

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ВО ЛЬДУ И МЕРЗЛЫХ ПОРОДАХ

УДК 551.578

DOI: 10.21782/KZ1560-7496-2018-1(20-26)

ЗАКОНОМЕРНОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ВОДЫ
ПРИ ПРОМЕРЗАНИИ ДИСПЕРСНЫХ ГРУНТОВВ.Н. Голубев¹, А.В. Влахова², Г.А. Ржаницын¹, И.В. Семенова³¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, географический ф-т,
119991, Москва, Ленинские горы, 1, Россия; golubev@geol.msu.ru²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, механико-математический ф-т,
119991, Москва, Ленинские горы, 1, Россия³Научно-производственное объединение “Тайфун”, 249030, Калужская обл., Обнинск, ул. Победы, 4, Россия

Предложена теоретическая оценка изменения количества переохлажденной (незамерзшей) воды при промерзании дисперсных влагосодержащих грунтов на примере двух возможных вариантов зарождения льда: в объеме поровой воды и на поверхности минеральных частиц с учетом их состава, физических свойств и шероховатости поверхности.

Дисперсный грунт, минеральные частицы, шероховатость поверхности частиц, переохлаждение воды

WATER CRYSTALLIZATION UPON FREEZING OF SOILS

V.N. Golubev¹, A.V. Vlahova², G.A. Rzhantsin¹, I.V. Semyonova³¹ Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geography,
1, Leninskie Gory, Moscow, 119991, Russia; golubev@geol.msu.ru² Lomonosov Moscow State University, Faculty of Mechanics and Mathematics,
1, Leninskie Gory, Moscow, 119991, Russia³ Research and Production Association “Typhoon”, 4, Pobedy str., Obninsk, Kaluga region, 249030, Russia

Changes in the amount of unfrozen water remaining in frozen wet soils are estimated theoretically for two possible cases of ice nucleation: within bulk pore water and on the surface of mineral particles. The process in the latter case is considered with regard to the composition, physical properties, and surface roughness of soil particles.

Soils, mineral particles, surface roughness, water supercooling

ВВЕДЕНИЕ

При температуре ниже 273 К процесс гетерогенной кристаллизации воды развивается во всех поверхностных геосферах Земли и включает такие крупномасштабные природные явления, как зарождение кристаллов льда на аэрозольных частицах с последующим формированием твердых атмосферных осадков, зарождение льда на взвешенных в воде частицах и на предметах у побережья водоемов и водотоков, становление ледового покрова на их поверхности [Голубев, 2000, 2014, 2015; Семенова и др., 2010]. Для верхней части литосферы умеренных и северных широт, где изменения термического режима происходят регулярно, характерно одно из широко распространенных, но и специфических проявлений гетерогенной кристаллизации воды, а именно зарождение кристаллов льда в поровом пространстве влагосодержащих грунтов, где вода распределена (диспергирована), в общем случае, весьма неравномерно.

Отличительная особенность процесса замерзания воды в грунте как в дисперсной среде заключается в неодновременности фазового перехода H₂O даже в пределах близкорасположенных участков его порового пространства [Дерягин, 1956; Ананян, 1973; Голубев, 1986; Арэ, 2014; Anderson, 1967a,b; Lange, McKim, 1967; Wexl et al., 2013; Zielke et al., 2016]. В результате практически в любом объеме мерзлых и промерзающих дисперсных грунтов при температуре (T) ниже 273 К возможно одновременное присутствие воды и льда, т. е. в мерзлых и промерзающих грунтах существует некоторое количество переохлажденной воды, которую принято называть “незамерзшая вода” [Дерягин, 1956; Григорьева, 1957; Ананян, 1973; Новиков и др., 2016; Anderson, 1967a]. Физическое явление “незамерзшей воды” свойственно не только природным дисперсным грунтам, но и искусственным дисперсным средам, используе-

мым в промышленности и строительстве в условиях отрицательной температуры. Установление закономерностей и особенностей этого явления и понимание его физической сущности представляют не только предмет научного интереса и обсуждения как одна из основных, требующих своего решения проблем геокриологии, но и задачу, связанную с инженерным и хозяйственным использованием природных и искусственных дисперсных сред в условиях отрицательной температуры [Дерягин, 1956; Нерсесова, Цытович, 1963; Ананян, 1973; Основы геокриологии, 1995, 1996; Григорьев, 2013; Арэ, 2014; Новиков и др., 2016].

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ВОДЫ В ПОРОВОМ ПРОСТРАНСТВЕ ДИСПЕРСНЫХ ГРУНТОВ

Дисперсным грунтам (одна из самых распространенных дисперсных сред в поверхностной части литосферы Земли) свойственно широкое разнообразие размеров, морфологии и эродированности (шероховатости) поверхности слагающих частиц (рис. 1), которые различаются также химическим, минеральным составом и физическими свойствами. Это, в свою очередь, предполагает различие в степени взаимодействия частиц с водой, например, в их смачиваемости и, соответственно, воздействию на процессы фазовых переходов воды [Нерсесова, Цытович, 1963; Голубев, 1981, 2000, 2015; Anderson, 1967a,b; Wexl et al., 2013; Zielke et al., 2016].

