

ОЦЕНКА ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ ПРИ ЗАМЕРЗАНИИ МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ РАСТВОРОВ



Фото О. Подчасова

ШИМАНОВ А.А.*

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия, inferit90@mail.ru

Адрес: Ленинские горы, д. 1, г. Москва, 119991, Россия

КОМАРОВ И.А.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия, ilya_komarov@mail.ru

Оригинальная статья

Поступила в редакцию 22.03.2019 / Принята к публикации 25.09.2019 / Дата публикации 30.09.2019

© ООО «Геомаркетинг», 2019

Аннотация

Массовые доли рассола, кристаллов льда и солей являются важными показателями для замерзающих растворов. В данной статье приводится расчетное содержание льда, рассола и твердых солей в морской воде соленостью 25‰. Описаны зависимости содержания рассола и льда от температуры замерзающего раствора. Приведен метод расчета эффективной теплоемкости и температуры плавления льда различной солености, который включает использование программного продукта «FREEZBRINE», основанного на модели Питцера. Численно показано, что при замерзании раствора, близкого по химическому составу к морской воде, большая часть кристаллизующихся солей будет представлена гидрогалитом. Рассчитан тепловой эффект от нагревания рассола, кристаллов льда и твердых солей, а также от фазового перехода воды в лед и кристаллизации солей при изменении температуры замерзающего раствора. Выявлено, что наибольшее количество тепла требуется для нагревания солей гидрогалита. Рассчитан тепловой эффект от кристаллизации солей при замерзании морской воды. Установлено, что существенное влияние на тепло, необходимое для изменения температуры замерзающего раствора, оказывает только кристаллизация гидрогалита. Проведено сопоставление температур начала замерзания морской воды соленостью 25‰ и кристаллизации солей по результатам моделирования и опубликованным данным. Выполнено сравнение теплоты плавления и эффективной теплоемкости морского льда соленостью 25‰, полученных по результатам моделирования и по опубликованным аналитическим формулам, основанным на хлорности и солености морского льда. Относительная ошибка для эффективной теплоемкости не превысила 10%, для теплоты плавления не превысила 8%.

Ключевые слова:

содержание рассола; соленость; замерзание; таяние; тепловые эффекты; фазовый состав

Ссылка для цитирования:

Шиманов А.А., Комаров И.А., 2019. Оценка тепловых эффектов при замерзании минерализованных растворов. Инженерная геология, Том XIV, № 3, с. 68–76, <https://doi.org/10.25296/1993-5056-2019-14-3-68-76>.

EVALUATION OF THERMAL EFFECTS IN MINERALIZED SOLUTIONS FREEZING

ARTEM A. SHIMANOV*

Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia, inferit90@mail.ru
Address: Bld. 1, Leninskie Gory, 119991, Moscow, Russia

ILYA A. KOMAROV

Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia, ilya_komarov@mail.ru

Original paper

Received 22 March 2019 / Accepted 25 September 2019 / Published 30 September 2019

© "Geomarketing" LLC, 2019

Abstract

Mass fraction of brine, ice crystals and salts are important parameters for freezing solutions. This article presents the calculated content of ice, brine, and solid salts in sea water with a salinity of 25‰. The dependences of the brine and ice contents on the temperature of the freezing solution are described. A method for calculating the effective heat capacity and melting point of ice of various salinity is presented, which includes the use of the FREEZBRINE software based on the Pitzer model. It is shown numerically that upon freezing a solution close in chemical composition to sea water, most of the crystallized salts will be hydrogalite. The thermal effect is calculated from heating brine, ice crystals and solid salts, as well as from the phase transition of water to ice and crystallization of solid salts, when the temperature of the freezing solution changes. It was revealed that the greatest amount of heat is required for heating hydrogalite salts. The thermal effect of crystallization of salts during freezing of sea water was calculated. It has been established that only crystallization of hydrogalite has a significant effect on the heat needed to change the temperature of the freezing solution. It has been established that only crystallization of hydrogalite has a significant effect on the heat required to change the temperature of the freezing solution. Comparisons of temperatures of the onset of freezing of sea water with a salinity of 25‰ and the crystallization of salts according to the simulation results and published data are presented. A comparison is made of the heat of fusion and the effective heat capacity of sea ice with a salinity of 25‰ according to the simulation results and published analytical formulas based on the chlorine and salinity of sea ice. So the relative error for the effective heat capacity did not exceed 10%. The relative error for the effective heat capacity did not exceed 10%, for the heat of fusion did not exceed 8%.

Key words:

brine content; salinity; freezing; melting; thermal effects; phase composition

For citation:

Shimanov A.A., Komarov I.A., 2019. Evaluation of thermal effects in mineralized solutions freezing. Engineering Geology World, Vol. XIV, No. 3, pp. 68–76, <https://doi.org/10.25296/1993-5056-2019-14-3-68-76>.

Введение

В настоящее время оценка тепловых эффектов замерзания морской воды и таяния морского льда проводится на основании аналитических решений, учитывающих их хлорность и соленость [1, 6, 7, 9]. В данной работе выполнено сопоставление величин тепловых эффектов, рассчитанных по этим данным и при помощи программного продукта «FREEZBRINE» [3, 4, 5, 6]. Термодинамическая база «FREEZBRINE» включает в себя следующие химические компоненты, которые могут существовать в системе: *Раствор (23 компонента)*: катионы — Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , $\text{Mg}(\text{OH})^+$, Fe^{2+} , FeOH^+ ; анионы — Cl^- , SO_4^{2-} , OH^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , HSO_4^- , NO_3^- и др.; нейтральные — CO_2 , аq, FeCO_3 , аq, CaCO_3 , аq, MgCO_3 , аq, H_2 , аq, O_2 , аq, CH_4 , аq, $\text{H}_2\text{O}(l)$ и др. *Газы (8 компонентов)*: O_2 , г, H_2 , г, CH_4 , г, CO_2 , г, H_2O , г, HCl , г, HNO_3 , г, H_2SO_4 , г. *Твердые фазы (56 компонентов)*: основные из них — $\text{H}_2\text{O}(cr, l)$, $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, HALITE, SYLVITE, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ANHYDRITE, CALCITE, MAGNESITE, NaHCO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, DOLOMITE, ARAGONITE,

