

## СВОЙСТВА МЕРЗЛЫХ ПОРОД И ЛЬДА

УДК 624.131.37+666.321+53.083.9

DOI: 10.21782/KZ1560-7496-2019-6(3-7)

МЕТОД “НАЧАЛА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ” ВОДЫ  
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НАЧАЛА ЗАМЕРЗАНИЯ ГРУНТОВВ.С. Колунин<sup>1,2</sup>, З.А. Ишкова<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт криосферы Земли ТюмНЦ СО РАН,  
625026, Тюмень, ул. Малыгина, 86, Россия; z.ishkova@yandex.ru<sup>2</sup>Тюменский индустриальный университет,  
625000, Тюмень, ул. Володарского, 38, Россия; askold@ikz.ru

Предложен метод измерения температуры начала замерзания воды в грунтах – метод “начала кристаллизации”. Представлены результаты экспериментов с каолиновой глиной различной влажности. Проведено сравнение предложенного метода с известным методом “переохлаждения”. Показано, что метод “начала кристаллизации” дает более высокие значения температуры начала замерзания по сравнению с методом “переохлаждения”. Появление льда в грунте при данной температуре может приводить к деформированию его скелета. Найден диапазон влажности грунта, при котором это происходит.

*Вода–лед, сквозные поры, фазовый переход, дисперсные среды*THE “CRYSTALLIZATION-ONSET” METHOD FOR DETERMINING  
THE FREEZING POINT OF SOILSV.S. Kolumin<sup>1,2</sup>, Z.A. Ishkova<sup>1</sup><sup>1</sup>Earth Cryosphere Institute, Tyumen Scientific Centre SB RAS,  
86, Malygina str., Tyumen, 625026, Russia; z.ishkova@yandex.ru<sup>2</sup>Tyumen Industrial University, 38, Volodarskogo str., Tyumen, 625000, Russia; askold@ikz.ru

A new method is proposed for measuring the temperature of water freezing in soils, which is termed the “crystallization-onset” method. The implemented experiments with kaolin clay having different moisture content have allowed to compare the proposed method with the known “supercooling” method. The experiments have revealed that the “crystallization-onset” method gives higher values of the temperature of the onset of freezing, as compared with the “supercooling” method. Ice inception in soils at this temperature can cause soil skeleton deformation, the range of soil moisture liable for such processes has been determined.

*Water–ice, through porous, phase change, dispersion media*

## ВВЕДЕНИЕ

Проектирование и строительство объектов инфраструктуры в зоне распространения мерзлых пород основывается на знаниях физико-механических свойств грунтов и их изменений при переходах из мерзлого состояния в талое и наоборот [Цытович, 1973]. Наиболее значительные изменения происходят в водонасыщенных мелкодисперсных грунтах при замерзании и оттаивании.

При переходе водонасыщенного грунта из талого состояния в мерзлое его строение может существенно меняться [Чевеверев, 2004; Рогов, 2009]. Основная термодинамическая причина этого заключается в том, что в пористых средах давления в твердой и жидкой фазах воды оказываются разными [Горелик, Колунин, 2002]. Согласно обобщенному закону Клапейрона–Клаузиуса, понижение температуры фазового равновесия в системе

“вода–лед” на 0.1 °С приводит к увеличению разности давления в фазах примерно на 1.2 атм.

Экспериментальные исследования показывают, что перераспределение компонентов грунта наиболее интенсивно происходит в мерзлом слое на контакте с талым грунтом, т. е. в промерзающей зоне [Шумский, 1955; Попов, 1967; Ершов и др., 1979; Соломатин, 1986]. Границы этой зоны определяются температурой, при которой резко уменьшается скорость массообменных процессов в мерзлом грунте [Horiguchi, Miller, 1980], и температурой начала замерзания воды. Величина этого температурного диапазона достаточно мала и сильно зависит от состава грунта; даже для мелкодисперсных грунтов она не превышает десятых долей градуса. Таким образом, нахождение этих температур является важной практической задачей.