Процесс кристаллизации воды во влажосодержащих дисперсных грунтах при $T \leq 273$ К можно рассматривать как: а) закономерное явление замерзания воды, заполняющей все поровое пространство грунта и образующей в нем собственную матрицу; б) также закономерное, но и вероятностное (в случае неполного влагонасыщения грунта) явление замерзания изолированных скоплений воды, занимающих некоторую часть его порового пространства в местах непосредственного контакта зерен и в неоднородностях поверхности зерен (см. рис. 1). Но и в том и в другом случае развитие процесса определяется особенностями гетерогенной кристаллизации воды как одного из наиболее распространенных природных расплавов.

В зависимости от особенностей контактирования частиц грунта между собой и их взаимодействия с водой и льдом [Голубев, 1981, 1986, 2000; Влахова, 2013; Golubev, 1997] возможны два основных варианта зарождения льда: (I) в объеме поровой воды; (II) на эродированной поверхности минеральных частиц [ГОСТ 2789-73, 1975].

I. Зарождение льда происходит в объеме воды и не зависит от свойств и строения частиц грунта, т. е. может реализовываться на любом удалении от их поверхности.

Согласно теоретическим положениям гомогенной кристаллизации воды (т. е. в объеме воды при отсутствии инородных тел), возникновение минимального равновесного кристалла льда, состоящего из 470 молекул H_2O и имеющего объем 15.32 нм^3 , что эквивалентно сфере диаметром 3.08 нм , возможно лишь при переохлаждении воды не менее чем на 38°C [Голубев, 1999, 2015]. Данные о замерзании мелких капель воды в атмосфере лишь при температуре ниже -39°C [Fletcher, 1970; Welti et al., 2014] подтверждают теоретическое положение о необходимости глубокого переохлаждения воды для реализации гомогенного процесса [Голубев, 1981], вследствие чего такой механизм зарождения льда в объеме грунтовой воды представляется весьма маловероятным.

Если зарождение льда в объеме воды все же считать возможным, то возникшие кристаллы будут разрастаться (в том числе в направлении минеральных частиц), а их рост может заканчиваться непосредственно у поверхности частиц или на некотором удалении от нее. При этом будем полагать, что неоднородности на поверхности минеральных частиц, независимо от их размера и морфологии, первоначально заполнены водой (рис. 2, а).

Неоднородности могут иметь правильные очертания, определяемые симметрией вещества субстрата, т. е. отвечать форме ступени, трехгранного угла или щели, а активирующее воздействие субстрата на фазовый переход воды в каждой из неоднородностей зависит в том числе от площади взаимодействия субстрата с водой [Голубев, 1981, 1986, 1999]. При дальнейшем понижении температуры вся вода, заключенная в неоднородностях поверхности частиц, или часть воды в них, замерзает (см. рис. 2, б).

Термодинамические потенциалы такой системы в исходном (G_0) и конечном (G_1) состояниях соответствуют

$$G_0 = S_{is}\gamma_{is} + S_{iw}\gamma_{iw} + kS_{iw}\gamma_{ws} + \mu_w N; \quad (1)$$

$$G_1 = S_{is}\gamma_{is} + kS_{iw}\gamma_{is} + \mu_l N. \quad (2)$$

Изменение термодинамического потенциала системы при переходе из состояния (1) в (2) составляет

$$\begin{aligned} \Delta G = G_1 - G_0 = \\ = kS_{iw}(\gamma_{is} - \gamma_{ws}) - S_{iw}\gamma_{iw} + N(\mu_l - \mu_w), \end{aligned} \quad (3)$$

где k – показатель изменения площади взаимодействия воды (льда) с субстратом в микрон неоднородностях поверхности ($3 > k > 1$); μ_w, μ_l – химические потенциалы молекул H_2O в жидкости и во льду; S_{is}, S_{iw} – площади поверхностей раздела лед–субстрат и лед–вода соответственно; $\gamma_{is}, \gamma_{iw}, \gamma_{ws}$ – удельные