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, SIDERITE и др. Равновесный состав системы при температуре T , давлении P и заданном валовом химическом составе раствора определяется методом минимизации свободной энергии Гиббса на множестве линейных ограничений в виде системы уравнений баланса масс и электронейтральности [12, 13]. Программа «FREEZBRINE» работает в различных режимах: «закрытые или открытые системы», «равновесная или фракционная кристаллизация», «промерзание-оттаивание», «изменение давления», «испарение-конденсация воды». Под фазовым составом воды в данном исследовании понимается содержание воды в твердом (лед) и жидком (вода/раствор) состояниях. Содержание воды в газовом состоянии не учитывалось.

Входные данные в программу: исходная общая минерализация и концентрация основных компонентов химического состава водной вытяжки порового раствора или пробы криопэга, морской воды (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- и др.) [6, 11], полученные на основании химического анализа. Выходные данные включают информацию: содержание воды, ионов и солей в жидкой,

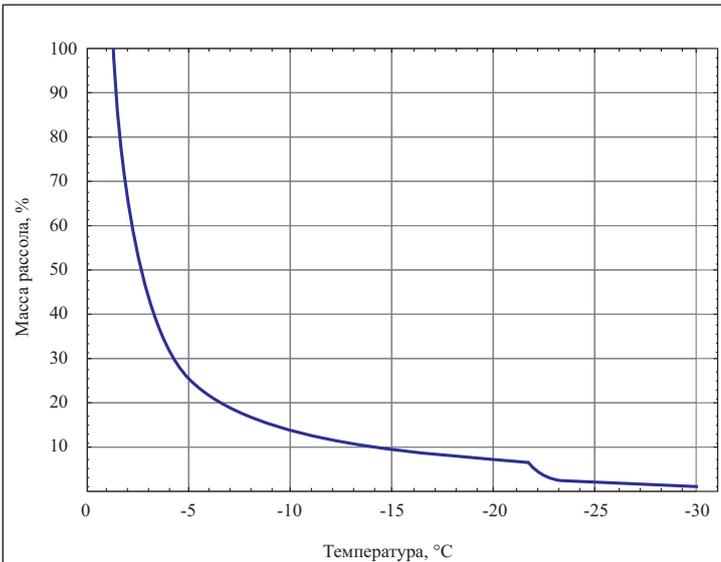


Рис. 1. Масса рассола в замерзающей морской воде в диапазоне температур от -30 до 0°C

Fig. 1. The mass of brine in freezing sea water in the temperature range from -30 to 0°C

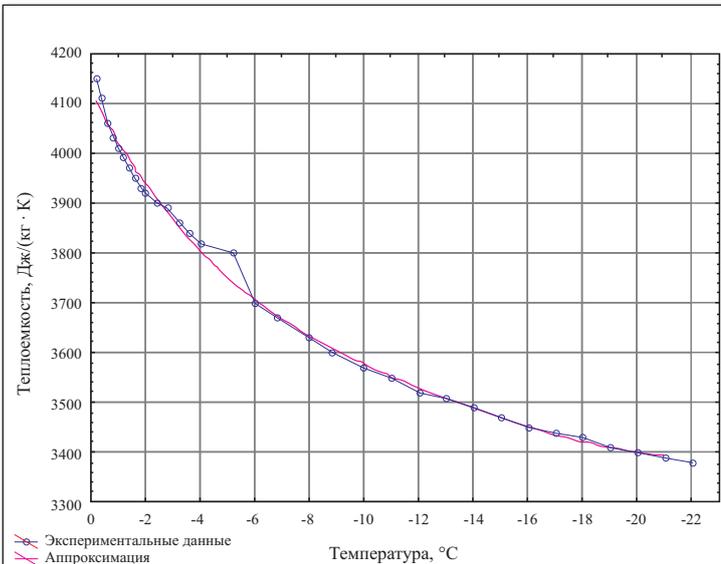


Рис. 2. Теплоемкость рассола в диапазоне температур от -30 до 0°C

Fig. 2. The heat capacity of the brine in the temperature range from -30 to 0°C

твердой и газообразной фазах; плотность и объемы фаз; ионная сила и pH растворов; осмотический коэффициент, химический потенциал и др., рассчитанные для определенного интервала и заданного шага по температуре или давлению.

Количественная оценка тепловых эффектов

В растворе, которым является морская вода, в отличие от пресных вод, энтальпия — интегральный эффект тепловыделений — определяется совокупностью тепловых эффектов следующих процессов: фазового перехода вода—лед; перехода компонентов раствора в индивидуальное состояние или наоборот; химического взаимодействия растворенного вещества с растворителем (гидратация); изменения теплоемкости раствора как целого. Величина теплового эффекта (удельной энталь-

Таблица 1
Table 1

Химический состав морской воды соленостью 25‰
The chemical composition of sea water with salinity of 25‰

Химический состав морской воды, г/кг							
H ₂ O	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Сумма ионов
974,79	13,94	1,86	7,80	0,28	0,34	0,99	25,00

пии) является аддитивной величиной и рассчитывается как алгебраическая сумма количества тепла, расходуемого на кристаллизацию (плавление) льда и солей, изменения их температуры, охлаждения (нагревания раствора), как целого:

$$Q_{\text{сум}} = Q_{\text{л}} + Q_{\text{р}} + Q_{\text{с}} + Q_{\text{фл}} + Q_{\text{фс}}, \quad (1)$$

где $Q_{\text{сум}}$ — интегральный (суммарный) тепловой эффект, Дж/г; $Q_{\text{л}}$ — тепло, необходимое для изменения температуры кристаллов пресного льда; $Q_{\text{р}}$ — тепло, необходимое для изменения температуры рассола; $Q_{\text{с}}$ — тепло, необходимое для изменения температуры кристаллов солей; $Q_{\text{фл}}$ — тепло, выделяющееся при фазовом переходе вода/лед; $Q_{\text{фс}}$ — тепло, выделяющееся при кристаллизации солей. Изменениями в составе газообразной фазы для оценки тепловыделений, в первом приближении, можно пренебречь.

