

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ НЕЗАМЕРЗШЕЙ ВОДЫ В МИНЕРАЛЬНОЙ ПОЧВЕ

А.Ю. Каравайский¹, Ю.И. Лукин¹, Е.И. Погорельцев^{1,2}

¹ Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,
660036, Красноярск, Академгородок, 50/38, Россия; rsdak@ksc.krasn.ru

² Институт инженерной физики и радиоэлектроники, Сибирский федеральный университет,
660074, Красноярск, ул. Киренского, 28, кор. 12Б, Россия

Путем совместных измерений содержания незамерзшей воды в мерзлой естественной минеральной почве диэлектрическим, калориметрическим и контактным методами подтверждена возможность практического применения диэлектрического метода для измерения содержания незамерзшей воды. Количество незамерзшей воды в калориметрическом и контактном методах оценивалось путем измерения влажности образцов за счет содержания незамерзшей воды, в диэлектрическом методе – путем измерения максимального содержания связанной воды. Определено, что значения влажности за счет содержания незамерзшей воды, измеренные с помощью калориметрического метода для образцов одного типа почвы с разной первоначальной влажностью, различаются в пределах 17 %. Значения влажности за счет содержания незамерзшей воды, найденные контактным методом, и значения содержания связанной воды в мерзлой почве, найденные диэлектрическим методом, лежат в диапазоне значений, измеренных с помощью калориметрического метода. Значения содержания связанной воды, найденные диэлектрическим методом, и значения влажности за счет содержания незамерзшей воды, полученные контактным методом, различаются не более чем на 17 %.

Ключевые слова: минеральные почвы, калориметрия, диэлектрическая проницаемость, незамерзшая вода, связанная вода.

DIELECTRIC METHOD FOR MEASURING THE CONTENT OF UNFROZEN WATER IN MINERAL SOIL

A.Yu. Karavayskiy¹, Yu.I. Lukin¹, E.I. Pogoreltsev^{1,2}

¹ Kirensky Institute of Physics, SB RAS,
Academgorodok 50/38, Krasnoyarsk, 660036, Russia; rsdak@ksc.krasn.ru

² Institute of Engineering Physics and Radioelectronics, Siberian State University,
Kirenskiy str. 28, kor. 12B, Krasnoyarsk, 660074, Russia

The possibility of using the dielectric method to determine the unfrozen water content in the frozen natural mineral soil was proved by establishing the relationship between the contents of soil water forms measured by the dielectric, calorimetric, and contact methods. The unfrozen water content in the sample was measured by the calorimetric and contact methods. In the dielectric method, it was estimated by measuring the maximum content of bound water. The unfrozen water content measured by the calorimetric method in the soil samples with different initial water contents varied within 17 %. The unfrozen water content measured by the contact method and the bound water content determined by the dielectric method were within the ranges of values determined by the calorimetric method. The values of the bound water content obtained by the dielectric method and the unfrozen water content obtained by the contact method differed by no more than 17 %.

Keywords: mineral soils, calorimetric method, permittivity, unfrozen water, bound water.

ВВЕДЕНИЕ

Измерение влажности почвы представляет интерес для многих областей хозяйственной и научной деятельности, таких как сельское хозяйство, лесное хозяйство и метеорология. Для измерения содержания воды в почве широко используются электромагнитные методы [Lesaignoux et al., 2013; Lekshmi et al., 2014; Bobrov et al., 2019; Muhammad, Almushfi, 2020]. Большинство электромагнитных методов измерения содержания влаги в почве используют данные зависимости комплекс-

ной диэлектрической проницаемости (КДП) от влажности в килогерцовом и гигагерцовом диапазонах частот электромагнитного поля [Pardo Lara et al., 2020; Mavrovic et al., 2021]. Для практического применения на основе развитых методик разработаны и широко используются электромагнитные измерители влажности незамерзших почв.

