

ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
В МЕРЗЛЫХ ПОРОДАХ И ВО ЛЬДУ

УДК 551.345.3

DOI: 10.21782/KZ1560-7496-2020-5(16-28)

ПРИМЕНЕНИЕ ВОДНО-ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ НЕЗАМЕРЗШЕЙ ВОДЫ
В МЕРЗЛЫХ ГРУНТАХ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВАЕ.М. Чувилин¹, Н.С. Соколова¹, Б.А. Буханов¹, Ф.А. Шевчик², В.А. Истомин^{1,3},
А.З. Мухаметдинова¹, А.Г. Алексеев⁴, Э.С. Гречищева⁴¹ Сколковский институт науки и технологий,
143026, Москва, Территория инновационного центра “Сколково”, ул. Нобеля, 3, Россия; e.chuvilin@skoltech.ru² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический ф-т,
119991, Москва, Ленинские горы, 1, Россия³ ООО “Газпром ВНИИГАЗ”,

142717, Московская обл., Ленинский р-н, пос. Развилка, Проектируемый пр. № 5537, вл. 15, стр. 1, Россия

⁴ Научно-исследовательский, проектно-изыскательский и конструкторско-технологический институт оснований
и подземных сооружений имени Н.М. Герсевича, 109428, Москва, ул. 2-я Институтская, 6, Россия

Представлены результаты определения содержания незамерзшей воды в мерзлых грунтах различной дисперсности, минерального состава, засоленности и содержания органического вещества (торфа) с использованием водно-потенциометрического метода, основанного на измерении потенциала поровой воды в грунтах. Для исследованных грунтов показана связь изменения содержания незамерзшей воды с величиной их удельной поверхности при различных отрицательных температурах. Рассмотрена возможность применения водно-потенциометрического метода для определения количества незамерзшей воды в засоленных и торфосодержащих грунтах.

Мерзлые породы, незамерзшая вода, грунты, активность поровой воды, водно-потенциометрический метод, удельная поверхность, дисперсность, минеральный состав, засоленность, органическое вещество

APPLICATION OF WATER-POTENTIOMETRIC METHOD
FOR UNFROZEN WATER CONTENT DETERMINATION IN DIFFERENT FROZEN SOILSE.M. Chuvilin¹, N.S. Sokolova¹, B.A. Bukhanov¹, F.A. Shevchik², V.A. Istomin^{1,3},
A.Z. Mukhametdinova¹, A.G. Alekseev⁴, E.S. Grechishcheva⁴¹ Skolkovo Institute of Science and Technology, Skolkovo Innovation Center,
3, Nobel str., Moscow, 143026, Russia; chuviline@msn.com² Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geology, 1, Leninskie Gory, Moscow, 119991, Russia³ JSC Gazprom VNIIGAZ,

15/1, Proektiruemyy passage No. 5537, Razvilka Village, Moscow region, Leninskiy district, 142717, Russia

⁴ Gershevich NIIOSP, 6, 2nd Institutskaya str., Moscow, 109428, Russia

The paper presents results of the unfrozen water content determination by using the water-potentiometric method based on measurements of the pore water potential. Frozen soils with different particle size distribution, chemical and mineral composition, salinity and organic matter content (peat) have been used. The correlation of unfrozen water content in frozen soils with specific surface area at different negative temperatures has been obtained. Applicability of the water-potentiometric method for unfrozen water content determination in saline and peat-containing soils has been examined.

Frozen sediments, unfrozen water, soil, pore water activity, water-potentiometric method, specific surface area, particle size distribution, mineral composition, salinity, organic matter

ВВЕДЕНИЕ

Первые экспериментальные данные о неполном замерзании поровой воды в мерзлых породах были получены еще в начале XX в. [Андреев,

1936]. Представления о том, что не только в искусственно замороженном мерзлом грунте, но и в многолетнемерзлых породах естественного сложения

ния одновременно со льдом может содержаться и некоторое количество незамерзшей воды, нашли отражение в основополагающем труде по мерзлотоведению того времени М.И. Сумгина с соавт. "Общее мерзлотоведение" [1940].

На основе экспериментальных исследований Н.А. Цытовичем в 1945 г. был сформулирован принцип о фазовом равновесии поровой воды в мерзлых породах [Цытович, 1945; Арэ, 2014], заключающийся в том, что при любой, даже очень низкой, отрицательной температуре в грунтах содержится некоторое количество незамерзшей воды, которое определяется прежде всего температурой и давлением и меняется при их изменении. В дальнейшем, в 50–70-х гг., с развитием инструментальных методов определения незамерзшей воды в мерзлых породах исследователями были получены многочисленные экспериментальные данные о влиянии дисперсности, минерального состава твердого компонента, а также степени засоленности на фазовый состав поровой воды [Нерсесова, 1953; Ананян, 1961; Тютюнов, 1961; Нерсесова, Цытович, 1963; Тютюнов, Нерсесова, 1963; Цытович, 1973; Вотьяков, 1975; Ершов и др., 1978]. Показано, что незамерзшая вода в мерзлых дисперсных породах может быть представлена различными категориями поровой воды: капиллярной, пленочной, адсорбционной [Ершов и др., 1979; Ершов, 1986; Комаров, 2003; Чеверев, 2003а,б, 2004]. В ходе исследований установлено, что содержание незамерзшей воды оказывает существенное влияние на физические, тепловые и физико-механические свойства мерзлых пород, а также на развитие разных физико-химических процессов [Гречищев и др., 1980; Ершов и др., 1987; Основы..., 1995, 1996; Фролов, 1998; Ершов и др., 1999; Вялов, 2000; Роман, 2002; Комаров, 2003; Чеверев, 2004; Старостин, 2008; Andersland, Ladanyi, 2003; Sun et al., 2015; Xu et al., 2016; Liao et al., 2017; Zhao et al., 2017].

На сегодняшний день разработан ряд экспериментальных методов по определению незамерзшей воды в мерзлых грунтах, таких как криоскопический, контактный, сублимационный [Ершов и др., 1979; Комаров, 2003; Чеверев, 2004], гигроскопический, десорбционный [Чеверев и др., 2005], ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [Tice et al., 1978, 1982; Ishizaki et al., 1996; Watanabe, Mizoguchi, 2002; Suzuki, 2004; Tang et al., 2018], калориметрический [Williams, 1964; Anderson, Tice, 1972; Kozłowski, 2016], тепломерный [Старостин, Петров, 2013], дилатометрический, электрический, диэлектрический [Patterson, Smith, 1981; Spaans, Baker, 1995; Suzuki, 2004; Yoshikawa, Overduin, 2005; Watanabe, Wake, 2009; Chaia et al., 2018], ультразвуковой [Фролов, 1998].

Каждый метод имеет свою область применения в зависимости от типа грунтов и диапазонов

температуры, характеризуется различной сложностью аппаратной реализации и временными затратами. Важно подчеркнуть, что большинство методов отличается значительной трудоемкостью. Поэтому совершенствование имеющихся методик, а также разработка экспресс-методов определения количества незамерзшей воды в мерзлых грунтах в настоящее время остается актуальной задачей.

Перспективным является подход по определению содержания незамерзшей воды, основанный на измерении энергетического состояния поровой воды. Он базируется на определении потенциала поровой воды (и ее активности), т. е. относительного давления пара над поровой водой исследуемого образца при положительной температуре с последующим термодинамическим пересчетом на содержание незамерзшей воды при отрицательной температуре. Потенциал поровой воды (ϕ) связан с ее активностью (a) следующим соотношением [Campbell et al., 2007]:

$$\phi = \frac{RT\rho}{M} \ln a,$$

где R – универсальная газовая постоянная (8.314 Дж/(моль·К)); T – температура исследуемого образца, К; M – молекулярная масса воды (18.015 г/моль); ρ – плотность воды (1.0 г/см³).

На основе этого подхода был реализован десорбционный метод [Чеверев, 2004; Чеверев и др., 2005], в котором влажность за счет незамерзшей воды при отрицательной температуре определяется путем пересчета значений относительного давления пара над поровой водой, полученных при положительной температуре. На том же принципе основан и водно-потенциометрический метод (ВПМ), теоретические основы которого были разработаны более 10 лет назад и подробно описаны в [Истомин и др., 2008, 2009, 2017; Istomin et al., 2017]. Фактически десорбционный и водно-потенциометрический методы определяют одну и ту же величину (давление пара над поровым раствором в грунтовой системе). Однако технология ее измерения существенно влияет на время определения искомого параметра. Использование в ВПМ современных приборов с автоматическим контролем параметров (потенциала поровой воды или ее активности) значительно сокращает время проведения измерений [Истомин и др., 2017; Istomin et al., 2017]. Водно-потенциометрический метод является быстрым (экспресс-методом), так как в процессе измерения влажность образца не меняется, а равновесие в малом объеме достигается на порядки быстрее, чем при десорбционном методе, в котором для определения содержания незамерзшей воды требуется уменьшение влажности образца во время эксперимента до равновесного значения, что существенно увеличивает время определения искомого параметра.