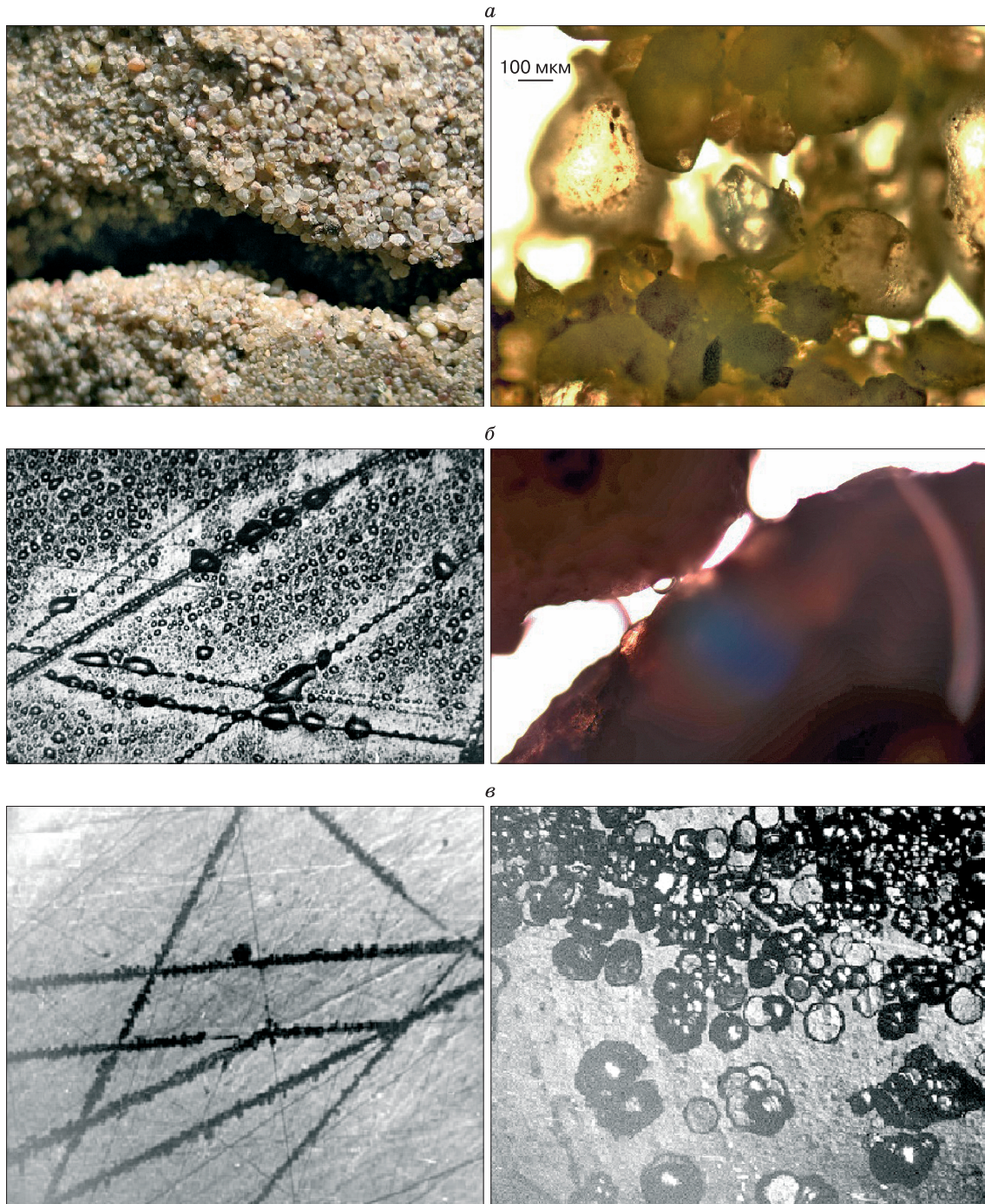


Рис. 1. Характерная упаковка зерен (кварц, полевые шпаты) во влажном дисперсном грунте и неоднородности на их поверхности (а), стяжения воды между контактирующими зернами грунта (б), расположение капель конденсированной влаги и кристаллов льда на субстрате, приуроченное к неоднородностям поверхности (в) (м-б увел. от 20 до 1200).

свободные энергии поверхностей раздела лед–субстрат, лед–вода и вода–субстрат; N – количество молекул воды в неоднородностях поверхности субстрата.

Выражение (3) можно преобразовать, воспользовавшись:

а) уравнением Я.И. Френкеля: $(\mu_i - \mu_w) \approx \lambda \Delta T / T_0$, где λ – удельная энергия фазового пере-

хода вода–лед на молекулу; $T_0 = 273$ К; ΔT – величина переохлаждения воды;

б) соотношением Н. Флетчера: $(\gamma_{ws} - \gamma_{is}) = m\gamma_{iw}$, где m – показатель активации льдообразования [Френкель, 1945; Fletcher, 1970].

В соотношении Н. Флетчера значения γ_{ws} и γ_{is} в большинстве случаев неизвестны, но известна величина γ_{iw} , равная 0.032 Дж/м² при температуре, близкой 273 К. Очевидны также предельные значения показателя активации льдообразования $-1 < m < 1$, поскольку при зарождении льда в объеме воды, т. е. при отсутствии субстрата, показатель активации льдообразования $m = -1$, а в случае, когда субстратом является лед, $m = 1$, т. е. его изменения формально подобны изменениям показателя угла смачивания: $\cos \alpha$.