## ИЗУЧЕННОСТЬ ПРОБЛЕМЫ

В настоящее время отсутствует общепринятая экспериментальная методика нахождения температуры фазового равновесия воды и льда в дисперсных и пористых средах при малом содержании льда (температура начала замерзания). Не разработан и государственный стандарт для определения температуры начала замерзания, хотя сама величина используется при составлении таблиц в нормативных документах по строительству зданий и сооружений на вечномёрзлых грунтах, а также в теплотехнических расчетах [СП 25.13330.2012]. Наибольшее распространение получил метод “переохлаждения”, когда исследуемый талый образец охлаждается до некоторой отрицательной температуры, при которой начинается кристаллизация воды [Лабораторные методы..., 1985]. Образование льда в системе приводит к резкому увеличению температуры образца до определенного максимального значения, которое и принимается за температуру начала замерзания. Как показывают исследования, температура начала замерзания одного и того же образца зависит от степени переохлаждения [Чистотинов, 1973], при этом погрешность измерения этой температуры может составлять более  $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , что неприемлемо.

Для снижения погрешности измерения некоторые авторы предлагают уменьшать степень переохлаждения посредством внесения в образец затравки льда. Поскольку до проведения эксперимента температура начала замерзания не известна, температуру переохлаждения предлагают задавать около  $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$  [Richards et al., 1950], при этом истинная температура начала замерзания измеряется в отсутствие переохлаждения. Однако особенность метода измерения состоит в том, что без переохлаждения невозможно зарегистрировать момент образования льда в системе.

Можно выделить два основных источника погрешности: первый – скачкообразное изменение количества незамерзшей воды в грунте при переходе его из талого состояния в мерзлое в начальный момент кристаллизации [Старостин, 2008], второй – зависимость температуры на границе раздела фаз “лед–вода” от скорости кристаллизации [Гречищев и др., 1980].

Первый фактор дает существенную ошибку в определении температуры начала замерзания при малой влажности грунта. Второй – кинетический – связан с неравновесным состоянием системы и зависит от скорости обмена теплом между грунтом и окружающей средой. Даже при малой скорости роста льда ( $1\text{ мкм/с}$ ) температура на границе раздела фаз “лед–вода” составляет около  $-0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Причина погрешности метода “переохлаждения” при измерении температуры начала замерзания заключается в сложности обеспечения

квазиравновесного состояния системы. Это удаётся сделать методом “начала кристаллизации” воды [Колунин, Ишкова, 2015; Ишкова, Колунин, 2017]. По этому методу проведен ряд экспериментов на различных образцах керамики и мембран, показавших хорошую воспроизводимость результатов.

Если поверхность образца талого грунта контактирует со льдом макроскопического объема при температуре  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , то квазиравновесное охлаждение системы приведет при некоторой температуре к кристаллизации воды в наиболее крупных порах грунта на контакте со льдом и дальнейшему распространению льда в пористой среде. Иными словами, начнется замерзание воды в грунте без заметного переохлаждения. По физическому смыслу это и есть температура начала замерзания воды в пористой среде. Определение температуры, при которой лед распространяется в пористой среде, составляет содержание метода “начала кристаллизации”.

## МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Перед началом эксперимента проводят подготовку грунта – каолиновой глины с заданной влажностью в диапазоне  $0.57\text{--}0.60\text{ г/г}$  и заполняют экспериментальную ячейку (рис. 1). Образец грунта (цилиндрической формы диаметром  $\sim 30\text{ мм}$  и толщиной  $\sim 4\text{--}6\text{ мм}$ ) полностью занимает среднюю часть ячейки, а крайние емкости заполнены дистиллированной водой и гидравлически связаны с грунтом. Затем осуществляют пошаговое компрессионное уплотнение образца до заданной нагрузки  $p_c$  и фиксацию его объема специальной стопорной гайкой. Затем испытательную ячейку снимают с компрессионного прибора, грунт промывают дистиллированной водой, чтобы очистить его от пузырьков газа (дегазировать), водонасытить и убрать возможные примеси. После промывки ячейку помещают в термостат при атмосферном давлении и комнатной температуре для определения температуры начала замерзания.