Использование ВПМ позволило оценить содержание незамерзшей воды для некоторых модельных грунтов в широком диапазоне отрицательных температур (до -15°C) и показать хорошую сходимость результатов при сравнении расчетных значений содержания жидкой фазы в мерзлых грунтах с результатами, полученными контактным методом [Истомин и др., 2017; Istomin et al., 2017].

В настоящей работе рассматривается возможность применения ВПМ для оценки содержания незамерзшей воды в мерзлых грунтах различного химико-минерального состава.

Водно-потенциометрический метод определения содержания незамерзшей воды в мерзлых грунтах

Определение фазового состава поровой воды в мерзлых грунтах водно-потенциометрическим методом включает измерение потенциала поровой воды на каждой ступени понижения влажности образца, расчет активности поровой воды по данным потенциала поровой воды и термодинамический пересчет значений активности поровой воды для каждого значения влажности в эквивалентную температуру, при которой поровая вода будет находиться в равновесии со льдом в свободном объеме [Истомин и др., 2009].

Экспериментальное измерение потенциала поровой воды проводилось на приборах WP4-T или WP4-C [Истомин и др., 2009], разработанных компанией Decagon Devices (США) [Campbell et al., 2007].

Измерительная система данных приборов основана на определении давления паров воды над влажным грунтом по методу “точки росы” [Campbell et al., 2007]. Используемые приборы позволяют получать потенциал поровой воды и значения активности поровой воды в температурном диапазоне от 15 до 43°C . С учетом калибровочных измерений на эталонных растворах погрешность измерения потенциала поровой воды в диапазоне давлений от 0 до -5 МПа оценивается в пределах ± 0.05 МПа, а в диапазоне от -5 до -50 МПа составляет $\pm 1\%$. Погрешность определения активности поровой воды при $0.7 \leq a \leq 0.85$ не превышает 0.0025 , при $0.85 \leq a \leq 0.9$ составляет ~ 0.0015 , при $0.9 \leq a \leq 0.95$ около 0.001 , а при $0.9 \leq a \leq 1.0$ погрешность не более 0.0005 .

Для экспериментального определения потенциала поровой воды готовятся образцы грунта, размеры которых обусловлены рабочим объемом измерительной чашки приборов. Они представляют собой грунтовую таблетку диаметром 3.8 см и высотой около 0.5 см с заданной влажностью. В ходе измерений для автоматизации процесса получения, накопления и обработки данных приборы подключаются к компьютеру через стандарт-

ную программу Hyper Terminal. Процесс измерения начинается на грунтовом образце с природной влажностью или влажностью, близкой к полной влагоемкости, затем влажный образец ступенчато подсушивается (на $1-2\%$) с последующим измерением потенциала поровой воды. Проводится не менее $6-7$ измерений в образце при различных значениях влажности. Контроль влажности образца при подсушивании осуществляется путем его взвешивания на электронных весах с точностью ± 0.003 г, причем контроль влажности производится до и после серии измерений потенциала поровой воды. Время, необходимое для одного измерения в приборе WP 4 (это время установления равновесия в измерительной камере между водой в образце и воздухом, содержащим пары воды), составляет обычно $20-30$ мин, но в маловлажных глинистых грунтах оно может возрасти до 1 ч.

Пересчет значений активности поровой воды в диапазоне $0.75 \leq a \leq 1.0$ для каждого значения влажности в эквивалентную температуру ($t_{eq},^{\circ}\text{C}$) проводился по формуле [Истомин и др., 2017; Istomin et al., 2017]

$$t_{eq} = 103.25 \ln a + 5.57(1-a)^2. \quad (1)$$

Формула (1) выражает связь между влажностью образца (через активность поровой воды) и равновесной температурой, при которой поровая вода в образце заданной влажности ($W, \%$) находится в термодинамическом равновесии со льдом в свободном объеме. Фактически по формуле (1) рассчитывается температурная зависимость содержания незамерзшей воды, поскольку это соотношение устанавливает связь между активностью поровой воды (количеством незамерзшей воды W_w) и отрицательной температурой образца [Истомин и др., 2017; Способ..., 2018]. Суммарная весовая влажность образца ($W, \%$) равна влажности за счет незамерзшей воды при отрицательной температуре, которая находится пересчетом из экспериментально определенных значений активности поровой воды грунта.

В качестве примера на рис. 1 представлены некоторые экспериментальные значения активности поровой воды для образца полиминеральной глины при разных значениях W , а также полученная расчетом по формуле (1) зависимость содержания W_w от величины отрицательной температуры.

Подобным образом были получены зависимости активности поровой воды от влажности для грунтов различного химико-минерального состава и дисперсности. В результате пересчета получены равновесные значения температуры, при которых поровая вода в образце заданной влажности находится в термодинамическом равновесии с объемной фазой льда. Итак, продемонстрирована методика определения содержания незамерзшей воды водно-потенциометрическим методом.

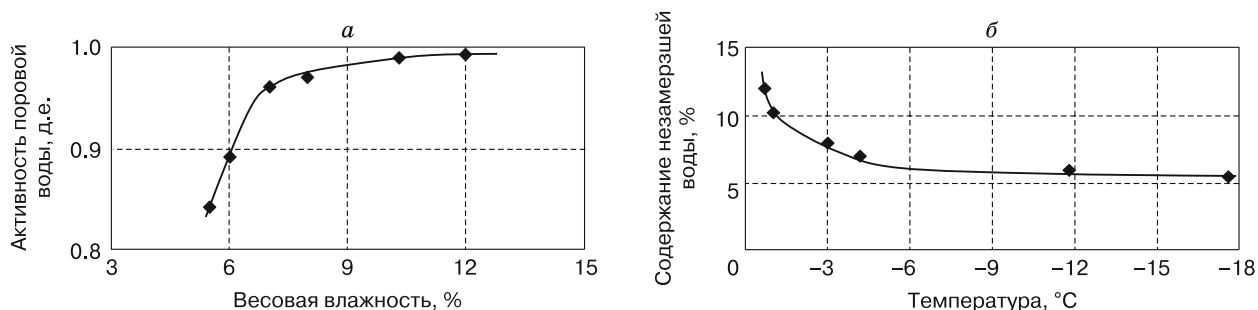


Рис. 1. Зависимости активности поровой воды от влажности (а) и содержания незамерзшей воды от температуры (б) в полиминеральной глине.

Характеристика объектов исследования

Объектами исследования при определении фазового состава воды водно-потенциометрическим методом являлись грунты различной дисперсности и химико-минерального состава (табл. 1, 2).

Минеральный состав грунтов определялся методом рентгеновской дифрактометрии, а гранулометрический состав – ареометрическим методом, согласно [ГОСТ 12536-2014, 2015]. Определение содержания водорастворимых солей проводилось методом водных вытяжек [Практикум..., 1993]. Содержание органического вещества определялось методом прокаливания до постоянной массы, согласно [ГОСТ 23740-2016, 2017]. Удельная поверхность исследуемых грунтов определялась с помощью прибора СОРБИ-MS по четырехточечному методу адсорбции азота (по методу БЭТ, основанному на теории полимолекулярной адсорбции, разработанной в 1938 г. американскими учеными Брунауэром, Эмметом и Теллером).

В экспериментах использовались грунты как с природным засолением, так и с искусственным. При моделировании засоления грунтов использовались водные растворы хлоридов натрия и кальция с концентрацией 0.2, 0.5 и 1 моль/л. Растворы получали путем растворения чистых кристаллов солей NaCl и CaCl₂ в дистиллированной воде. Образцы грунтов с искусственным засолением приготавливали путем добавления к навеске воздушно-сухого грунта уже готового водно-солевого раствора (NaCl и CaCl₂) известной концентрации с помощью микродозатора и тщательного перемешивания в стеклянной чашке.

Сравнение водно-потенциометрического метода с другими методами определения содержания незамерзшей воды

Для применяемого в данной работе водно-потенциометрического метода определения количества незамерзшей воды в мерзлых грунтах ранее проводилась его верификация для каолинитовой и полиминеральной глин путем сопоставления

расчетных данных с результатами контактного метода [Способ..., 1979], которая показала их согласованность [Истомин и др., 2017].

Дополнительная верификация ВПМ была проведена с использованием широкого ряда природных грунтов как контактным методом, так и методом ЯМР. Исследование выполнено на суглинистых грунтах различного минерального и гранулометрического состава. Результаты представлены на рис. 2.