Полагая, что такой процесс возможен лишь при условии $\Delta G \leq 0$, и заменяя выражения в круглых скобках $(\gamma_{ws} - \gamma_{is})$ и $(\mu_i - \mu_w)$ в уравнении (3) соответственно на $m\gamma_{iw}$ и $\lambda\Delta T/T_0$, получим соотношение между количеством молекул воды N в неоднородностях поверхности и необходимым переохлаждением воды ΔT в них с показателем активации льдообразования m и показателем k , характеризующим увеличение площади взаимодействия воды (льда) с субстратом в микронеоднородности:

$$N(\lambda\Delta T/T_0) \leq S_{iw}\gamma_{iw}(1 + km).$$

Сечение неоднородности в первом приближении можно принять соответствующим равнобедренному треугольнику, а пространство, занимаемое молекулой воды, равным V_M , что позволяет после преобразований получить следующие выражения для количественной оценки:

удельного количества молекул воды N^* в характерной неоднородности, отвечающей состоянию на рис. 1, а:

$$N^* = S_{iw}h^*/(2V_M), \quad (4)$$

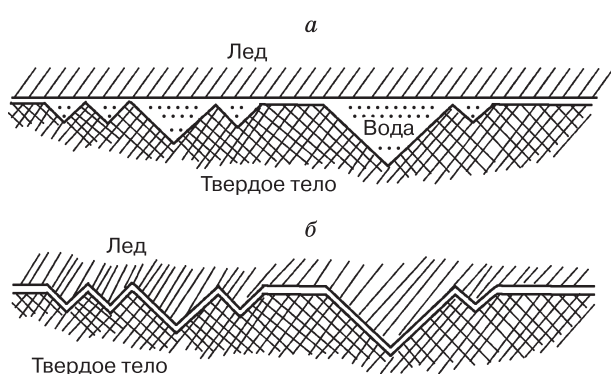


Рис. 2. Возможные варианты состояния системы “инородное тело–вода–лед”:

а – при температуре ~ 273 К поверхность льда остается квазиплоской; б – по мере понижения температуры происходит разрастание льда в микронеоднородности поверхности минеральных частей.

и глубины такой характерной неоднородности:

$$h^* \leq \gamma_{iw}(1 + km)2V_M T_0 / (\lambda\Delta T). \quad (5)$$

II. Зарождение льда происходит на поверхности частиц грунта, причем состав, свойства и строение поверхности частиц определяют как термический режим, так и локализацию мест зарождения льда.

В этом случае замерзание воды происходит при температуре выше температуры гомогенной кристаллизации воды (-38 °С), что обусловлено активирующим воздействием поверхности субстрата на процесс замерзания воды и формирование льда, т. е. процессом гетерогенного льдообразования. Согласно соотношению Н. Флетчера ($m = (\gamma_{ws} - \gamma_{is})/\gamma_{iw}$), воздействие субстрата формально может быть охарактеризовано показателем активации льдообразования, величина которого изменяется в пределах $-1 \leq m \leq 1$ и зависит от степени соответствия параметров кристаллических решеток субстрата и льда, соотношения значений их модулей сдвига, наличия групп OH^- в составе субстрата и распределения зарядов на его поверхности [Fletcher, 1970].

На рис. 3 приведены теоретические кривые зависимости температуры кристаллизации воды от показателя m на гладкой поверхности твердого тела и в неоднородностях типа ступени, трехгранного угла и щели [Голубев, 1981, 1986, 1999; Golubev, 1997].

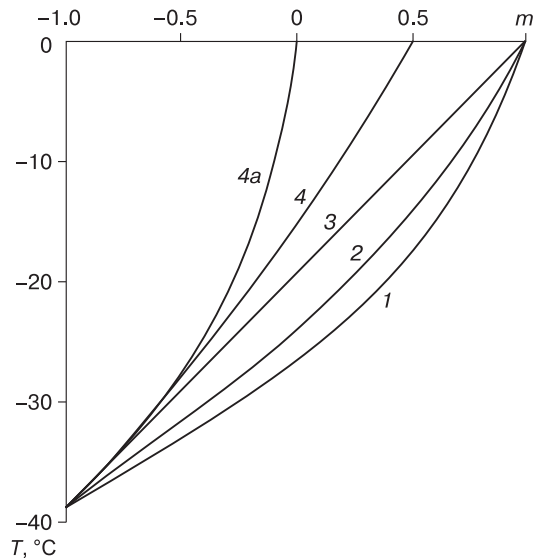


Рис. 3. Теоретическая зависимость температуры гетерогенной кристаллизации воды T (при скорости кристаллизации $J = 1 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$) от показателя активации льдообразования субстрата m :

1 – на идеально гладком участке поверхности; 2–4 – в микронеоднородностях поверхности типа ступени (2), трехгранного угла (3) и щели (4, 4а).