Тепло $Q_{\text{л}}$, необходимое для изменения температуры кристаллов пресного льда, рассчитывается следующим образом:

$$Q_{\text{л}} = C_{\text{л}}(t) \cdot m_{\text{л}}(t) = C_{\text{л}}(t) \cdot (1 - m_{\text{р}}(t)), \quad (2)$$

где $m_{\text{л}}(t)$ — масса льда при температуре $t^\circ\text{C}$ в одном килограмме замерзающей морской воды, $m_{\text{р}}(t)$ — масса рассола при температуре $t^\circ\text{C}$ в одном килограмме замерзающей морской воды, $C_{\text{л}}(t)$ — теплоемкость льда при температуре t была рассчитана по формуле:

$$C_{\text{л}}(t) = 0,5042 + 0,0018t. \quad (3)$$

Масса кристаллов чистого льда и масса рассола в одном килограмме замерзающей морской воды были определены на основании результатов моделирования промерзания морской воды в программе «FREEZE BRINE». На графике зависимости содержания рассола от температуры (рис. 1) наблюдаются две точки экстремума. Первая точка, $-1,4^\circ\text{C}$, соответствует температуре начала замерзания морской воды соленостью 25‰. Вторая точка, -22°C , соответствует температуре кристаллизации гидрогалита. Химический состав (формула Курлова) морской воды взят из работы [8]:



На основании формулы Курлова для морской воды был рассчитан химический состав морского льда соленостью 25‰ (табл. 1). Пониженная соленость, относительно 33‰, была выбрана из предпосылки, что при образовании морского льда его соленость в подавляю-

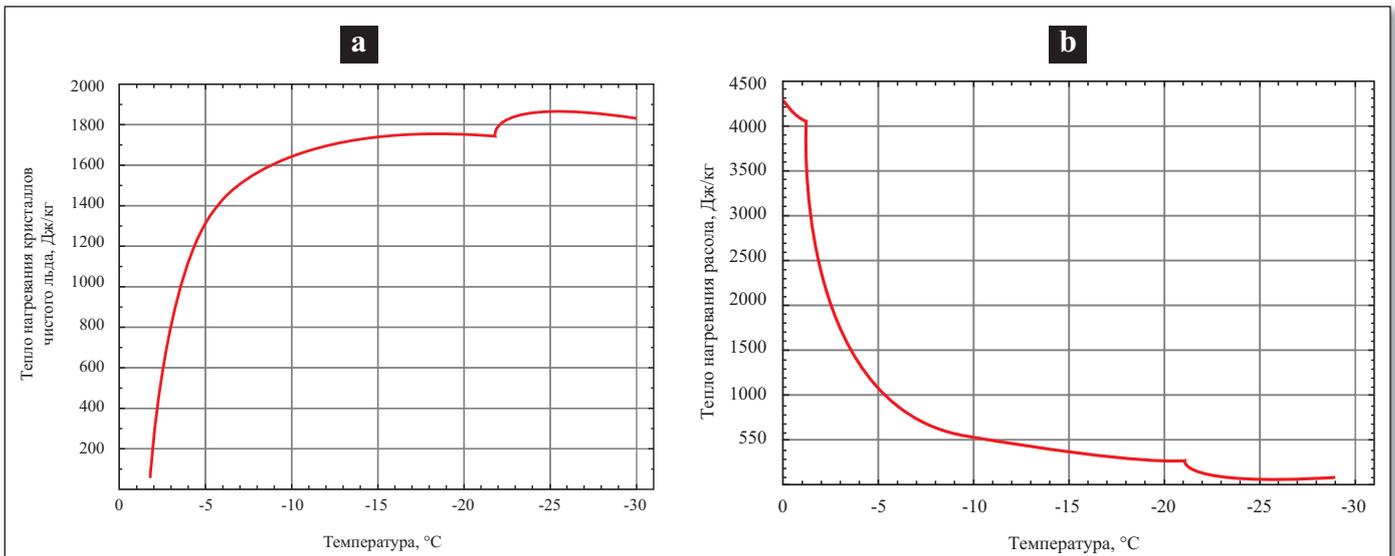


Рис. 3. Тепло (Дж/кг), необходимое для нагревания кристаллов чистого льда (а) и рассола (б) в одном килограмме замерзающей морской воды

Fig. 3. The heat (J/g) of heating ice crystals (a) and brine (b), in one kilogram of freezing sea water

