) и В.Г. Изотова (Казанский федеральный университет) за обсуждение результатов, а также отдельно Пола Бен Ишаи за расчет фрактальных размерностей по микрофотографиям.

Литература

- Feldman Yu., Kozlovich N., Alexandrov Y., Nigmatullin R., Ryabov Y. *Phys. Rev. E*. 1996. №54. 5420 p.
 Feldman Yu., Puzenko A., Ryabov Y. *Chem. Phys.* 2002. №284. 139 p.
 Grim R.E. *Applied Clay Mineralogy*. McGraw-Hill. New York. 1962 p.
 Gutina A., Antropova T., Rysiakiewicz-Pasek E., Virnik K., Feldman Yu. *Microporous Mesoporous Mater.* 2003. №58. 237 p.
 Ishai P.B. *Langmuir*. 2008. №24. 2118 p.
 Lee J.F., Lee C.K., Juang L.C. *J. Colloid. Interf. Sci.* 1999. №217. 172 p.
 Malekani K., Rice J.A., Lin J.-S. *Clays Clay Miner.* 1996. №44. 677 p.
 Narine S.S., Marangoni A.G. *Phys. Rev. E*. 1999. №59. 1908 p.
 Puzenko A., Kozlovich N., Gutina A., Feldman Yu. *Phys. Rev. B*.

1999. №60. 14348 p.

Tang D., Marangoni A.G. *Chem. Phys. Lett.* 2006. №433. 248 p.
 Tarasevich Yu.I., Ovcharenko F.D., Adsorption sur des Min'eraux Argileux, Institut Français du Pétrole. Reuil Malmaison. 1980. 449.
 Wang C.C., Juang L.C., Lee C.K., Hsu T.C., Lee J.F., Chao H.P. *J. Colloid. Interf. Sci.* 2004. №280. 27 p.

Wong P., Cao Q. *Phys. Rev. B*. 1992. №45. 7627 p.

Xu Y. *Chaos. Solutions and Fractals*. 2004. №21. 435 p.

Васильева М.А., Гусев Ю.А., Штырлин В.Г., Изотов В.Г., Ситдикова Л.М. Исследование явлений перколяции в наноминеральных фазах природных глин методом диэлектрической спектроскопии. *Материалы III Международной научно-практической конференции «Наноявления при разработке месторождений углеводородного сырья: от наноминералогии и нанохимии к нанотехнологиям»*. Москва. 2012. С. 224-228.

Тарасевич Ю.И. Структура и химия поверхности слоистых силикатов. Киев: Наук. Думка. 1988. 248 с.

Тарасевич Ю.Ю. Перколяция: теория, приложения, алгоритмы. 2002. 112 с.

Федер Е. Фракталы. М.: Мир. 1991. 254 с.

M.A. Vasilyeva, Yu.A. Gusev, V.G. Shtyrilin. The Study of Percolation Phenomena in the Natural Clay Minerals by Dielectric Spectroscopy

The interaction of natural clay minerals with adsorbed water molecules by dielectric spectroscopy has been studied. In the samples observed the phenomenon of percolation was detected in the frequency range from 1Hz to 1MHz and temperatures from -70°C to +70°C due to the transfer of electrical excitation in the extensive network of open pores connected by migration of protons and ions on the outer surface of the beads. The obtained values of structural fractal dimensions as numerical characteristics of geometric heterogeneity of clay, calculated using two independent methods – dielectric spectroscopy at a temperature of percolation and fractal analysis of micrographs, are in good agreement with each other.

Keywords: clay minerals, adsorbed water, dielectric spectroscopy, percolation, fractal dimension.

Мария Александровна Васильева

Ассистент Института физики Казанского федерального университета. Научные интересы: адсорбированная вода, гетерогенные системы, диэлектрическая релаксация. Тел.: 89053755499.

Юрий Александрович Гусев

Доцент Института физики Казанского федерального университета, заведующий научно-исследовательской лабораторией «Диэлектрическая спектроскопия». Научные интересы: диэлектрическая спектроскопия сложных систем, композиционные материалы, нанокompозиты. Тел.: 89053770273.

Валерий Григорьевич Штырлин

Заведующий научно-исследовательской лабораторией координационных соединений Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского федерального университета. Научные интересы: координационная химия, бионеорганическая химия, химия твердого тела, физико-химические методы исследования. Тел.: (843)2337728.

Тел.: (843)2337728.

420008, Россия, Казань, ул. Кремлевская, д.16а.