**Диапазоны переохлаждения
капель воды на поверхности субстратов**

Материал	Температура замерзания	Показатель активации (<i>m</i>)
Биотит	-1.5...-16.9	0.45...0.50
Гипс (селенит)	-8.8...-26.7	0.05...0.10
Гранит	-6.7...-19.5	0.30...0.40
Кальцит	-6.9...-29.4	0.00...0.05
Кварц	-7.8...-25.6	0.10...0.15
Микроклин	-9.0...-24.8	0.15...0.20
Мрамор	-5.0...-24.4	0.15...0.20
Мусковит	-1.0...-14.8	0.50...0.55
Роговая обманка	-11.2...-19.3	0.25...0.30
Древесина (сосна)	-0.3...-0.9	0.80...0.90
Сталь	-2.5...-19.5	0.30...0.35

Согласно рис. 3, температура возникновения льда в неоднородностях поверхности должна повышаться до 0 °С при $m = 1$ и понижаться до -39 °С при $m = -1$, составляя при $m = 0$ в неоднородности типа ступени примерно -24 °С, а в неоднородности типа трехгранного угла -18 °С. В случае возникновения зародыша кристалла льда в гладкостенной поре или трещине, достаточно узкой, чтобы любые две его противоположные грани могли контактировать со стенками этой поры, необходимое переохлаждение воды оказывается наименьшим (см. рис. 3, кривые 4, 4а) [Голубев, 1981, 1986, 1999].

В таблице приведены диапазоны пороговых переохлаждений капель воды на поверхности различных субстратов, согласно которым значения показателя активации m этих субстратов лежат в интервале $0 \leq m \leq 0.9$ [Голубев, 1981, 1999; Golubev, 1997].

После собственно льда наибольшей активирующей способностью обладает древесина, затем идут минералы группы слюд, а большинство минералов и металлов характеризуются более низкими значениями m . Такое распределение групп исследованных материалов по шкале показателя активации m согласуется с основными положениями теории эпитаксии [Голубев, 1999, 2015; Fletcher, 1970; Golubev, 1997]. В частности, для древесины высокие значения $m = 0.8-0.9$ обусловлены наличием групп OH^- , изоэлектрическим характером поверхности и низкими значениями модуля упругости. Дополнительной причиной сравнительно малого переохлаждения воды при зарождении льда на древесине может служить также высокая концентрация неоднородностей типа щели на ее поверхности.

Согласно [Mossop, 1956; Fletcher, 1970], на естественно эродированной или механически обработанной поверхности твердого тела распределение неоднородностей по размерам может быть охарактеризовано уравнением логарифмически нормального типа, которое может быть модерни-

зировано [Голубев, 1981, 1999, 2015; Golubev, 1997] для случая дисперсных сред и присутствия на поверхности твердого тела неоднородностей разной конфигурации:

$$n_i = A\psi r^2 \exp[-ba^2 (\ln Z)^2], \quad (6)$$

где A – количество неоднородностей минимального размера, соответствующего среднему значению периода решетки вещества субстрата $R_0 \approx 0.5$ нм; ψ , r – показатели формы и размера частиц грунта; b – коэффициент, определяемый конфигурацией неоднородности; a – показатель шероховатости (эродированности) поверхности (для минеральных частиц $a \approx 0.2-0.8$); $Z = R/R_0$ – нормированный показатель размера неоднородности (R – размер неоднородности, нм). Согласно (6), даже на зеркально полированной поверхности ($a = 1.15$) на площади 1 см² может находиться до 10⁷ неоднородностей типа ступени, порядка 10⁵ неоднородностей типа трехгранного угла и до 10³ неоднородностей типа щели, размер которых может изменяться от 0.125 до 10³ нм³. Уменьшение показателя a ведет к возрастанию концентрации всех неоднородностей, причем более интенсивно возрастает количество неоднородностей типа щели и трехгранного угла.

Неоднородности поверхности, характерный размер (глубина) которых $h \geq h^*$, будут заполнены льдом, тогда как при $h < h^*$ термодинамически оправданным будет присутствие воды в жидком состоянии. Согласно данным, приведенным в таблице, для большинства природных минералов $m = 0.3-0.5$. Подставляя соответствующие численные значения в уравнение (5) и принимая показатель изменения площади взаимодействия воды (льда) с субстратом в микронеоднородностях поверхности $k = 2$, получим

$$h^* \approx (10^{-5}/\Delta T) \text{ см.}$$

Таким образом, во всех неоднородностях с $h^* < 10^{-5}$ см при температуре -1 °С будет находиться переохлажденная вода, количество которой определяется исходя из общего количества неоднородностей соответствующих размеров.