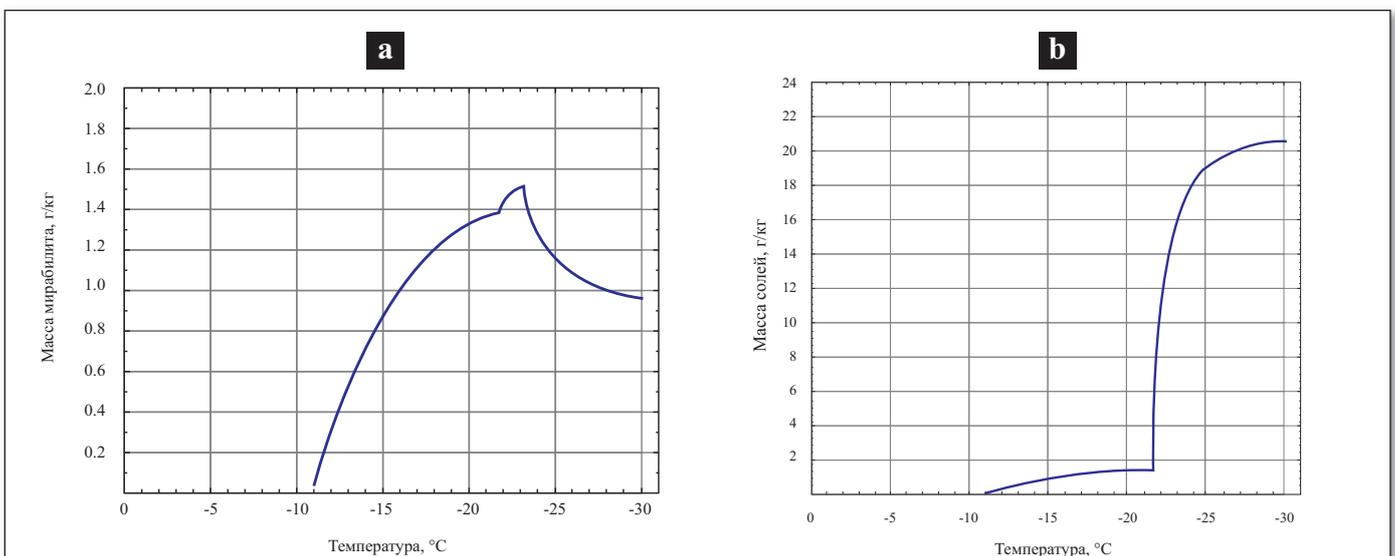


Рис. 4. Масса мирабилита (а) и масса твердых солей (б) в килограмме замерзающей морской воды в диапазоне температур от -30 до 0°C

Fig. 4. The mass of mirabilite (a) and the mass of solid salts (b) in a kilogram of freezing sea water in the temperature range from -30 to 0°C

щем большинстве случаев ниже солёности морской воды. При этом было сохранено начальное соотношение ионов.

Тепло, необходимое для изменения температуры рассола, равно:

$$Q_p = C_p(t) \cdot m_p(t), \quad (4)$$

где $C_p(t)$ — теплоемкость рассола при температуре t , $m_p(t)$ — масса рассола при температуре t в одном килограмме замерзающей морской воды.

Теплоемкость рассола рассчитывалась по формуле:

$$C_p(t) = 4145,17 + 121,47t + 10,62t^2 + 0,51t^3 + 0,01t^4. \quad (5)$$

Данная формула получена путем аппроксимации экспериментальных данных из работы [9] (рис. 2). На

графике зависимости теплоемкости рассола от температуры наблюдается точка экстремума при -5°C . Она может быть объяснена кристаллизацией одной из солей при данной температуре. Кроме того, определение теплоемкости в данной точке может быть ошибочным.

Рассчитанные значения тепла, необходимого для нагревания кристаллов чистого льда и рассола в одном килограмме замерзающей морской воды, приведены на рис. 3.

При понижении температуры раствора ниже температуры начала замерзания уменьшается количество тепла, необходимого для нагревания рассола, и повышается количество тепла, необходимого для нагревания кристаллов льда. На графиках наблюдается точка экстремума при -22°C , связанная с кристаллизацией гидрогалита и резким снижением доли рассола.

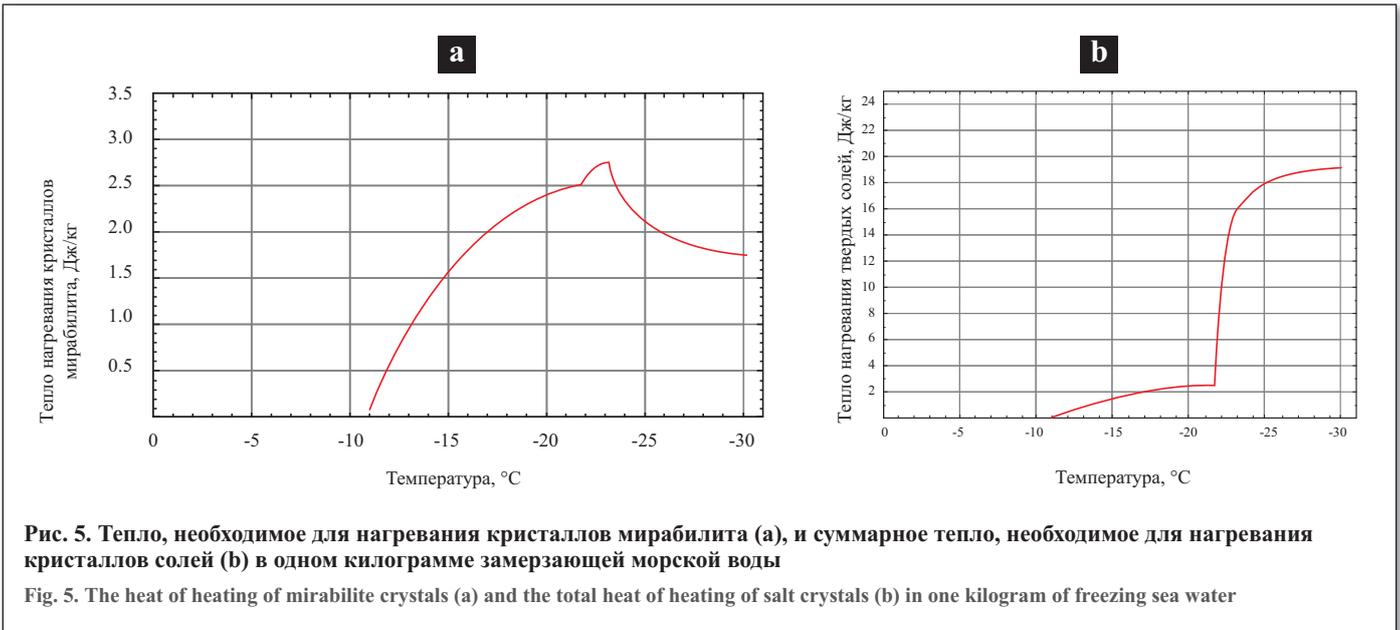


Рис. 5. Тепло, необходимое для нагревания кристаллов мирабилита (а), и суммарное тепло, необходимое для нагревания кристаллов солей (б) в одном килограмме замерзающей морской воды