Во многих работах отмечается важность проведения исследований по определению количества незамерзшей воды в мерзлых почвах [Анд-

рианов, 1936; Апанян, 1961; Нерсесова, Цытович, 1963; Цытович, 1973; Фролов, 1998; Методы..., 2004; Кузьмин, Слепцова, 2019; Horiguchi, 1985; Zhang et al., 2010; Kozłowski, 2016; Hu et al., 2020]. В настоящее время существуют методики, позволяющие измерять содержание незамерзшей воды, например следующие: ядерно-магнитный резонанс (ЯМР) [Turov, Leboda, 1999; Watanabe, Mizoguchi, 2002], калориметрический метод [Григорьев, 2020; Kozłowski, 2003a, 2007, 2016], водно-потенциометрический метод [Чувиллин и др., 2020]. Отметим также методики определения содержания связанной воды, предполагающие измерения КДП мерзлых почв [Fabbri et al., 2006; Mironov, Savin, 2015; Mironov et al., 2018, 2020]. В качестве стандартных методов измерения используется десорбционный [Чевеверев и др., 2005] и контактный методы [ГОСТ Р 59537-2021, 2021]. Суть десорбционного метода состоит в определении равновесной влажности грунта по отношению к паровой фазе эталонного раствора, для которого известна температура начала замерзания. Суть контактного метода заключается в насыщении воздушно-сухого грунта водой при его контакте со льдом при заданной отрицательной температуре и измерении относительного количества поглощенной грунтом воды с момента достижения фазового равновесия.

Каждый метод использует результаты исследований определенных физических свойств почвенной смеси почва–вода. Например, в калориметрических измерениях исследуются тепловые свойства, анализируя которые, можно рассчитать количество воды, испытавшей фазовый переход. Диэлектрические методы измерения влажности предполагают использование модели КДП, учитывающей КДП различных форм почвенной воды: несвязанной и связанной. В мерзлых почвах несвязанная вода присутствует в виде льда. Известно, что относительная диэлектрическая проницаемость (ДП) связанной воды отличается от ДП льда в мерзлой почве и несвязанной воды в талой почве. Согласно результатам работы [Mironov, Lukin, 2011], вещественная часть ДП связанной воды в мерзлой почве на частоте 8 ГГц уменьшалась от 90 до 9 в процессе замораживания почвы. Поэтому важен правильный учет КДП связанной воды в диэлектрических моделях почв, используемых в измерителях влажности за счет содержания незамерзшей воды. Однако изменение КДП мерзлой минеральной почвы с изменением температуры не являлось безусловным признаком того, что связанная вода остается в жидком состоянии. Следовательно, возможность применения диэлектрического метода для количественного измерения незамерзшей воды в почвах требует дополнительных исследований.

Данный вопрос рассматривался ранее в работе [Mironov et al., 2018], где были проведены со-

вместные диэлектрические и калориметрические исследования Na-бентонитовой глины. Используя рефракционную диэлектрическую модель, авторы смогли с помощью диэлектрических измерений определить содержание связанной воды в Na-бентонитовой глине в качестве параметра модели. Было показано, что найденное содержание связанной воды в мерзлой Na-бентонитовой глине совпадает в пределах погрешностей измерений с содержанием незамерзшей воды. Авторы предположили, что этот вывод может быть распространен и на другие типы почв, однако предположение требует экспериментального обоснования. В то же время предложенный в [Mironov et al., 2018] подход нахождения содержания незамерзшей воды калориметрическим методом вносит дополнительные погрешности, связанные с запаздыванием регистрации теплового потока измерительным прибором. Несколько иной способ измерения содержания незамерзшей воды был реализован в работе [Kozłowski, 2003a]. Предложенный в [Kozłowski, 2003a] метод предполагает использование в расчетах содержания незамерзшей воды данных калориметрического сигнала всего процесса фазового перехода. Этот метод позволяет не только найти температурную зависимость содержания незамерзшей воды в мерзлой почве, но и определить температуру окончания плавления образца, которая также является значимой физической характеристикой для минеральных почв.

В настоящей статье представлены результаты измерений содержания незамерзшей воды калориметрическим, контактным и диэлектрическим методами в мерзлой минеральной почве п-ова Ямал с целью доказать, что диэлектрический метод наряду с другими может быть использован для измерения содержания незамерзшей воды в мерзлой минеральной почве.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Описание образцов. В качестве исследуемого образца была выбрана естественная минеральная почва региона арктической тундры п-ова Ямал (70°16'52" с.ш., 68°53'29" в.д.). Образец почвы был извлечен с глубины 5–15 см и относится к илстым глинам с содержанием глинистой фракции 41.3%. Гранулометрический состав почвы (%): песок 1.6, ил 57.1, глина 41.3. Минеральный состав почвы (%): кварц 60, полевой шпат 20–25, плагиоклаз 5, слюда и хлорит – примеси, смектит и амфибол – следовые количества. Исследовались образцы почвы с различной влажностью – от сухой до наименьшей влагоемкости (максимальное содержание воды, удерживаемое в почве капиллярными силами). Перед измерениями образцы заданной влажности были приготовлены следующим образом. Необходимое количество дистиллированной воды было добавлено в сухую почву.