Эксперимент проводится в следующей последовательности. Температура термостата устанавливается незначительно ниже температуры равновесия объемных фаз воды и льда (порядка  $-0.08\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). После стабилизации температуры системы в верхнюю емкость вносится затравка льда, что приводит к замерзанию жидкости в ней. В емкости на другой стороне пористого образца находится переохлажденная вода. Затем последовательно с шагом  $0.05\text{ }^{\circ}\text{C}$  понижается температура термостата с интервалом по времени  $4\text{--}8\text{ ч}$  и более. Перед понижением температуры термостата показание термопары, установленной в образце, не меняется в течение  $1\text{ ч}$  и более. Стабилизация процесса охлаждения отображается на графике

выходом температурной кривой на постоянную величину (прямую линию). При некоторой отрицательной температуре – температуре начала заморзания грунта – происходит кристаллизация воды в порах, и как следствие лед через образец попадает в емкость с переохлажденной водой, инициируя ее заморзание. Этот момент отражается резким увеличением температуры датчиков термпар, расположенных в этой емкости. По окончании эксперимента определяется весовая влажность образца с точностью до 0.01 г/г. На проведение единичного эксперимента требуется одна–две недели. Для сопоставления с результатами описанного выше метода некоторые образцы затем были взяты для проведения экспериментов по измерению температуры начала заморзания методом “переохлаждения” [Лабораторные методы..., 1985].

Методика экспериментов, результаты которых представлены в настоящей работе, основана на работах с мембранными фильтрами и пористой керамикой [Колунин, Ишкова, 2015; Ишкова, Колунин, 2017] и включает новый элемент – компрессионное уплотнение грунта перед проведением измерений. Это, в свою очередь, заставило модифицировать конструкцию экспериментальной ячейки.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

По результатам экспериментов были построены графики, которые показывают связи между исследуемыми параметрами: влажностью каолиновой глины и компрессионным давлением (рис. 2), температурой начала заморзания и влажностью (рис. 3).

Данные эксперимента показывают, что метод “начала кристаллизации” воды дает более высокие значения температуры начала заморзания по сравнению с методом “переохлаждения” (см. рис. 3). Особенно велико различие при влажности образца до 0.34 г/г. Полученный диапазон температур

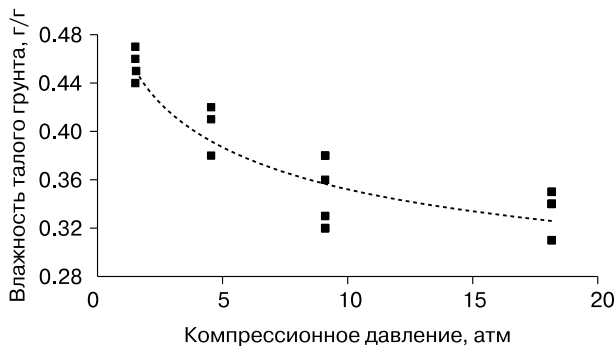


Рис. 2. Зависимость влажности каолиновой глины от компрессионного давления.

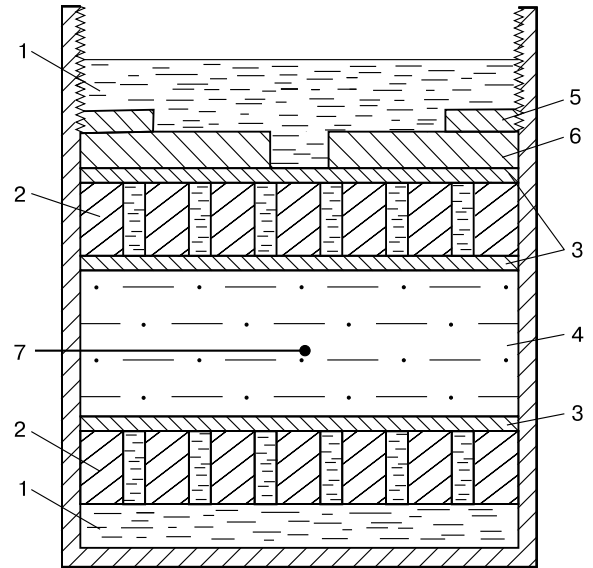


Рис. 1. Схема испытательной ячейки:

1 – вода; 2 – пластины из плексигласа; 3 – фильтровальная бумага; 4 – образец; 5 – стопорное кольцо; 6 – штамп; 7 – датчик термопары.