Fig. 5. The heat of heating of mirabilite crystals (a) and the total heat of heating of salt crystals (b) in one kilogram of freezing sea water

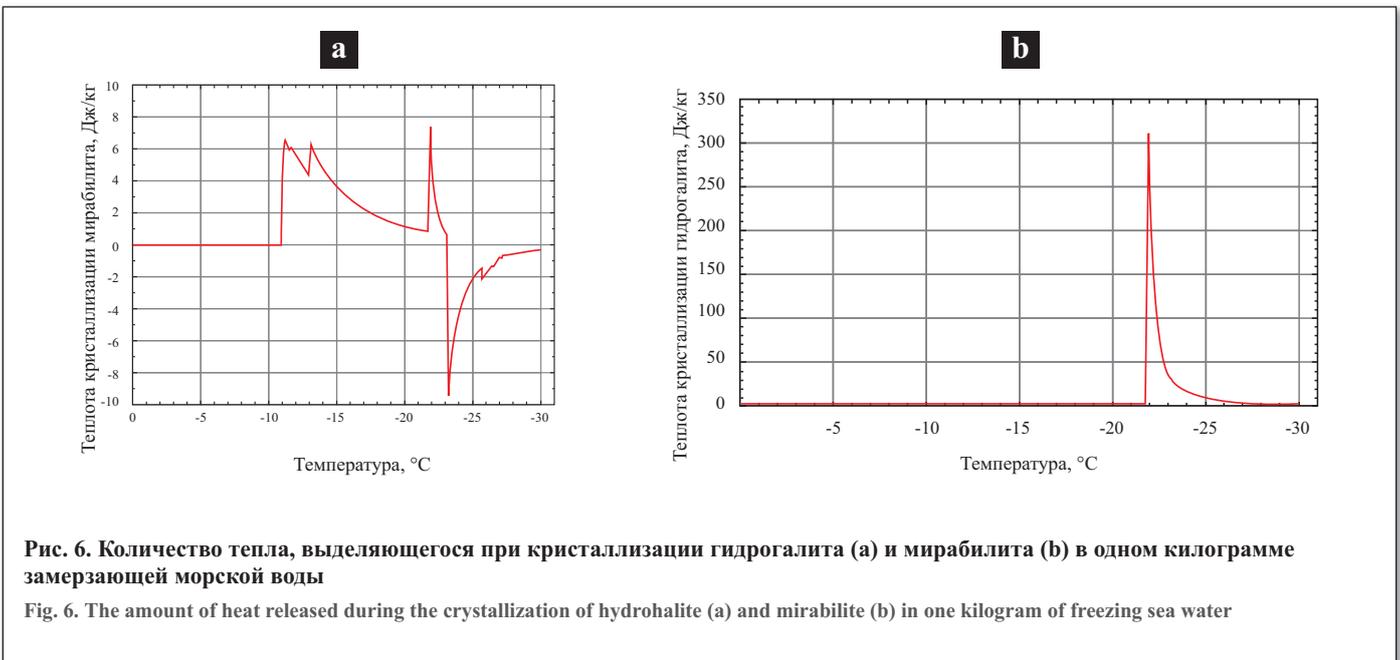


Рис. 6. Количество тепла, выделяющегося при кристаллизации гидрогалита (а) и мирабилита (б) в одном килограмме замерзающей морской воды

Fig. 6. The amount of heat released during the crystallization of hydrohalite (a) and mirabilite (b) in one kilogram of freezing sea water

Тепло, необходимое для нагревания кристаллизующихся солей, можно оценить по следующей формуле:

$$Q_c = \sum(C_i(t) \cdot m_i(t)), \quad (6)$$

где $m_i(t)$ и $C_i(t)$ — масса и теплоемкость i -ой кристаллизующейся соли, соответственно, в одном килограмме замерзающей морской воды.

Теплоемкость кристаллов основных солей в составе морской воды слабо зависит от температуры, поэтому использовались их осредненные значения, рассчитанные по справочным данным [2]. Содержание твердых солей в замерзающей морской воде было рассчитано по результатам моделирования в программе «FREEZE BRINE». На рис. 4 в качестве примера приведены данные по изменению массы одного из основных компонентов рассола (мирабилита) и суммарной массы кристаллизующихся компонентов (сглаженная кривая) с температурой, а количество тепла, необходимого для нагревания кристаллов солей в замерзающей морской воде, отражено на рис. 5.

Тепло, выделяющееся при фазовом переходе воды в лед, рассчитывалось по формуле:

$$Q_{\text{фл}} = \lambda_0 t \cdot \Delta m(t), \quad (7)$$

где $\lambda_0 t$ — теплота фазового перехода воды в лед, $\Delta m(t)$ — количество воды, переходящее в лед при данной температуре.

Основные трудности связаны с оценкой энтальпии растворения (кристаллизации) солей, которая является совокупностью двух процессов: перехода компонентов из индивидуального состояния в раствор и наоборот; гидратации — химического взаимодействия растворенного вещества с растворителем или разрушения гидратных связей. Гидратация всегда происходит с выделением тепла, в то время как кристаллизация солей в зависимости от их химического состава сопровождается как поглощением, так и выделением тепла кристаллизации. Энтальпия растворения равна алгебраической сумме энтальпий этих процессов.