Для суглинка-2 (см. рис. 2, а) проведено сравнение результатов определения влажности за счет незамерзшей воды, полученных водно-потенциометрическим, контактным и ЯМР методами. Для суглинка-1 и суглинка-4 (см. рис. 2, б, в) сопоставлялись данные ВПМ и данные, полученные с помощью ЯМР-релаксометра Geospec 2-53 (Oxford Instruments Inc). Принцип работы ЯМР-релаксометра основан на взаимодействии атомных ядер водорода и внешних магнитных полей. Для этого мерзлый образец помещается в постоянное магнитное поле и подвергается действию последовательности радиочастотных импульсов, чередующихся измерением сигнала ЯМР. В итоге общий объем содержания незамерзшей воды (см³) в мерзлом грунтовом образце рассчитывается путем математической обработки времен поперечной релаксации (T_2 , мс). Особенностью данной модели ЯМР-релаксометра, работающей на частоте 2 МГц с магнитным полем 0.05 Тл, является наличие дополнительного набора градиентных катушек, расположенных вдоль каждой стороны магнита, что позволяло не только определить общий объем жидкой фазы (незамерзшей воды) в образце, но и получить одномерный профиль распределения жидкой фазы вдоль оси мерзлого образца и увеличить скорость сканирования мерзлого образца до 60 с.

Таким образом, проведенное сравнение результатов, полученных водно-потенциометрическим методом, с результатами, полученными другими известными методами определения неза-

Таблица 1. Характеристика исследуемых грунтов

Грунт	Место отбора	Минеральный состав*, %		D_{sal} , %
1	2	3	4	5
Монтмориллонитовая глина	Ст. Джембел (Туркменистан)	Монтмориллонит Андезин Биотит	93 3 3	1.99
Каолинитовая глина	Г. Новокаолиновый (Челябинская обл.)	Каолинит Кварц Мусковит	92 6 2	0.04
Полиминеральная глина	С. Кудиново (Московская обл.)	Кварц Микроклин Иллит Каолинит РАВ	45 9 9 5 28	0.10
Суглинок-1	Южно-Тамбейское ГКМ (п-ов Ямал), глубина 59–71 м	Кварц Альбит Хлорит Мусковит Каолинит Ортоклаз	46 25 10 7 5 7	0.34
Суглинок-2	Восточно-Мессояхское НГКМ (п-ов Гыданский)	Кварц Монтмориллонит Альбит-олигоклаз Ортоклаз Мусковит Каолинит Амфибол	38 20 15 11 6 4 2	0.06
Суглинок-3	Восточно-Мессояхское НГКМ (п-ов Гыданский)	Кварц Монтмориллонит Альбит-олигоклаз Ортоклаз Каолинит Мусковит Амфибол Хлорит	41 15 13 11 5 4 3 2	0.06
Суглинок-4	Еркутинский кратер взрыва (п-ов Ямал)	Кварц Альбит Микроклин Иллит Хлорит Амфиболы Каолинит	45 22 10 9 5 3 3	0.05
Суглинок-5	Восточно-Мессояхское НГКМ (п-ов Гыданский)	Кварц Альбит-олигоклаз Монтмориллонит Ортоклаз Мусковит Каолинит	52 18 10 9 3 2	0.04
Супесь-1	Восточно-Мессояхское НГКМ (п-ов Гыданский)	Кварц Монтмориллонит Альбит-олигоклаз Ортоклаз Мусковит Каолинит	30 25 15 12 4 2	0.04

Окончание табл. 1

1	2	3	4	5
Супесь-2	Г. Воркута	Микроклин + альбит Кварц Иллит Монтмориллонит РАВ	45 38 9 3 <5	0.09
Супесь-3	Пос. Тикси, шельф моря Лаптевых, скв. 2D-13, глубина 12–19 м	Кварц Альбит Микроклин Хлорит Иллит Смектит	37 24 17 7 6 5	0.64
Супесь-4	Восточно-Мессояхское НГКМ (п-ов Гыданский)	Кварц Альбит-олигоклаз Ортоклаз	41 17 16	0.02
Песок	Г. Люберцы	Кварц	>90	0.01

Примечание. РАВ – рентгеноаморфное вещество. D_{sal} – степень засоленности.

*Элементы содержатся в количестве более 1 %.

мерзшей воды в мерзлых грунтах (методом ЯМР и контактным методом для суглинка-2), как в области высоких, так и низких отрицательных температур (до -15°C), показывают хорошую со-

гласованность данных. Для ВПМ наибольшее отклонение не превышает 0.5°C по температуре и 0.5 % по влажности, что в целом сопоставимо с точностью контактного и ЯМР методов.

Таблица 2. Гранулометрический состав исследуемых грунтов

Грунт	Наименование грунта*	Распределение частиц по фракциям, %			Содержание органического вещества, %	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$
		1–0.05 мм	0.05–0.001 мм	<0.001 мм		
Монтморилло-нитовая глина	Глина тяжелая	0.3	46.2	53.5	<1	~70**
Каолинистая глина	Глина легкая пылеватая	4.5	70.9	24.6	<1	11.7
Полиминеральная глина	То же	31.0	49.0	20.0	<1	26.6
Суглинок-1	Суглинок тяжелый пылеватый	21.1	63.9	15.0	2.4	14.1
Суглинок-2	Суглинок легкий пылеватый	24.5	56.2	19.3	3.1	23.1
Суглинок-3	То же	27.4	62.3	10.3	6.2	9.5
Суглинок-4	»	16.2	78.8	5.0	0.4	18.0
Суглинок-5	Супесь песчаная	50.5	36.3	13.2	2.7	12.9
Супесь-1	Супесь пылеватая	43.4	47.4	9.2	5.3	8.1
Супесь-2	То же	41.8	53.7	4.5	4.1	5.0
Супесь-3	»	34.0	60.0	6.0	2.2	8.8
Супесь-4	Песок пылеватый неоднородный	74.2	18.1	7.7	1.0	5.1
Песок	Песок средне- и мелкозернистый однородный	94.8	3.1	2.1	<1	0.2

* Наименование грунта по ГОСТ 25100-2011 [2013].

** Внешняя поверхность монтмориллонитовых частиц без учета поверхности межслоевого пространства.

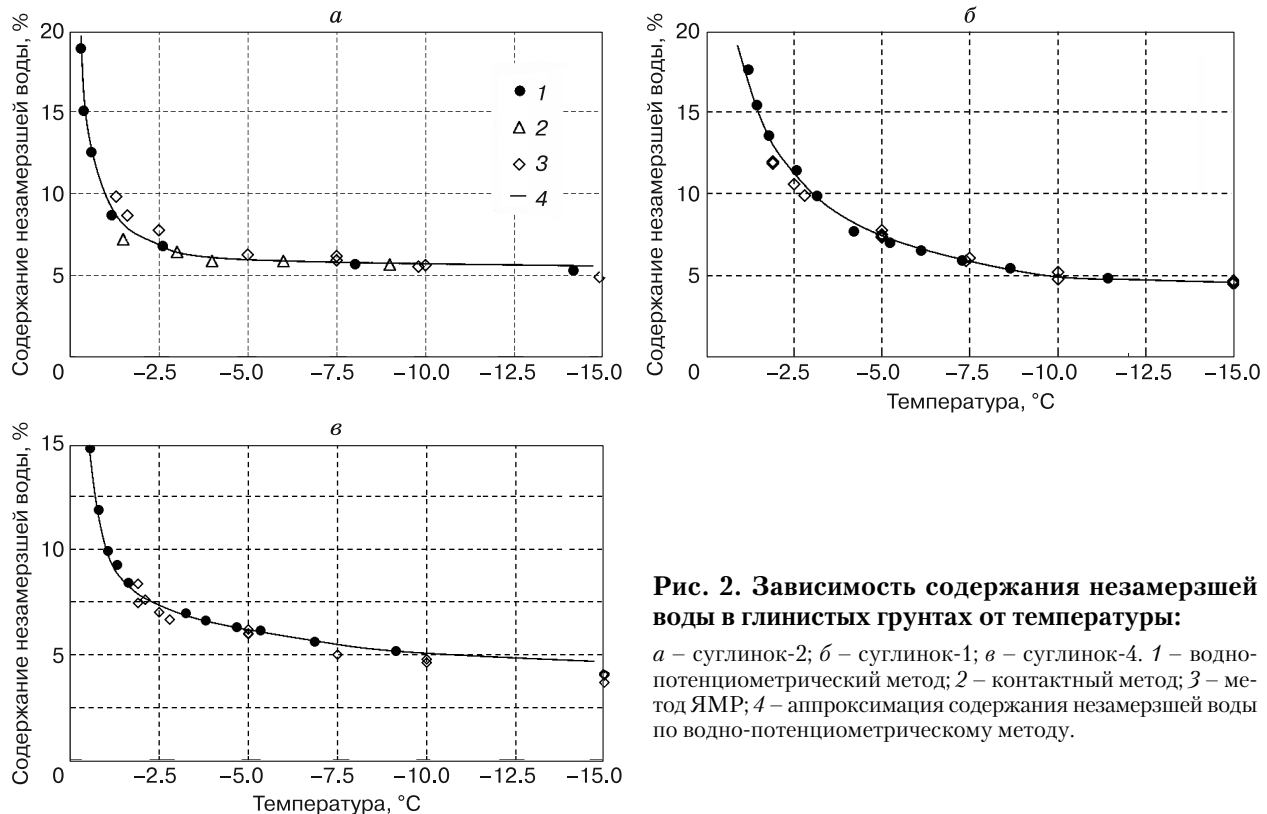


Рис. 2. Зависимость содержания незамерзшей воды в глинистых грунтах от температуры:

а – суглинок-2; б – суглинок-1; в – суглинок. 1 – водно-потенциометрический метод; 2 – контактный метод; 3 – метод ЯМР; 4 – аппроксимация содержания незамерзшей воды по водно-потенциометрическому методу.