Логарифмически нормальное распределение неоднородностей по размерам предполагает для неоднородностей типа ступени

$$n_h = A \exp[-3a^2(\ln(h/h_0))^2],$$

где n_h – число неоднородностей данного размера; $A = 10^{12}$ см⁻² – число неоднородностей на единице поверхности субстрата с размером, соответствующим периоду кристаллической решетки $h_0 \approx 0.5$ нм; a – показатель шероховатости (эродированности) поверхности (для естественных сколов минералов среднее значение $a \approx 0.6$); h – размер неоднородностей. Объем воды, заключенной в неоднородности типа ступени, имеющей глубину h и линейную протяженность порядка $10h$, будет равен $V_h = 10h^3$,

а общее количество воды Q_h , находящейся в неоднородностях данного размера, составит

$$Q_h = V_h n_h = 10^{13} h^3 \exp[-3a^2 (\ln(h/h_0))^2]. \quad (7)$$

Теоретическая зависимость (7) количества воды, содержащейся в неоднородностях заданного размера на единичной площади поверхности дискретной минеральной частицы, от размера неоднородностей и критические значения температуры, ниже которых неоднородности соответствующего размера должны быть заполнены льдом, приведены на рис. 4.

Общее количество переохлажденной (незамерзшей) воды на 1 см² поверхности субстрата, заключенной в неоднородностях различного размера, равно

$$Q = \sum_{h_0}^h V_h n_h = \sum_{h_0}^h Q_h.$$

Суммарное число неоднородностей ($\sum_{h_0}^h n_h$) сравнительно мало меняется при изменении диапазона значений h , и в первом приближении для всего исследуемого диапазона полагается равным 10^{12} см⁻². Следовательно, изменение количества незамерзшей воды на поверхности твердого тела (Q_h) при изменении температуры системы в первую очередь будет определяться размерами неоднородностей, содержащих незамерзшую воду при данной температуре. Зависимость суммарного количества воды, заключенной в неоднородностях с размером от h_0 до h , полученная в результате суммирования значений Q_h , также приведена на рис. 4. Полученные теоретические оценки удовлетворительно согласуются с данными экспериментальных определений количества незамерзшей воды на поверхности различных материалов, начиная с работ середины прошлого столетия и по настоящее время [Дерягин, 1956; Григорьева, 1957; Ананян, 1973; Основы геокриологии, 1995, 1996; Голубев, 1999, 2000, 2015; Григорьев, 2013; Арэ, 2014; Anderson, 1967a,b; Lange, McKim, 1967].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Вода во влагоненасыщенных дисперсных средах распределена в виде макроскопий (менисковых стяжений) в местах непосредственного контакта частиц, а также микроскопий в шероховатостях эродированной поверхности частиц, что позволяет предполагать наличие большого количества не контактирующих между собой микроскопий воды, не постулируя формирование пленки ("связанной" воды) на всей поверхности частиц дисперсной среды.

2. Различия объемов воды в пределах отдельных макро- и микроскопий, а также различия во взаимодействии частиц грунта с водой, обусловленные их составом и свойствами, предполагают неодновременность кристаллизации воды в этих скоплениях и, соответственно, сильную

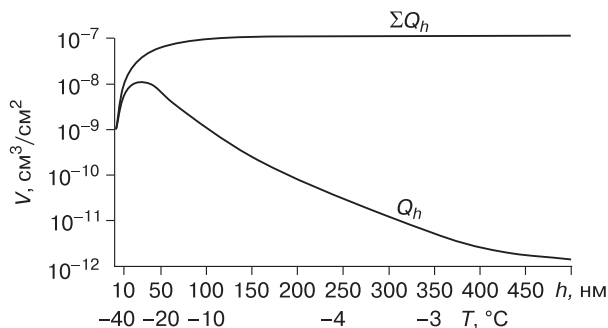


Рис. 4. Количество незамерзшей воды Q_h в микро-неоднородностях поверхности субстрата с размером h_i и суммарное количество незамерзшей воды во всех неоднородностях от h_0 до h_i ($\sum_{h_0}^{h_i} Q_h$).

Нижняя нелинейная шкала – температура замерзания воды (°C) в неоднородностях размера h_i согласно формуле (7).

(в общем случае обратно пропорциональную переохлаждению) зависимость интенсивности фазового перехода воды в лед от величины переохлаждения, что согласуется с опубликованными экспериментальными данными о содержании переохлажденной ("незамерзшей") воды в дисперсных средах при отрицательной температуре.