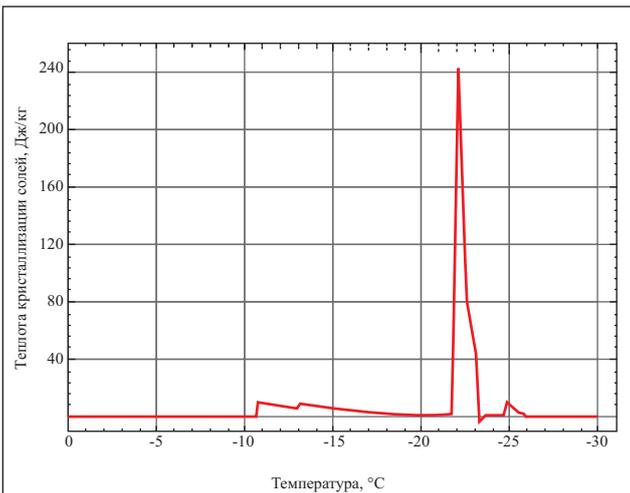


Рис. 7. Количество тепла, выделяющегося при кристаллизации солей в одном килограмме замерзающей морской воды

Fig. 7. The amount of heat released during the crystallization of salts in one kilogram of freezing sea water

Нахождение теплоты растворения представляет большие сложности как в экспериментальном отношении, так и расчетном. В специальной литературе имеются данные в основном по значениям энтальпии растворения (Дж/моль растворителя) для безводных солей (галит, танкердит, сильвин, кальцит, доломит), полученных для стандартной температуры $t = +25^{\circ}\text{C}$. Для ряда интересующих авторов статьи солей, а именно гидрогалита ($\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), мирабилита ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), в литературе имеются данные, указывающие на то, что зависимость энтальпии растворения от температуры незначительна, по крайней мере, до значений -10°C [10]. Данные по температурной зависимости величины удельной теплоты кристаллизации пресного льда были взяты из работы [2].

Для каждой из солей были рассчитаны значения тепла, выделяющегося при их кристаллизации. Значения теплоты кристаллизации мирабилита и гидрогалита приведены на рис. 6.

Количество тепла, выделяющегося при кристаллизации солей (рис. 7), рассчитывалось по формуле:

$$Q_{fc} = \sum(\Delta H_i t \cdot \Delta m_i(t)), \quad (8)$$

где $\Delta H_i t$ — теплота образования i -соли, $m_i(t)$ — масса i -ой соли при температуре $t^{\circ}\text{C}$.

На графике зависимости теплоты кристаллизации солей от температуры наблюдаются несколько точек экстремума. При температуре -11°C происходит кристаллизация мирабилита, что имеет незначительный тепловой эффект. При температуре -22°C кристаллизуется гидрогалит. Кристаллизация данной соли вносит существенный вклад в тепло, необходимое для изменения температуры замерзающего раствора.

Сопоставление тепловых эффектов, полученных в результате расчета при помощи программы «FREEZE BRINE» и из литературных данных

Используя уравнение (1), были рассчитаны эффективные теплоемкости замерзающей морской воды, т.е. количество тепла, необходимое для нагревания одно-

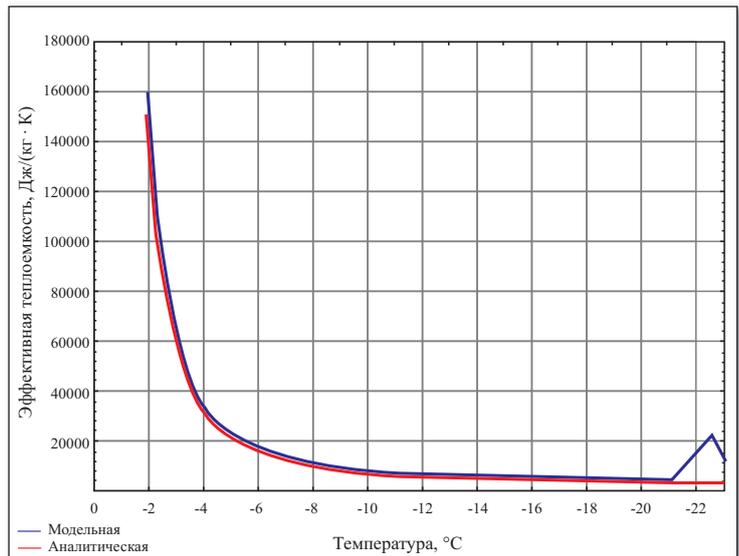


Рис. 8. Сопоставление расчетных значений эффективной теплоемкости морского льда и значений, полученных из работы [9]

Fig. 8. Comparison of the calculated values of the effective sea ice heat capacity and the values obtained from the work [9]

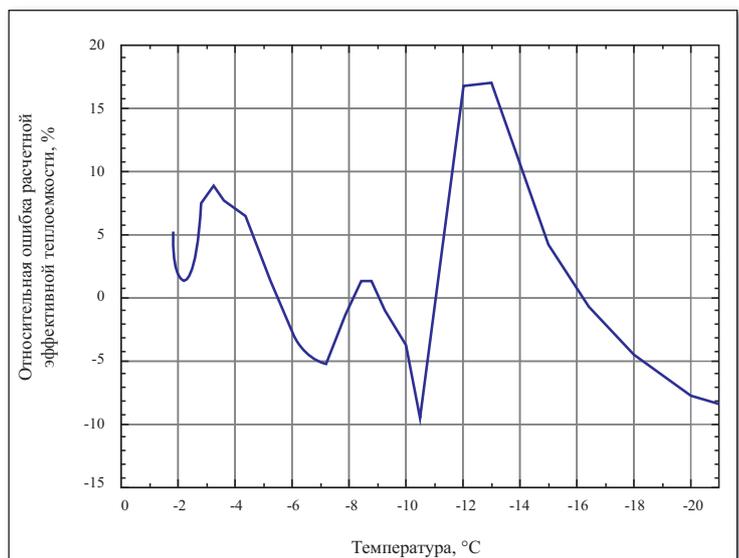


Рис. 9. Относительная ошибка значений расчетной эффективной теплоемкости морского льда относительно эффективной теплоемкости морского льда из литературных источников