Результаты определения содержания незамерзшей воды в мерзлых грунтах различного состава водно-потенциометрическим методом

На основе полученных экспериментальных данных потенциала поровой воды и их термодинамического пересчета в содержание незамерзшей воды в мерзлых грунтах оценено влияние дисперсности, минерального состава, степени засоленности и содержания органического вещества на фазовый состав воды в мерзлых грунтах.

Влияние дисперсности исследовалось на природных грунтах (рис. 3, а) и искусственно приготовленных смесях, состоящих из песчаной матрицы с добавлением глинистой составляющей разного состава и количества (см. рис. 3, б, в).

Результаты определения содержания незамерзшей воды в природных грунтах различной дисперсности показывают, что с повышением дисперсности происходит закономерное увеличение ее содержания. В песчаных образцах почти вся вода вымерзает уже при -1.4°C . В супесчано-суглинистых грунтах при увеличении содержания глинистых частиц количество незамерзшей воды растет. Так, при фиксированной температуре (-10°C) оно изменяется от 1.6 % для супеси-2 до 6 % в суглинке-2, а для полиминеральной глины при той же температуре достигает 11.5 %. Следует отметить, что изменение дисперсности смещает

область основных фазовых переходов в диапазон более низких отрицательных температур. В песках данная область располагается от температуры начала замерзания до -1°C , при переходе к супесям она смещается до -3°C , а в суглинистых грунтах – до $-7...-8^{\circ}\text{C}$ (см. рис. 3, а).

Влияние дисперсности, а также минерального состава грунтов на содержание незамерзшей воды можно проследить на искусственно приготовленных смесях, состоящих из песчаной матрицы с добавлением различной по составу и количеству глинистой составляющей (см. рис. 3, б, в). Добавление к песчаной матрице глинистых частиц каолинитового или монтмориллонитового состава существенно повышает содержание незамерзшей воды, при этом монтмориллонитовые частицы оказывают большее влияние на ее содержание, особенно в области низких температур. С увеличением доли глинистых частиц различия в содержании незамерзшей воды песчано-глинистых смесей с различным минеральным составом глинистой составляющей увеличиваются.

Существенное влияние дисперсности и минерального состава на содержание незамерзшей воды в песчано-глинистых смесях объясняется различием величины удельной поверхности данных грунтов. В образцах, содержащих каолининовые частицы, удельная поверхность значительно меньше, чем в образцах, содержащих монтмориллонитовые частицы. Для использованной в экспери-

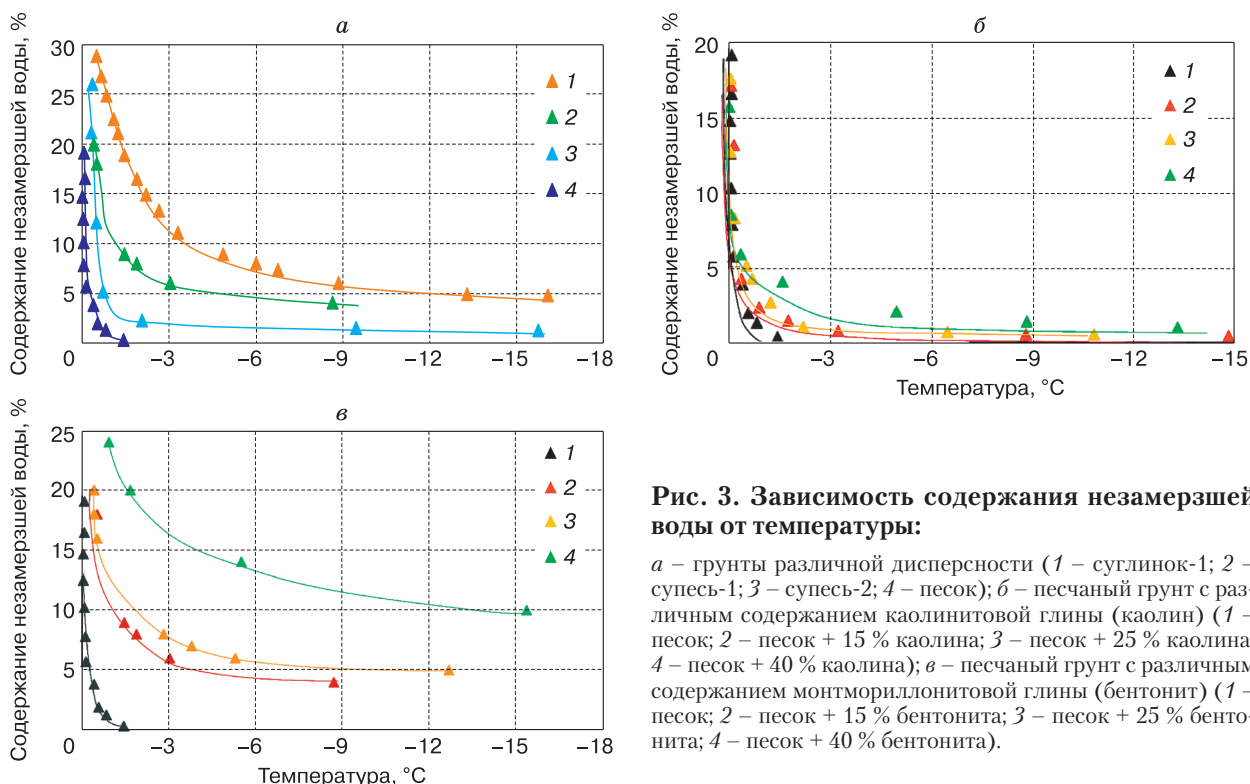


Рис. 3. Зависимость содержания незамерзшей воды от температуры:

а – грунты различной дисперсности (1 – суглинок-1; 2 – супесь-1; 3 – супесь-2; 4 – песок); б – песчаный грунт с различным содержанием каолинистой глины (каолин) (1 – песок; 2 – песок + 15 % каолина; 3 – песок + 25 % каолина; 4 – песок + 40 % каолина); в – песчаный грунт с различным содержанием монтмориллонитовой глины (бентонит) (1 – песок; 2 – песок + 15 % бентонита; 3 – песок + 25 % бентонита; 4 – песок + 40 % бентонита).

менте каолинистой глины удельная поверхность составляет $11.7 \text{ м}^2/\text{г}$, тогда как у монтмориллонитовой глины только внешняя удельная поверхность приблизительно равна $70 \text{ м}^2/\text{г}$ (см. табл. 2).

Изменение содержания незамерзшей воды с увеличением удельной поверхности разных грунтов при различных отрицательных температурах представлено на рис. 4.

Как следует из рис. 4, корреляционная зависимость содержания незамерзшей воды от величины удельной поверхности исследованных грунтов связана с температурой. При низкой отрицательной температуре (-10°C) с увеличением удельной поверхности от 5.1 до $26.6 \text{ м}^2/\text{г}$ содержание незамерзшей воды закономерно возрастает с 1.5 до 6% , величина достоверности аппроксимации R^2 составляет 0.9603 . При этом почти все экспериментальные точки лежат на линии и их отклонение минимально. При более высокой температуре (-5°C) отклонение точек от линии заметно больше, чем при -10°C , величина R^2 падает до 0.8876 . При температуре -2°C устойчивой корреляции между содержанием незамерзшей воды и удельной поверхностью грунтов не наблюдается, что связано с влиянием других факторов (в частности, структуры порового пространства).

Из приведенных данных видно, что удельная поверхность является ведущим фактором, влияющим на содержание незамерзшей воды при температурах ниже $-4...-5^\circ\text{C}$, а при высоких отрица-

тельных температурах, как было показано в [Ершов и др., 1978, 1979; Чевеверев, 2004], значительную роль играет структура порового пространства, определяющая количество капиллярной воды.