свидетельствует о повышении температуры начала заморзания пород при увеличении влажности талого грунта: от  $-1.2...-0.8$  °C при влажности 0.3 г/г, до  $-0.2...-0.1$  °C при влажности 0.40–0.45 г/г.

При малой влажности образцов грунта диапазон разброса значений температуры начала кристаллизации увеличивается, а при росте влажности – существенно уменьшается. Такой характер зависимости, по-видимому, есть следствие нелинейной зависимости температуры фазового равновесия вода–лед от радиуса капилляра. Температура заморзания воды в капилляре понижается с уменьшением его радиуса [Горелик, Колунин, 2002]. В данном эксперименте сначала замораживает вода в капиллярах большего размера. В свою очередь, максимальный радиус сквозного канала в

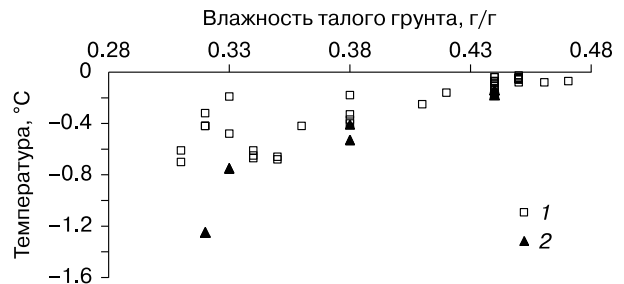


Рис. 3. Зависимость температуры начала заморзания каолиновой глины, измеренной методом “начала кристаллизации” воды (1) и методом “переохлаждения” (2), от влажности.

грунте уменьшается с понижением влажности грунта. Эта зависимость носит статистический характер – размер максимального сквозного канала будет различным для серии образцов данного типа грунта при одинаковой влажности. Вследствие нелинейной зависимости между температурой замерзания воды в капилляре и его радиусом отклонение температуры замерзания от среднего значения увеличивается с уменьшением среднего радиуса капилляра даже при фиксированном относительном отклонении радиуса капилляра от среднего.

Представленные экспериментальные данные позволяют выяснить, сопровождается ли распространение льда через грунт деформацией его скелета. Как отмечено выше, при измерении температуры начала замерзания грунта методом “начала кристаллизации” система находится в состоянии, близком к равновесному. Поскольку незамерзшая вода находится при атмосферном давлении, соотношение между разностью давлений в твердой и жидкой фазах воды и температурой среды следует из обобщенного закона Клапейрона–Клаузиуса:

$$p_i - p_w = -\frac{\kappa(T - T_0)}{V_i T_0}, \quad (1)$$

где  $p_i, p_w$  – давления в твердой и жидкой фазах воды, Па;  $p_w = 10^5$  Па;  $T$  – температура среды, К;  $\kappa$  – молярная теплота фазового перехода “лед–вода”, Дж/моль;  $V_i$  – молярный объем льда, м<sup>3</sup>/моль;  $T_0 = 273.15$  К.

На основании результатов измерений (рис. 2, 3) и уравнения (1) построен график зависимости избыточного давления во льду ( $\Delta p_i = p_i - p_w$ ), которое передается на скелет грунта, при температуре его распространения в пористой среде от компрессионного давления ( $p_c$ ) уплотняющей нагрузки (рис. 4). При больших нагрузках избыточное дав-

ление во льду меньше давления в скелете грунта, поэтому лед не может консолидировать грунтовые частицы и тем самым изменить структуру порового пространства. Обратная картина наблюдается для грунтов, уплотненных малыми нагрузками. При компрессионных давлениях менее 0.7 атм, что соответствует влажности грунта  $W = 0.44$  г/г, избыточное давление во льду  $\Delta p_i$  может превысить компрессионное давление  $p_c$ , тем самым создавая условия для деформирования скелета грунта и образования макровключений льда. На рис. 4 приведена линия равных значений избыточного давления во льду и компрессионного давления.