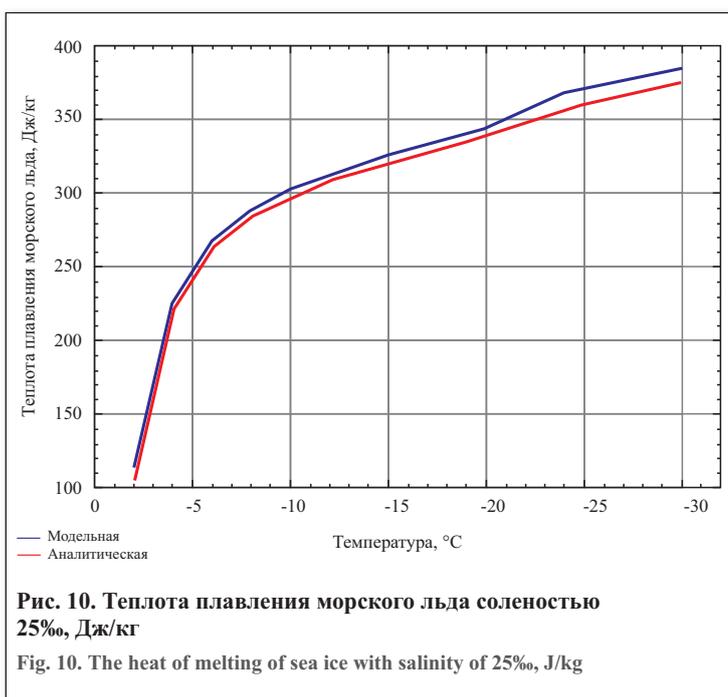
Fig. 9. Relative error of the values of the calculated effective sea ice heat capacity, relative to the effective sea ice heat capacity from references

го килограмма замерзающей морской воды на один градус.

Результаты сопоставления температурной кривой эффективных теплоемкостей морского льда, полученного из морской воды с минерализацией 25%, рассчитанные при помощи аналитических методов [2] и программного продукта, указаны на рис. 8, а значения относительной ошибки между двумя методами — на рис. 9. Значения температуры начала замерзания морской воды, полученные по двум методам, совпадают. Температуры, при которых происходит кристаллизация солей, полученные аналитическим решением и моделированием, несколько разнятся. Наиболее близкие значения температур кристаллизации солей получены для гидрогалита, а наибольшая разница температур выпадения соли характерна для

Химический состав раствора и содержание твердых солей в одном килограмме морского льда соленостью 25‰
The chemical composition of the solution and the content of solid salts in one kilogram of sea ice with a salinity of 25‰

Температура, °С	Гидрогалит, г/кг	Мирабилит, г/кг	Гипс, г/кг	Сумма солей, г/кг
-1	0,0	0,0	0,0	0,0
-2	0,0	0,0	0,0	0,0
-3	0,0	0,0	0,0	0,0
-4	0,0	0,0	0,0	0,0
-5	0,0	0,0	0,0	0,0
-6	0,0	0,0	0,0	0,0
-7	0,0	0,0	0,0	0,0
-8	0,0	0,0	0,0	0,0
-9	0,0	0,0	0,0	0,0
-10	0,0	0,0	0,0	0,0
-11	0,0	0,2	0,0	0,2
-12	0,0	0,5	0,0	0,5
-13	0,0	0,7	0,0	0,7
-14	0,0	1,1	0,0	1,1
-15	0,0	1,3	0,0	1,3
-16	0,0	1,5	0,0	1,5
-17	0,0	1,6	0,0	1,6
-18	0,0	1,7	0,0	1,7
-19	0,0	1,8	0,0	1,8
-20	0,0	1,9	0,0	1,9
-21	0,0	1,9	0,0	1,9
-22	2,1	2,0	0,0	4,1
-23	13,8	2,1	0,0	15,9
-24	16,9	1,8	0,2	18,9
-25	18,6	1,6	0,3	20,5
-26	19,7	1,6	0,3	21,5
-27	20,2	1,5	0,4	22,0
-28	20,4	1,4	0,4	22,3
-29	20,6	1,4	0,4	22,4
-30	20,8	1,4	0,4	22,6



гипса. Химический состав раствора и содержание твердых солей в одном килограмме морского льда соленостью 25‰, рассчитанный при помощи программного обеспечения «FREEZBRINE», приведен в табл. 2.

Несмотря на существенные различия расчетных температур начала кристаллизации мирабилита и гипса, суммарный тепловой эффект кристаллизации и изменения температуры данных солей крайне мал и не оказывает существенного влияния на оценку энергетических эффектов при замерзании морской воды и плавлении морского льда. В целом значения эффективной теплоемкости морского льда в среднем различаются менее чем на 10%. Исключением являются теплоемкости в диапазоне температур от -21 до -24°C , в котором, по модельным расчетам, происходит резкое уменьшение массы рассола в морском льду и связанное с этим выделение тепла при фазовом переходе вода-лед и кристаллизации гидрогалита.

Величина теплоты плавления льда соленостью 25‰ приведена на рис. 10. Относительная погрешность между значениями теплоты плавления, полученными при помощи программного продукта «FREEZBRINE», основанного на модели Питцера, и по аналитическим формулам не превысила 8%.

Выводы

При сопоставлении энергетических эффектов замерзания морской воды и таяния морского льда, рассчитанных с помощью аналитических решений на основании хлорности и солености морской воды и при помощи программного продукта «FREEZBRINE», можно сделать следующие выводы:

1. Температура начала замерзания морской воды, рассчитанная аналитически и полученная при помощи моделирования в программе «FREEZEBRINE», аналогич-

ны, в то время как температуры, при которых происходит кристаллизация ряда солей, несколько отличаются.

2. Относительная погрешность между эффективными теплоемкостями морского льда, рассчитанными двумя методами, в среднем, составляет менее 10%.