Засоленность, как известно, оказывает существенное влияние на фазовый состав поровой воды в мерзлых грунтах и является одним из основных факторов, определяющих содержание незамерзшей воды. Это влияние, как правило, связано с концентрацией порового раствора и химическим составом растворенных солей.

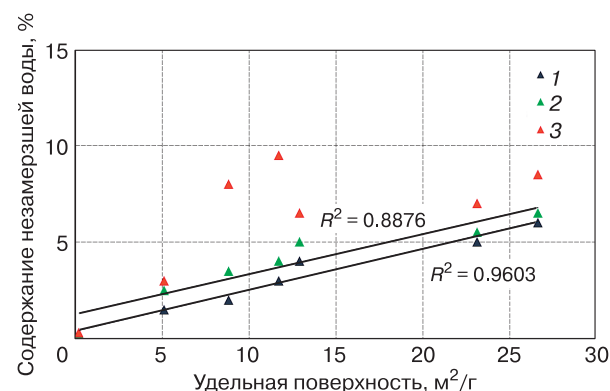


Рис. 4. Зависимость содержания незамерзшей воды в незасоленных грунтах различной дисперсности от удельной поверхности при фиксированных отрицательных температурах: -10°C (1), -5°C (2), -2°C (3).

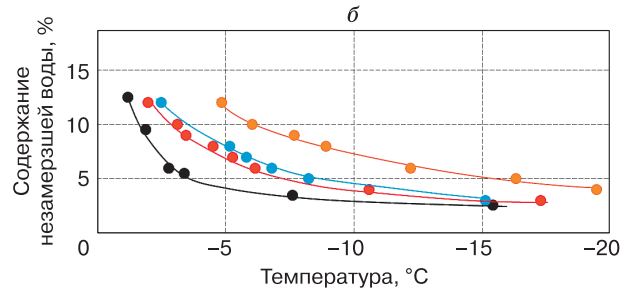
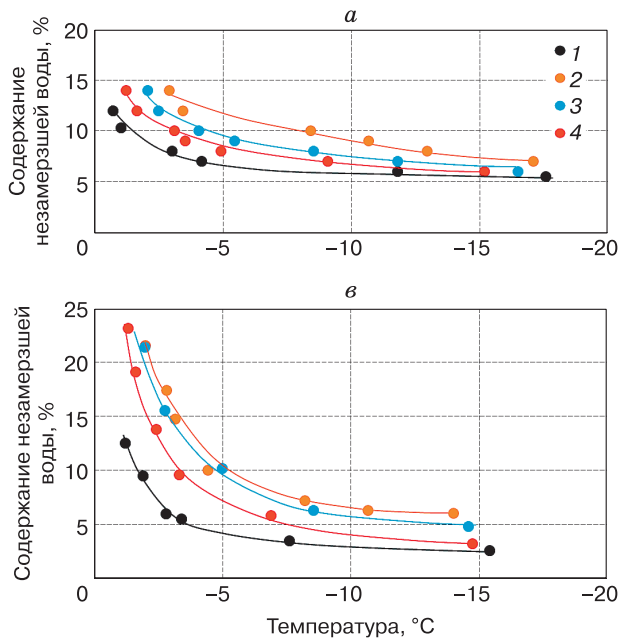


Рис. 5. Зависимость содержания незамерзшей воды от температуры в грунтах с различной степенью засоленности (D_{sal}):

a – полиминеральная глина, засоленная NaCl; *б* – каолини-
товая глина, засоленная NaCl; *в* – каолини-
товая глина, засоленная CaCl_2 ; 1 – $D_{\text{sal}} = 0$; 2 – $D_{\text{sal}} = 0.8\%$; 3 – $D_{\text{sal}} = 0.4\%$;
4 – $D_{\text{sal}} = 0.17\%$.

Зависимость количества незамерзшей воды от температуры в засоленных образцах полиминеральной глины представлена на рис. 5, *a*, в засоленных образцах каолининовой глины – на рис. 5, *б*, *в*. При этом изменение количества незамерзшей воды в образцах рассматривалось при температурах выше точки эвтектики.

Анализ графических зависимостей показывает, что засоление грунтов закономерно понижает температуру начала заморозания и увеличивает содержание незамерзшей воды.

Так, полиминеральная глина, засоленная NaCl ($D_{\text{sal}} = 0.17\%$), при температуре -5°C содержит 8 % незамерзшей воды, тогда как незасоленная полиминеральная глина только 6 % (см. рис. 5, *a*). При увеличении степени засоленности

до $D_{\text{sal}} = 0.4\%$ содержание незамерзшей воды возрастает до 9.5 %, а дальнейшее увеличение D_{sal} до 0.8 % приводит к появлению 12 % незамерзшей воды при данной температуре. На рис. 5 видно, что увеличение степени засоленности смещает область активных фазовых переходов в диапазон более низких отрицательных температур. В незасоленной полиминеральной глине эта область располагается в интервале температур от 0 до -3°C , а в засоленной глине она постепенно смещается в область более низких отрицательных температур с увеличением степени засоленности. Такие же тенденции прослеживаются при засолении раствором NaCl каолининовой глины (см. рис. 5, *б*).

Влияние состава солей на изменение содержания незамерзшей воды в зависимости от температуры можно проследить при сравнении образцов каолининовой глины, засоленной растворами NaCl и CaCl_2 (см. рис. 5, *б*, *в*). Анализ зависимостей показывает, что при хлоридном засолении переход от катиона Na^+ к катиону Ca^{2+} не вызывает существенного изменения содержания незамерзшей воды в образце. Так, если при температуре -5°C в незасоленном образце каолининовой глины содержится 4 % незамерзшей воды, то его засоление CaCl_2 ($D_{\text{sal}} = 0.17\%$) увеличивает ее содержание до 7.5 %, а степень засоленности D_{sal} возрастает с 0.8 до 10 %, что достаточно близко к значениям, полученным при засолении образцов каолининовой глины NaCl (см. рис. 5, *б*, *в*). При понижении отрицательной температуры это различие становится еще меньше, что следует из близких значений активности водных растворов этих солей при данных концентрациях. Полученные данные по уменьшению различий содержания

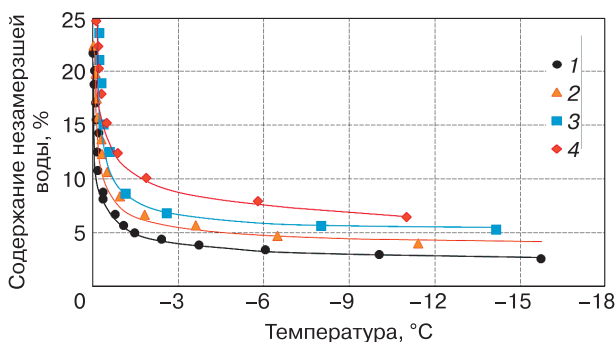


Рис. 6. Зависимость содержания незамерзшей воды от температуры в глинистых грунтах с различным содержанием органического вещества (I_r):

1 – 0.4 % (суглинок-4); 2 – 2.7 % (суглинок-5); 3 – 3.1 % (суглинок-2); 4 – 6.2 % (суглинок-3).

незамерзшей воды при понижении температуры согласуются с данными других исследователей [Ершов и др., 1979, 1999; Чеверев, 2004].

На величину влажности за счет незамерзшей воды в мерзлых грунтах оказывает влияние содержание органического вещества (торфа). Это связано с высокой гидрофильностью торфяного компонента и его способностью удерживать воду. Влияние содержания органического вещества на количество незамерзшей воды в мерзлых грунтах можно проследить на природных образцах суглинков с содержанием органического вещества от 0.4 до 6.2 % (рис. 6).

Результаты исследования показывают, что увеличение относительного содержания органического вещества (I_r , %) в суглинке приводит к увеличению содержания незамерзшей воды. Так, при температуре -5°C в образце незаторфованного суглинка ($I_r = 0.4\%$) содержится 3.5 % незамерзшей воды (см. рис. 6), с увеличением I_r до 2.7 % количество незамерзшей воды в образце увеличивается до 5 %, при $I_r = 3.1\%$ оно равно 6 % при той же температуре, а в образце с $I_r = 6.2\%$ при -5°C количество незамерзшей воды составляет 8 %.

Из анализа результатов определения незамерзшей воды в суглинистых грунтах с различным содержанием органического вещества следует, что при его увеличении в температурном диапазоне $-1...-10^\circ\text{C}$ наблюдается линейное увеличение содержания жидкой фазы. Это подтверждает аддитивный характер влияния содержания органического вещества на содержание незамерзшей воды в исследуемых грунтах [Ершов и др., 1987; Чеверев, 2004].