## ВЫВОДЫ

Рассмотренный метод “начала кристаллизации” воды дает более высокие значения температуры начала замерзания воды в каолиновой глине по сравнению с методом “переохлаждения”. Расхождение в определении величины температуры начала замерзания этими методами уменьшается с увеличением влажности каолиновой глины.

Наличие льда в каолиновой глине при температуре начала замерзания способно вызвать деформирование скелета, если влажность превышает 0.44 г/г.

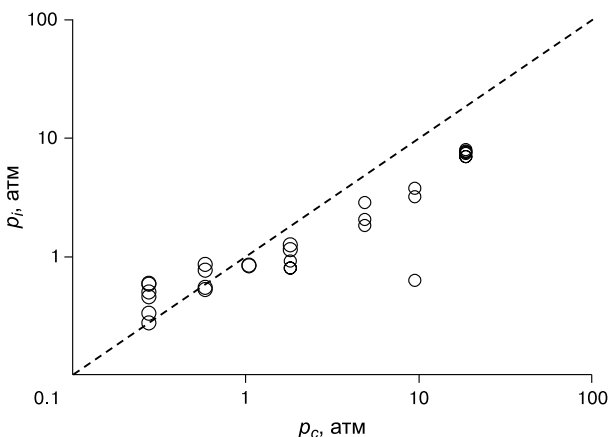
Предложенный метод определения температуры начала замерзания каолиновой глины является более точным относительно известного метода “переохлаждения”.

В связи с тем что эксперименты выполнены на образцах с однородной структурой, метод “начала кристаллизации” воды может быть применим только для подобных образцов грунта.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 8-38-00583 мол\_а). Работа выполнена по госзаданию, согласно Плану НИР ТюмНЦ СО РАН на 2018–2020 гг., протокол № 2 от 08.12.2017 (Приоритетное направление IX.135. Программа IX.135.2. Проект IX.135.2.4. Физико-механические и физико-химические модели эволюции состояния природно-технических систем в криосфере Земли).*

## Литература

- Горелик Я.Б.** Физика и моделирование криогенных процессов в литосфере / Я.Б. Горелик, В.С. Колунин. Новосибирск, Изд-во СО РАН, фил. “Гео”, 2002, 317 с.
- Гречищев С.Е.** Криогенные физико-геологические процессы и их прогноз / С.Е. Гречищев, Л.В. Чистотинов, Ю.Л. Шур. М., Недра, 1980, 383 с.
- Ершов Э.Д.** Фазовый состав влаги в мерзлых породах / Э.Д. Ершов, Ю.П. Акимов, В.Г. Черверев, Э.З. Кучуков. М., Изд-во Моск. ун-та, 1979, 189 с.
- Ишкова З.А., Колунин В.С.** Оценка максимального размера сквозных пор мембран типа МФАС различными методами // Приборы и техника эксперимента, 2017, № 3, с. 135–139, DOI: 10.7868/S0032816217030077.



**Рис. 4.** Зависимость между давлением во льду  $p_i$  при температуре начала замерзания и компрессионным давлением  $p_c$ .

Штриховая – линия равных значений  $p_i$  и  $p_c$ .