Литература

- Ананян А.А.** Природа воды в тонкодисперсных горных породах и особенности ее кристаллизации // Вторая Междунар. конф. по мерзлотоведению. Докл. и сообщ. Вып. 4: Физика, физико-химия и механика мерзлых горных пород и льда. Якутск, Кн. изд-во, 1973, с. 111–116.
- Ananyan, A.A., 1973. The origin of water in fine-grained soils and features of its crystallization, in: 2nd Intern. Conf. on Permafrost. Reports and Communications. Issue 4: Physics, Physics and Chemistry, and Mechanics of Frozen Ground and Ice. Kn. Izd. Yakutsk, pp. 111–116. (in Russian)
- Арэ Ф.Э.** Теплофизические аспекты принципа Цытовича о равновесном состоянии воды и льда в мерзлых грунтах // Криосфера Земли, 2014, т. XVIII, № 1, с. 47–56.
- Are, F.E., 2014. Thermal aspects of Tsytoovich principle of water and ice equilibrium state in frozen ground. Earth's Cryosphere XVIII (1), 47–56.
- Влахова А.В.** Использование моделей контакта для математического описания механических и биомеханических систем: Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М., 2013, 36 с.
- Vlakhova, A.V., 2013. The Use of Contact Models for Mathematical Simulation of Mechanic and Biomechanic Systems. Author's Abstract, Doctor Thesis (Physics & Mathematics). Moscow, 36 pp. (in Russian)
- Голубев В.Н.** Условия возникновения льда на границе твердого тела и воды // Гляциол. исслед., 1981, № 26, с. 16–21.
- Golubev, V.N., 1981. Conditions of ice nucleation at the solid-water interface. Glaciol. Issled., No. 26, 16–21.
- Голубев В.Н.** Прогнозирование условий возникновения, структуры и прочности ледяных покрытий на поверхности твердых тел // Проблемы инженерной гляциологии. Новосибирск, Наука, 1986, с. 121–128.