ВЫВОДЫ

В работе определение содержания незамерзшей воды в мерзлых грунтах выполнено водно-потенциометрическим методом, который основан на измерении значений потенциала поровой воды, расчете активности поровой воды и термодинамическом пересчете значений активности на температуру, соответствующую фазовому равновесию поровой воды со льдом. Используемый метод отличается высокой производительностью.

Сравнение ВПМ с другими методами определения фазового состава воды в мерзлых грунтах показывает хорошую согласованность с известными методами определения количества незамерзшей воды в мерзлых грунтах (контактным методом и методом ЯМР), как в области высоких (около -1°C), так и низких отрицательных температур (до -15°C).

На основе экспериментальных данных, полученных при помощи ВПМ, оценивалось влияние дисперсности и минерального состава на содержа-

ние незамерзшей воды в мерзлых грунтах, а также влияние удельной поверхности грунтов на содержание незамерзшей воды в них. Показано, что содержание незамерзшей воды в исследуемых грунтах при температурах ниже $-4...-5^\circ\text{C}$ хорошо коррелирует с их удельной поверхностью, что подтверждает выводы других исследователей о важной роли величины удельной поверхности в формировании содержания незамерзшей воды в мерзлых грунтах.

В результате проведенных исследований показана применимость водно-потенциометрического метода для засоленных и торфосодержащих грунтов, определение фазового состава воды в которых вызывает существенные методические сложности при использовании других методов определения содержания незамерзшей воды в этих грунтах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФН (грант № 18-77-10063) и РФФИ (проект № 17-05-00995).

Литература

- Ананян А.А. О взаимосвязи между содержанием незамерзшей воды в тонкодисперсных мерзлых горных породах и водными свойствами этих пород // Мерзлотные исслед., 1961, вып. 1, с. 184–189.
- Андрианов П.И. Температура заморзания грунтов. М., Изд-во АН СССР, 1936, 16 с.
- Арз Ф.Э. Теплофизические аспекты принципа Цытовича о равновесном состоянии воды и льда в мерзлых грунтах // Криосфера Земли, 2014, т. XVIII, № 1, с. 47–56.
- Вотьяков И.Н. Физико-механические свойства мерзлых грунтов Якутии. Новосибирск, Наука, 1975, 176 с.
- Вялов С.С. Реология мерзлых грунтов. М., Стройиздат, 2000, 463 с.
- ГОСТ 25100-2011. Грунты. Классификация. М., Стандартинформ, 2013, 38 с.
- ГОСТ 12536-2014. Грунты. Методы лабораторного определения гранулометрического (зернового) и микроагрегатного состава. М., Стандартинформ, 2015, 19 с.
- ГОСТ 23740-2016. Грунты. Методы определения содержания органических веществ. М., Стандартинформ, 2017, 10 с.
- Гречищев С.Е. Криогенные физико-геологические процессы и их прогноз / С.Е. Гречищев, Л.В. Чистотин, Ю.Л. Шур. М., Недра, 1980, 384 с.
- Ершов Э.Д. Фазовый состав влаги в мерзлых породах / Э.Д. Ершов, Ю.П. Акимов, В.Г. Чеверев, Э.З. Кучуков. М., Изд-во Моск. ун-та, 1979, 189 с.
- Ершов Э.Д. Физико-химия и механика мерзлых пород. М., Изд-во Моск. ун-та, 1986, 336 с.
- Ершов Э.Д. Петрография мерзлых пород / Э.Д. Ершов, И.Д. Данилов, В.Г. Чеверев. М., Изд-во Моск. ун-та, 1987, 311 с.
- Ершов Э.Д., Акимов Ю.П., Чеверев В.Г. Содержание незамерзшей воды в зависимости от структуры порового пространства и засоленности грунтов // Мерзлотные исслед., 1978, вып. 17, с. 207–215.
- Ершов Э.Д., Мотенко Р.Г., Комаров И.А. Экспериментальное исследование теплофизических свойств и фазового со-

става влаги засоленных мерзлых грунтов // Геоэкология, 1999, № 3, с. 232–242.

Истомин В.А., Чувиллин Е.М., Буханов Б.А. Ускоренный метод оценки содержания незамерзшей воды в мерзлых грунтах // Криосфера Земли, 2017, т. XXI, № 6, с. 134–139.

Истомин В.А., Чувиллин Е.М., Махонина Н.А., Буханов Б.А. Метод расчета кривой незамерзшей воды по потенциалу влаги // Материалы Междунар. конф. “Криогенные ресурсы полярных и горных регионов. Состояние и перспективы инженерного мерзлотоведения”. Тюмень, Экспресс, 2008, с. 398–401.

Истомин В.А., Чувиллин Е.М., Махонина Н.А., Буханов Б.А. Определение температурной зависимости содержания незамерзшей воды в грунтах по потенциалу влаги // Криосфера Земли, 2009, т. XIII, № 2, с. 35–43.

Комаров И.А. Термодинамика и тепломассообмен в дисперсных мерзлых породах. М., Науч. мир, 2003, 608 с.

Нерсесова З.А. Фазовый состав воды в грунтах при замерзании и оттаивании // Материалы по лабораторным исследованиям мерзлых грунтов. М., Изд-во АН СССР, 1953, сб. 1, с. 37–51.

Нерсесова З.А., Цытович Н.А. Незамерзшая вода в мерзлых грунтах // Междунар. конф. по мерзлотоведению. Секц. 4. Фазовые равновесия и превращения: Доклады. М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 62–70.

Основы геокриологии. Ч. 1. Физико-химические основы геокриологии / Под ред. Э.Д. Ершова. М., Изд-во Моск. ун-та, 1995, 368 с.

Основы геокриологии. Ч. 2. Литогенетическая геокриология / Под ред. Э.Д. Ершова. М., Изд-во Моск. ун-та, 1996, 399 с.

Практикум по грунтоведению / Под ред. В.Т. Трофимова, В.А. Королева. М., Изд-во Моск. ун-та, 1993, 390 с.

Роман Л.Т. Механика мерзлых грунтов. М., Наука/Интерпериодика, 2002, 426 с.

Способ определения содержания незамерзшей воды и льда в горных породах: А.с. 661315 СССР / Э.Д. Ершов, Ю.П. Акимов, Э.З. Кучуков. Оpubл. 1979. Бюл. № 17.

Способ определения содержания незамерзшей воды в грунтах: Пат. 2654832 Российская Федерация / В.А. Истомин, Е.М. Чувиллин, Б.А. Буханов. Оpubл. 2018. Бюл. № 15.

Старостин Е.Г. Определение количества незамерзшей воды по кинетике кристаллизации // Криосфера Земли, 2008, т. XII, № 2, с. 60–64.

Старостин Е.Г., Петров Е.Е. Исследование содержания незамерзшей воды в грунтах методом кинетики кристаллизации // Наука и образование, 2013, № 1, с. 19–23.

Сумгин М.И. Общее мерзлотоведение / М.И. Сумгин, С.П. Качурин, Н.И. Толстихин, В.Ф. Тумель. М., Изд-во АН СССР, 1940, 340 с.

Тютюнов И.А. Введение в теорию формирования мерзлых пород. М., Изд-во АН СССР, 1961, 108 с.

Тютюнов И.А. Природа миграции воды в грунтах при промерзании и основы физико-химических приемов борьбы с пучением / И.А. Тютюнов, З.А. Нерсесова. М., Изд-во АН СССР, 1963, 158 с.

Фролов А.Д. Электрические и упругие свойства мерзлых пород и льдов. Пушино, ОНТИ ПНЦ РАН, 1998, 515 с.

Цытович Н.А. К теории равновесного состояния воды в мерзлых грунтах // Изв. АН СССР. Сер. геогр. и геофиз., 1945, т. 9, № 5–6, с. 493–502.

Цытович Н.А. Механика мерзлых грунтов. М., Высш. шк., 1973, 446 с.

Чеве́рев В.Г. Свойства связанной воды в криогенных грунтах (аналитический обзор) // Криосфера Земли, 2003а, т. VII, № 2, с. 30–41.

Чеве́рев В.Г. Классификация форм связи воды в мерзлых тонкодисперсных грунтах // Криосфера Земли, 2003б, т. VII, № 3, с. 31–40.

Чеве́рев В.Г. Природа криогенных свойств грунтов. М., Науч. мир, 2004, 234 с.

Чеве́рев В.Г., Видяпин И.Ю., Мотенко Р.Г., Кондаков М.В. Определение содержания незамерзшей воды в грунтах по изотермам сорбции–десорбции // Криосфера Земли, 2005, т. IX, № 4, с. 29–33.

Andersland O.B., Ladanyi B. Frozen Ground Engineering. N.Y., John Wiley, 2003, 363 p.

Anderson D.M., Tice A.R. Predicting unfrozen water contents in frozen soils from surface area measurements // Highw. Res. Rec., 1972, vol. 393, p. 12–18.