- Колунин В.С., Ишкова З.А.** Метод определения максимального размера сквозных пор керамики по температуре начала кристаллизации воды // Приборы и техника эксперимента, 2015, № 6, с. 125–128, DOI: 10.7868/S0032816215050080.
- Лабораторные** методы исследования мерзлых пород / Под ред. Э.Д. Ершова. М., Изд-во Моск. ун-та, 1985, 350 с.
- Попов А.И.** Мерзлотные явления в земной коре (криолитология). М., Изд-во Моск. ун-та, 1967, 304 с.
- Рогов В.В.** Основы криогенеза. Новосибирск, Акад. изд-во “Geo”, 2009, 203 с.
- Соломатин В.И.** Петрогенез подземных льдов. Новосибирск, Наука, 1986, 215 с.
- СП 25.13330.2012.** Основания и фундаменты на вечномерзлых грунтах. Актуализир. ред. СНиП 2.02.04-88. М., Минрегион России, 2012, 118 с.
- Старостин Е.Г.** Определение количества незамерзшей воды по кинетике кристаллизации // Криосфера Земли, 2008, т. XII, № 2, с. 60–64.
- Цытович Н.А.** Механика мерзлых грунтов. М., Высш. шк., 1973, 448 с.
- Чеверев В.Г.** Природа криогенных свойств грунтов. М., Науч. мир, 2004, 233 с.
- Чистотинов Л.В.** Миграция влаги в промерзающих неводонасыщенных грунтах. М., Наука, 1973, 144 с.
- Шумский П.А.** Основы структурного ледоведения. М., Изд-во АН СССР, 1955, 493 с.
- Horiguchi K., Miller R.D.** Experimental studies with frozen soil in an “ice sandwich” permeameter // Cold Reg. Sci. Technol., 1980, vol. 3, p. 177–183.
- Richards L.A., Campbell R.B., Heaton L.H.** Some freezing point depression measurements on cores of soil in which cotton and sunflower plants were wilted // Soil Sci. Soc. America Proc., 1950, vol. 14, p. 47–50.
- Ishkova Z.A., Kolunin V.S. Evaluation of the maximum size of through pores in MFAS-type membranes found by different methods. Instruments and Experimental Techniques, 2017, vol. 60, No. 3, p. 434–438.
- Kolunin V.S., Ishkova Z.A. A method for determining the maximal size of through pores of ceramics from the temperature of the water crystallization onset. Instruments and Experimental Techniques, 2015, vol. 58, No. 6, p. 825–827.
- Ershov E.D. (Ed.). Laboratornye metody issledovaniya merzlykh porod [Methods for Laboratory Studies of Frozen Soils]. Moscow, Moscow University Press, 1985, 350 p. (in Russian).
- Popov A.I. Merzlotnye yavleniya v zemnoy kore (kriolitologiya) [Cryogenic Phenomena in the Earth’s Crust (Cryolithology)]. Moscow, Moscow University Press, 1967, 304 p. (in Russian).
- Rogov V.V. Osnovy kriogeneza [The Foundations of Cryogenesis]. Novosibirsk, Academic Publishing House “Geo”, 2009, 203 p. (in Russian).
- Solomatina V.I. Petrogenез podzemnykh l’dov [Petrogenesis of Ground Ice]. Novosibirsk, Nauka, 1986, 215 p. (in Russian).
- SP 25.13330.2012. Construction Rules. Soil bases and foundations on permafrost. SNiP 2.02.04-88, updated edition. Moscow, Minregion RF, 2012, 118 p. (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).
- Tsytovich N.A. Mekhanika merzlykh gruntov [Mechanics of Frozen Soils]. Moscow, Vysshaya Shkola, 1973, 448 p. (in Russian).
- Cheverev V.G. Priroda kriogennykh svoystv gruntov [The Nature of Cryogenic Properties of Soils]. Moscow, Nauchnyi Mir, 2004, 234 p. (in Russian).
- Chistotinov L.V. Migratsiya vlagi v promerzayushchikh nevodonasyschennykh gruntakh [Water Migration in Freezing Unsaturated Soils]. Moscow, Nauka, 1973, 144 p. (in Russian).
- Shumsky P.A. Osnovy strukturnogo ledovedeniya [The Foundations of Structural Ice Studies]. Moscow, Izd-vo AN SSSR, 1955, 493 p. (in Russian).
- Horiguchi K., Miller R.D. Experimental studies with frozen soil in an “ice sandwich” permeameter. Cold Reg. Sci. Technol., 1980, vol. 3, p. 177–183.
- Richards L.A., Campbell R.B., Heaton L.H. Some freezing point depression measurements on cores of soil in which cotton and sunflower plants were wilted. Soil Sci. Soc. America Proc., 1950, vol. 14, p. 47–50.

## References

*Поступила в редакцию 26 ноября 2018 г.,  
после доработки – 25 июня 2019 г.,  
принята к публикации 8 июля 2019 г.*