- Golubev, V.N., 1986. Prediction of conditions for the origin, structure, and strength of ice cover on solids, in: Problems of Engineering Glaciology, Nauka, Novosibirsk, pp. 121–128. (in Russian)
- Голубев В.Н.** Структурное ледоведение. Теоретические основы конжеляционного льдообразования. М., Изд-во Моск. ун-та, 1999, 104 с.
- Golubev, V.N., 1999. Structural Ice Science. Theoretical Background of Congelation Ice Nucleation. Moscow University Press, Moscow, 104 pp. (in Russian)
- Голубев В.Н.** Структурное ледоведение. Строение конжеляционных льдов. М., Изд-во Моск. ун-та, 2000, 88 с.
- Golubev, V.N., 2000. Structural Ice Science. Structure of Congelation Ice. Moscow University Press, Moscow, 88 pp. (in Russian)
- Голубев В.Н.** Формирование ледового покрова на пресноводных водоемах и водотоках // Вестн. МГУ. Сер. 5. География, 2014, № 2, с. 9–17.
- Golubev, V.N., 2014. Formation of Ice Cover on Freshwater Lakes and Rivers. Vestnik MGU. Ser. 5. Geogr., No. 2, 9–17.
- Голубев В.Н.** Роль аэрозольных частиц в зарождении атмосферного льда // Метеорология и гидрология, 2015, № 12, с. 19–28.
- Golubev, V.N., 2015. A role of aerosol particles in atmospheric ice nucleation. Rus. Meteorol. and Hydrol. 40(12), 787–793.
- ГОСТ 2789-73.** Шероховатость поверхности. Параметры и обозначения. М., Изд-во стандартов, 1975, 12 с.
- State Standard, 1975. Working Document GOST 2789-73. Surface Roughness. Parameters and Notations. Izd. Standartov, Moscow, 12 pp. (in Russian)
- Григорьев Б.В.** Особенности процессов замерзания торфяных грунтов Тюменской области // Нефть и газ, 2013, № 3, с. 95–98.
- Grigoriev, B.V., 2013. Features of peat soil freezing in the Tyumen Region. Neft' i Gaz, No. 3, 95–98.
- Григорьева В.Г.** О понижении температур замерзания воды в дисперсных грунтах // Материалы по лабораторным исследованиям мерзлых грунтов. М., Изд-во АН СССР, 1957, сб. 3, с. 177–193.
- Grigorieva, V.G., 1957. Water freezing point depression in porous fine-grained soils, in: Results of Laboratory Studies of Frozen Ground. Izd. AN SSSR, Moscow, Issue 3, pp. 177–193. (in Russian)
- Дерягин Б.В.** Учение о свойствах тонких слоев воды в приложении к объяснению свойств глинистых пород // Тр. совещания по инженерно-геологическим свойствам горных пород и методам их изучения. М., Изд-во АН СССР, 1956, т. 1, с. 45–58.
- Deryagin, B.V., 1956. Properties of thin water layers: Implications for properties of fine-grained rocks, in: Engineering Geological Properties of Rocks and Methods for their Studies. Proc. Conf. Izd. AN SSSR, Moscow, Book 1, pp. 45–58.
- Нерсесова З.А., Цытович Н.А.** Незамерзшая вода в мерзлых грунтах // Докл. на Междунар. конф. по мерзлотоведению. Секц. 4. Фазовые равновесия и превращения. М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 62–70.
- Nersesova, Z.A., Tsytoich, N.A., 1963. Unfrozen water in frozen ground, in: Intern. Conf. on Permafrost. Contributions, Section 4. Phase Equilibrium and Transitions. Izd. AN SSSR, Moscow, pp. 62–70.
- Новиков Е.А., Шкуратник В.Л., Ошкин Р.О.** Использование закономерностей акустической эмиссии грунтов для определения степени их промерзания // Криосфера Земли, 2016, т. XX, № 1, с. 99–103.
- Novikov, E.A., Shkuratnik, V.L., Oshkin, R.O., 2016. Acoustic emission patterns as guides to unfrozen water in frozen soils. Earth's Cryosphere XX (1), 91–94.
- Основы геокриологии. Ч. 1. Физико-химические основы геокриологии / Под ред. Э.Д. Ершова. М., Изд-во Моск. ун-та, 1995, 368 с.**
- Ershov, E.D. (Ed.), 1995. Fundamentals of Geocryology. Part 1. Physico-chemical Background. Moscow University Press, Moscow, 368 pp. (in Russian)
- Основы геокриологии. Ч. 2. Литогенетические основы геокриологии / Под ред. Э.Д. Ершова. М., Изд-во Моск. ун-та, 1996, 398 с.**
- Ershov, E.D. (Ed.), 1996. Fundamentals of Geocryology. Part 2. Lithogenetic Background. Moscow University Press, Moscow, 398 pp. (in Russian)
- Семенова И.В., Коноплев А.В., Марков М.Л. и др.** Оценка выноса загрязняющих веществ в Северный Ледовитый океан с водосбора реки Северная Двина // Проблемы гидрометеорологии и мониторинга окружающей среды. Обнинск, ВНИГМИ-МЦД, 2010, т. II, с. 200–217.
- Semenova, I.V., Konoplev, A.V., Markov, M.L., et al., 2010. Estimating the output of contaminants into the Arctic Ocean from the Severnaya Dvina Catchment, in: Problems of Hydro-meteorology and Environment Monitoring. VNIIGMI-MCD, Obninsk, Book II, pp. 200–217. (in Russian)
- Френкель Я.И.** Кинетическая теория жидкости. М.; Л., Изд-во АН СССР, 1945, 424 с.
- Frenkel, Ya.I., 1945. Kinetic Theory of Fluids. Izd. AN SSSR, Moscow, Leningrad, 424 pp. (in Russian)
- Anderson, D.M.** The interface between ice and silicate surface // CRREL, USA, March 1967a, 31 p. (Res. Rep. 219).
- Anderson, D.M.** Phase composition of frozen montmorillonite-water mixtures from heat capacity measurements // CRREL, USA, May 1967b, 14 p. (Res. Rep. 218).
- Fletcher, N.** The Chemical Physics of Ice. Cambridge, UK, Univ. Press, 1970, 271 p.
- Golubev, V.N.** Ice formation in freezing grounds // Proc. of the 8th Intern. Symp. on Ground Freezing and 3rd Frost Action in Soils (Lulea, Sweden, Apr. 15–17, 1997). Ground freezing 97 / Ed. by S. Knutsson. Rotterdam, A.A. Balkema. Netherlands, 1997, p. 87–91.
- Lange, G.R., McKim, H.L.** Saturation, phase composition and freezing point depression in a rigid soil model // CRREL, USA, Nov. 1967, 24 p. (Res. Rep. 182).
- Mossop, S.C.** 1. Sublimation nuclei. 2. The nucleation of supercooled water by various chemicals // Proc. Phyl. Soc., 1956, vol. 69, p. 161–165.
- Welti, A., Kanji, Z.A., Lüönd, F., Stetzer, O., Lohmann, U.** Exploring the mechanisms of ice nucleation on kaolinite: from deposition nucleation to condensation freezing // J. Atmos. Sci., 2014, vol. 71, p. 16–36.
- Wexl, H., DeMott, P.J., Tobo, Y., Hartmann, S., Rösch, M., Clauss, T., Tomsche, L., Niedermeier, D., Stratmann, F.** Kaolinite particles as ice nuclei: learning from the use of different types of kaolinite and different coatings // Atmos. Chem. Phys. Discuss., 2013, vol. 13, p. 30311–30348.
- Zielke, S.A., Bertram, A.K., Patey, G.N.** Simulations of ice nucleation by kaolinite (001) with rigid and flexible surfaces // J. Phys. Chem. B, 2016, vol. 120, p. 1726–1734.

Поступила в редакцию
13 октября 2016 г.