Campbell G.S., Smith D.M., Teare B.L. Application of a Dew Point Method to obtain the soil water characteristic // Springer Proc. Physics, 2007, No. 112, p. 71–77.

Chaia M., Zhanga J., Zhanga H. et al. A method for calculating unfrozen water content of silty clay with consideration of freezing point // Appl. Clay Sci., 2018, vol. 161, p. 4–48.

Ishizaki T., Maruyama M., Furukawa Y., Dash J.G. Premelting of ice in porous silica glass // J. Cryst. Growth, 1996, No. 162, p. 455–460.

Istomin V., Chuvilin E., Bukhanov B., Uchida T. Pore water content in equilibrium with ice or gas hydrate in sediments // Cold Regions Sci. and Technol., 2017, No. 137, p. 60–67.

Kozlowski T. A simple method of obtaining the soil freezing point depression, the unfrozen water content and the pore size distribution curves from the DSC peak maximum temperature // Cold Regions Sci. and Technol., 2016, No. 122, p. 18–25, DOI: 10.1016/j.coldregions.2015.10.009.

Liao M., Lai Y., Liu E., Wan X. A fractional order creep constitutive model of warm frozen silt // Acta Geotech., 2017, vol. 12 (2), p. 377–389.

Patterson D.E., Smith M.W. The measurement of unfrozen water content by time domain reflectometry: results from laboratory tests // Can. Geotech. J., 1981, vol. 18, p. 131–144.

Spaans E.J.A., Baker J.M. Examining the use of TDR for measuring liquid water content in frozen soils // Water Resour. Res., 1995, vol. 31, p. 2917–2925.

Sun Q.J., Li D.W., Wang S.Y. Research on uniaxial compressive strength of frozen sand containing salt with different water contents // Coal Technol., 2015, vol. 34 (5), p. 86–88.

Suzuki S. Dependence of unfrozen water content in unsaturated frozen clay soil on initial soil moisture content // Soil Sci. and Plant Nutrition, 2004, vol. 50 (4), p. 603–606.

Tang L., Wang K., Jin L. et al. A resistivity model for testing unfrozen water content of frozen soil // Cold Regions Sci. and Technol., 2018, No. 153, p. 55–63.

Tice A.R., Anderson M.D.M., Sterrett K.F. Unfrozen water contents of submarine permafrost by nuclear magnetic resonance // Selected Papers of the 2nd Intern. Symp. on Ground Freezing. Amsterdam, Elsevier, 1982, p. 135–146.

Tice A.R., Burrous C.M., Anderson D.M. Determination of unfrozen water in frozen soil by pulsed nuclear magnetic resonance // Proc. 3rd Intern. Conf. on Permafrost. Edmonton, Alta., Natl. Res. Council. Canada, 1978, vol. 1, p. 149–155.

Watanabe K., Mizoguchi M. The amount of unfrozen water in frozen porous media saturated with solution // Cold Regions

Sci. and Technol., 2002, No. 2, p. 103–110, DOI.org/10.1016/S0165-232X(01)00063-5.

Watanabe K., Wake T. Measurement of unfrozen water content and relative permittivity of frozen unsaturated soil using NMR and TDR // Cold Regions Sci. and Technol., 2009, No. 59 (1), p. 34–41.

Williams P.J. Unfrozen water content of frozen soils and soil moisture suction // Geotechnique, 1964, vol. 14, No. 3, p. 231–246.

Xu X.T., Wang Y.B., Bai R.Q. et al. Comparative studies on mechanical behavior of frozen natural saline silty sand and frozen desalted silty sand // Cold Regions Sci. and Technol., 2016, No. 132, p. 81–88.

Yoshikawa K., Overduin P.P. Comparing unfrozen water content measurements of frozen soil using recently developed commercial sensors // Cold Regions Sci. and Technol., 2005, No. 42, p. 250–256, DOI: 10.1016/j.coldregions.2005.03.001.

Zhao X., Zhou G., Lu G. Strain responses of frozen clay with thermal gradient under triaxial creep // Acta Geotechnica, 2017, vol. 12 (1), p. 183–193.

References

Ananyan A.A. On a relationship between the unfrozen water content in finely dispersed frozen soils and their water-physical properties. *Merzlotnye Issledovaniya* [Permafrost Studies], 1961, issue 1, p. 184–189 (in Russian).

Andrianov P.I. *Temperatura zamerzaniya gruntov* [Soil Freezing Temperatures]. Moscow, Izd-vo AN SSSR, 1936, 16 p. (in Russian).

Are F.E. Thermal aspects of Tsytovich principle of water and ice equilibrium state in frozen ground. *Kriosfera Zemli* [Earth's Cryosphere], 2014, vol. XVIII, No. 1, p. 47–56 (in Russian).

Votyakov I.N. *Fiziko-mekhanicheskie svoystva merzlykh gruntov Yakutii* [Physico-mechanical Properties of Frozen and Thawing Soils in Yakutia]. Novosibirsk, Nauka, 1975, 176 p. (in Russian).

Vyalov S.S. *Reologiya merzlykh gruntov* [Rheology of Frozen Soils]. Moscow, Stroyizdat, 2000, 463 p. (in Russian).

State Standard. Working document GOST 25100-2011. Soils. Classification. Moscow, Standartinform, 2013, 38 p. (in Russian).

State Standard. Working document GOST 12536-2014. Soils. Methods for laboratory determination of grain-size and microaggregate composition. Moscow, Standartinform, 2015, 19 p. (in Russian).

State Standard. Working document GOST 23740-2016. Soils. Methods for laboratory determination of organic substances. Moscow, Standartinform, 10 p. (in Russian).

Grechishchev S.E., Chistotinov L.V., Shur Yu.L. *Kriogennyye fiziko-geologicheskie protsessy i ikh prognoz* [Cryogenic Physical-Geological Processes and their Prediction]. Moscow, Nedra, 1980, 384 p. (in Russian).

Ershov E.D., Akimov Yu.P., Cheverev V.G., Kuchukov E.Z. *Fazovyy sostav vlagi v merzlykh porodakh* [The Phase Composition of Moisture in Frozen Soils]. Moscow, Moscow University Press, 1979, 189 p. (in Russian).

Ershov E.D. *Fiziko-khimiya i mekhanika merzlykh porod* [Physical Chemistry and Mechanics of Frozen Soils]. Moscow, Moscow University Press, 1986, 336 p. (in Russian).

Ershov E.D., Danilov I.D., Cheverev V.G. *Petrografiya merzlykh porod* [Petrography of Frozen Soils]. Moscow, Moscow University Press, 1987, 311 p. (in Russian).

Ershov E.D., Akimov Yu.P., Cheverev V.G. Unfrozen water content controlled by the pore space structure and soil salinity. *Merzlotnye Issledovaniya* [Permafrost Studies], 1978, issue 17, p. 207–215 (in Russian).

Ershov E.D., Motenko R.G., Komarov I.A. Experimental study of the thermophysical properties and phase composition of water in frozen saline soils. *Geoekologiya* [Geoecology], 1999, No. 3, p. 232–242 (in Russian).

Istomin V.A., Chuvilin E.M., Bukhanov B.A. Fast estimation of unfrozen water content in frozen soils. *Earth's Cryosphere*, 2017, vol. XXI, No. 6, p. 116–120.

Istomin V.A., Chuvilin E.M., Makhonina N.A., Bukhanov B.A. Method for calculating the unfrozen water curve from moisture potential. In: *Materials Intern. Conf. "Cryogenic resources of the polar and mountainous regions. The state and prospects of permafrost engineering"*. Tyumen, Ekspress, 2008, p. 398–401 (in Russian).

Istomin V.A., Chuvilin E.M., Makhonina N.A., Bukhanov B.A. Temperature dependence of unfrozen water content in sediments on the water potential measurements. *Kriosfera Zemli* [Earth's Cryosphere], 2009, vol. XIII, No. 2, p. 35–43 (in Russian).

Komarov I.A. *Termodinamika i teplomassobmen v dispersnykh merzlykh porodakh* [Thermodynamics and Heat and Mass Transfer in Fine-grained Porous Rocks]. Moscow, Nauchnyi Mir, 2003, 608 p. (in Russian).

Nersesova Z.A. The phase composition of water in soils during freezing and thawing. In: *Proceeding of the laboratory studies of frozen soils*. Moscow, Izd-vo AN SSSR, 1953, issue 1, p. 37–51 (in Russian).

Nersesova Z.A., Tsytovich H.A. Unfrozen water in frozen soils. In: *Intern. Conf. on Permafrost. Section 4. Phase Equilibrium and Transitions*. Moscow, Izd-vo AN SSSR, 1963, p. 62–70 (in Russian).

Ershov E.D. (Ed.). *Fundamentals of Geocryology. Part 1. Physico-Chemical Bases of Geocryology*. Moscow, Moscow University Press, 1995, 368 p. (in Russian).