3. Наибольшая относительная погрешность между теплотой плавления льда, рассчитанной с использованием программного продукта, основанного на модели Питцера, в сравнении с опубликованными данными, полученными аналитическим решением, составляет 8%. 

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волков Н.Г., Комаров И.А., Мироненко М.В., Фотиев С.М., 2005. Методики оценки температуры формирования ионно-солевого состава криопеггов. Криосфера Земли, Том 9, № 4, с. 54–61.
2. Доронин Ю.П., Хейсин Д.Е., 1975. Морской лед. Гидрометеиздат, Ленинград.
3. Жигарев Л.А., 1997. Океаническая криолитозона. Изд-во МГУ, Москва.
4. Комаров И.А., Мироненко М.В., 2010. Моделирование водно-ионного состава засоленных мерзлых пород и криопеггов при изменении термобарических условий. В сб. статей, Актуальные направления развития прикладной математики в энергетике и информационно-коммуникационных технологиях. Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, с. 23–29.
5. Комаров И.А., Мироненко М.В., Кияшко Н.В., 2012. Совершенствование нормативной базы по расчетной оценке теплофизических свойств засоленных пород и криопеггов. Основания, фундаменты и механика грунтов, № 2, с. 25–30.
6. Мироненко М.В., Поляков В.Б., 2009. Об алгоритме расчета равновесного состава водно-солевых систем на основе модели Питцера. Геохимия, № 10, с. 1103–1107.
7. Савельев Б.А., 1971. Физика, химия и строение природных льдов и мерзлых пород. Изд-во МГУ, Москва.
8. Хорн Р., 1972. Морская химия. Мир, Москва.
9. Цуриков В.Л., 1976. Жидкая фаза в морских льдах. Наука, Москва.
10. Шиманов А.А., Комаров И.А., 2018. Оценка тепловых эффектов при замерзании морской воды и таянии морского льда. Актуальные проблемы геокриологии, Сборник докладов расширенного заседания научного совета по криологии Земли РАН, Москва, 2018, с. 239–246.
11. Marion G., 2002. A molal-based model for strong acid chemistry at low temperatures (< 200 to 298 K), *Geochim. Cosmochim. Acta*, pp. 2499–2516.
12. Nelson K.H., Thompson T.G., 1954. Deposition of salts from sea water by frigid concentration. *Journal of Marine Research*, pp. 166–182.
13. Pitzer K.S., 1987. A thermodynamic model for aqueous solutions of liquid-like density. *Reviews in Mineralogy*, pp. 97–142.

REFERENCES

1. Volkov N.G., Komarov I.A., Mironenko M.V., Fotiev S.M., 2005. Methods for assessing the temperature of the formation of ion-salt composition of cryopegs. *Kriosfera Zemli*, Vol. 9, No. 4. pp. 54–61. (in Russian)
2. Doronin Yu.P., Heysin D.E., 1975. *Sea ice*. Hydrometeoizdat, Leningrad. (in Russian)
3. Zhigarev L.A., 1997. *Ocean Cryolithozone*. Publishing house of the Moscow State University, Moscow. (in Russian)
4. Komarov I.A., Mironenko M.V., 2010. Modeling of water-ion composition of saline frozen rocks and cryopegs with a change in temperature and pressure conditions. In collection of paper, *Actual directions of development of applied mathematics in the energy sector and information and communication technologies*. Publishing House of Bauman MSTU, Moscow, pp. 23–29. (in Russian)
5. Komarov I.A., Mironenko M.V., Kiyashko N.V., 2012. Refinement of the standard basis for computational evaluation of thermophysical properties of saline soils and cryopegs. *Soil Mechanics and Foundation Engineering*, Vol. 49, No. 2, pp. 73–80. (in Russian)
6. Mironenko M.V., Polyakov V.B., 2009. On algorithm for the calculation of the equilibrium composition of water-salt systems on the basis of the Pitzer model. *Geochemistry International*, Vol. 47, No. 10, pp. 1036–1040. (in Russian)
7. Savelyev A.G., 1971. *Physics, chemistry and structure of natural ice and frozen soil*. Publishing house of the Moscow State University, Moscow. (in Russian)
8. Horn R., 1972. *Marine chemistry*. Mir, Moscow. (in Russian)
9. Tsurikov V.L., 1970. *Liquid phase in sea ice*. Nauka, Moscow. (in Russian)
10. Shimanov A.A., Komarov I.A., 2018. Evaluation of thermal effects in the sea water freezing and marine ice thawing. *Actual problems of permafrost, Reports of the extended meeting of the Scientific Council on Earth Cryology of the Russian Academy of Sciences*, No. 2, pp. 239–246. (in Russian)

11. Marion G., 2002. A molal-based model for strong acid chemistry at low temperatures (< 200 to 298 K). *Geochim. Cosmochim. Acta*, pp. 2499–2516.
12. Nelson K.H., Thompson T.G., 1954. Deposition of salts from sea water by frigid concentration. *Journal of Marine Research*, pp. 166–182.
13. Pitzer K.S., 1987. A thermodynamic model for aqueous solutions of liquid-like density. *Reviews in Mineralogy*, pp. 97–142.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ**ШИМАНОВ АРТЕМ АНДРЕЕВИЧ**

Аспирант кафедры гидрогеологии геологического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

КОМАРОВ ИЛЬЯ АРКАДЬЕВИЧ

Профессор кафедры геокриологии геологического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, д.г.-м.н., г. Москва, Россия

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS**ARTEM A. SHIMANOV**

Postgraduate student of the Department of Hydrogeology, Faculty of Geology, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

ILYA A. KOMAROV

Professor of the Department of Geocryology, Faculty of Geology, Lomonosov Moscow State University, DSc (Doctor of Science in Geology and Mineralogy), Moscow, Russia



<https://arctic.ru/images/28/81/288113.jpg>