Ershov E.D. (Ed.). *Fundamentals of Geocryology. Part 2. Lithogenetic Geocryology*. Moscow, Moscow University Press, 1996, 399 p. (in Russian).

Trofimov V.T., Korolyov V.A. (Ed.). *Training in Soil Science*. Moscow, Moscow University Press, 1993, 390 p. (in Russian).

Roman L.T. *Mekhanika merzlykh gruntov* [Mechanics of Frozen Soils]. Moscow, Nauka/Interperiodika, 2002, 426 p. (in Russian).

Ershov E.D., Akimov Yu.P., Kuchukov E.Z. *Sposob opredeleniya nezamershey vody i l'da v gornykh porodakh* [A Method for Determination of Unfrozen Water and Ice in Rocks]. USSR copyright certificate No. 661315, Publishing 1979. Bull. No. 17 (in Russian).

Istomin V.A., Chuvilin E.M., Bukhanov B.A. *Sposob opredeleniya soderzhaniya nezamershey vody v gruntakh* [A Method for Determination of Unfrozen Water Content in Soils]. Russian Federation: Patent for invention No. 2654832, Publishing 2018. Bull. No. 15 (in Russian).

Starostin E.G. Determination of the amount of unfrozen water, based on the crystallization kinetics. *Kriosfera Zemli* [Earth's Cryosphere], 2008, vol. XII, No. 2, p. 60–64 (in Russian).

Starostin E.G., Petrov E.E. Estimation of unfrozen water contents in soils: crystallization kinetics approach. *Nauka i Obrazovaniye*, 2013, No. 1, p. 19–23 (in Russian).

Sumgin M.I., Kachurin S.P., Tolstikhin N.I., Tumel V.F. *Obshchee merzlotovedenie* [General Permafrost Studies]. Moscow, Izd-vo AN SSSR, 1940, 340 p. (in Russian).

- Tyutyunov I.A. Vvedenie v teoriyu formirovaniya merzlukh porod [Introduction to the Theory of the Formation of Frozen Rocks]. Moscow, Izd-vo AN SSSR, 1961, 108 p. (in Russian).
- Tyutyunov I.A., Nersesova Z.A. Priroda migratsii vody v gruntakh pri promerzanii i osnovy fiziko-khimicheskikh priemov bor'by s pucheniem [The Nature of Water Migration in Soils During Freezing and the Principles of Physico-Chemical Methods of Combatting Frost Heave]. Moscow, Izd-vo AN SSSR, 1963, 158 p. (in Russian).
- Frolov A.D. Elektricheskie i uprugie svoystva merzlykh porod i l'dov [Electrical and Elastic Properties of Frozen Rocks and Ice]. Pushchino, ONTI PNC RAN, 1998, 515 p. (in Russian).
- Tsytoich N.A. On the theory of the equilibrium state of water in frozen soils. *Izv. AN SSSR. Ser. Geogr. and Geofiz.*, 1945, vol. 9, No. 5–6, p. 493–502 (in Russian).
- Tsytoich N.A. Mekhanika merzlykh gruntov [Mechanics of Frozen Soils]. Moscow, Vysshaya Shkola, 1973, 446 p. (in Russian).
- Cheverev V.G. Properties of bound water in cryogenic soils (analytic review). *Kriosfera Zemli [Earth's Cryosphere]*, 2003a, vol. VII, No. 2, p. 30–41 (in Russian).
- Cheverev V.G. Classification of water bond in the frozen fine-dispersed soils. *Kriosfera Zemli [Earth's Cryosphere]*, 2003b, vol. VII, No. 3, p. 31–40 (in Russian).
- Cheverev V.G. Priroda kriogennykh svoystv gruntov [The Nature of Cryogenic Properties of Soils]. Moscow, Nauchnyi Mir, 2004, 234 p. (in Russian).
- Cheverev V.G., Vidyapin I.Yu., Motenko R.G., Kondakov M.V. Determination of the content of unfrozen water in ground from sorption-desorption isotherms. *Kriosfera Zemli [Earth's Cryosphere]*, 2005, vol. IX, No. 4, p. 29–33 (in Russian).
- Andersland O.B., Ladanyi B. *Frozen Ground Engineering*. N.Y., John Wiley, 2003, 363 p.
- Anderson D.M., Tice A.R. Predicting unfrozen water contents in frozen soils from surface area measurements. *Highw. Res. Rec.*, 1972, vol. 393, p. 12–18.
- Campbell G.S., Smith D.M., Teare B.L. Application of a Dew Point Method to obtain the soil water characteristic. *Springer Proc. Physics*, 2007, No. 112, p. 71–77.
- Chaia M., Zhanga J., Zhanga H. et al. A method for calculating unfrozen water content of silty clay with consideration of freezing point. *Appl. Clay Sci.*, 2018, vol. 161, p. 4–48.
- Ishizaki T., Maruyama M., Furukawa Y., Dash J.G. Premelting of ice in porous silica glass. *J. Cryst. Growth*, 1996, No. 162, p. 455–460.
- Istomin V., Chuvilin E., Bukhanov B., Uchida T. Pore water content in equilibrium with ice or gas hydrate in sediments. *Cold Regions Sci. and Technol.*, 2017, No. 137, p. 60–67.
- Kozłowski T. A simple method of obtaining the soil freezing point depression, the unfrozen water content and the pore size distribution curves from the DSC peak maximum temperature. *Cold Regions Sci. and Technol.*, 2016, No. 122, p. 18–25, DOI: 10.1016/j.coldregions.2015.10.009.
- Liao M., Lai Y., Liu E., Wan X. A fractional order creep constitutive model of warm frozen silt. *Acta Geotech.*, 2017, vol. 12 (2), p. 377–389.
- Patterson D.E., Smith M.W. The measurement of unfrozen water content by time domain reflectometry: results from laboratory tests. *Can. Geotech. J.*, 1981, vol. 18, p. 131–144.
- Spaans E.J.A., Baker J.M. Examining the use of TDR for measuring liquid water content in frozen soils. *Water Resour. Res.*, 1995, vol. 31, p. 2917–2925.
- Sun Q.J., Li D.W., Wang S.Y. Research on uniaxial compressive strength of frozen sand containing salt with different water contents. *Coal Technol.*, 2015, vol. 34 (5), p. 86–88.
- Suzuki S. Dependence of unfrozen water content in unsaturated frozen clay soil on initial soil moisture content. *Soil Sci. and Plant Nutrition*, 2004, vol. 50 (4), p. 603–606.
- Tang L., Wang K., Jin L. et al. A resistivity model for testing unfrozen water content of frozen soil. *Cold Regions Sci. and Technol.*, 2018, No. 153, p. 55–63.
- Tice A.R., Anderson M.D.M., Sterrett K.F. Unfrozen water contents of submarine permafrost by nuclear magnetic resonance. *Selected Papers of the 2nd Intern. Symp. on Ground Freezing*. Amsterdam, Elsevier, 1982, p. 135–146.
- Tice A.R., Burrous C.M., Anderson D.M. Determination of unfrozen water in frozen soil by pulsed nuclear magnetic resonance. *Proc. 3rd Intern. Conf. on Permafrost*. Edmonton, Alta., Natl. Res. Counc. Canada, 1978, vol. 1, p. 149–155.
- Watanabe K., Mizoguchi M. The amount of unfrozen water in frozen porous media saturated with solution. *Cold Regions Sci. and Technol.*, 2002, No. 2, p. 103–110, DOI.org/10.1016/S0165-232X(01)00063-5.
- Watanabe K., Wake T. Measurement of unfrozen water content and relative permittivity of frozen unsaturated soil using NMR and TDR. *Cold Regions Sci. and Technol.*, 2009, No. 59 (1), p. 34–41.
- Williams P.J. Unfrozen water content of frozen soils and soil moisture suction. *Geotechnique*, 1964, vol. 14, No. 3, p. 231–246.
- Xu X.T., Wang Y.B., Bai R.Q. et al. Comparative studies on mechanical behavior of frozen natural saline silty sand and frozen desalted silty sand. *Cold Regions Sci. and Technol.*, 2016, No. 132, p. 81–88.
- Yoshikawa K., Overduin P.P. Comparing unfrozen water content measurements of frozen soil using recently developed commercial sensors. *Cold Regions Sci. and Technol.*, 2005, No. 42, p. 250–256, DOI: 10.1016/j.coldregions.2005.03.001.
- Zhao X., Zhou G., Lu G. Strain responses of frozen clay with thermal gradient under triaxial creep. *Acta Geotechnica*, 2017, vol. 12 (1), p. 183–193.

*Поступила в редакцию 21 августа 2019 г.,
после доработки – 12 марта 2020 г.,
принята к публикации 22 апреля 2020 г.*