Полученную смесь почва–вода герметично запечатывали и оставляли на 7 сут, для того чтобы вода могла равномерно распределиться по образцу, и добавленная вода адсорбировалась на поверхности частиц. После с образцами проводили измерения.

Калориметрический метод. Для калориметрических измерений использовался дифференциально сканирующий калориметр (ДСК) DSC 204 F-1 Phoenix (NETZSCH). Для измерения теплоемкости образец влажной минеральной почвы помещали в алюминиевый контейнер ($V = 25 \text{ мм}^3$, $d = 6 \text{ мм}$). Масса образца в контейнере находилась в пределах от 42 до 93 мг (см. таблицу). Массу контролировали взвешиванием на весах с точностью измерения 0.5 мг. Взвешивание осуществляли до процедуры измерения, после измерения и после высушивания смеси. Высушивание смеси осуществляли при температуре $104 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 8 ч. После взвешивания рассчитывалась массовая влажность образцов (m_g), которая определяется как отношение массы воды (m_w) в почве к массе сухой почвы (m_d). Дополнительно проводили контроль возможных потерь воды во время измерений. Измерения проводили в процессе нагревания образца с постоянной скоростью 1 К/мин . Данная скорость нагрева была выбрана как оптимальная для сокращения продолжительности одного эксперимента при сохранении соответствующей чувствительности и разрешающей способности оборудования. Обработка экспериментальных данных проводилась с использованием программного пакета NETZSCH Proteus Thermal Analysis.

Калориметр имеет две измерительные ячейки: одна предназначена для исследуемого образца, вторая остается пустой. Расположение и конструкция ячеек выполнены максимально симметрично (одинаковые тигли, одинаковые сенсоры, одинаковое расстояние от нагревателя до сенсора и т. д.). Каждая ячейка оборудована индивидуальным тепловым датчиком и микронагревателем. Экспериментальный сигнал, измеренный калориметром, несет в себе информацию не только об изучаемом явлении, но и об особенностях метода, конструкции прибора и условиях проведения эксперимента. Независимо от конструкции устройства вместо реального теплового потока $q(T)$ калориметр измеряет некоторую экспериментальную кривую теплового потока $h(T)$. Наличие термического сопротивления между образцом и тепловым датчиком приводит к эффекту уширения экспериментальной кривой. При увеличении скорости изменения температуры данное уширение экспериментальной кривой проявляется сильнее. В связи с этим (независимо от конструкции калориметра) полученные при его использовании экспериментальные кривые теплового потока $h(T)$ не являются

Характеристики измеренных образцов

Номер	Масса, мг		Массовая влажность, г/г	Общее количество тепла, мДж
	образец влажный	вода		
1	47.12	2.4	0.054	0
2	50.35	4.37	0.095	231.6
3	42.65	3.9	0.101	308.3
4	47.20	5.3	0.126	421.5
5	60.04	7.56	0.144	1093.3
6	52.15	7.9	0.179	1440.9
7	55.16	9.4	0.205	1859.9
8	64.20	13.0	0.254	2691.3
9	64.41	13.3	0.260	2852.1
10	57.93	12.53	0.276	2934.7
11	93.38	22.58	0.319	5524.4
12	62.26	15.77	0.339	4041.3

ся истинными [Хеммингер, Хене, 1989; Емелина, 2009; Kozłowski, 2003a]. Из-за этой особенности возникают трудности с вычислением содержания незамерзшей воды m_w при конкретной температуре, что может приводить к ошибкам, если метод расчета не позволяет получить реальный сигнал теплового потока. Такой метод был использован в работе [Mironov et al., 2018].

Для выделения сигнала реального теплового потока на первом этапе проводят калибровочные измерения тепловых потоков веществ, термодинамические характеристики фазовых переходов которых известны. Далее с помощью деконволюции рассчитывают аппаратную функцию, описывающую влияние элементов прибора на экспериментальный сигнал. После чего применяют деконволюцию к регистрируемому сигналу образца, термодинамические характеристики фазовых переходов в котором требуется измерить. С учетом найденной аппаратной функции получают сигнал реального теплового потока. Данная процедура подробно описана в работе [Kozłowski, 2003a]. Дополнительно этот метод позволяет найти и температуру окончания плавления, при которой весь лед переходит в жидкую фазу. Для дистиллированной воды вне почвы при нормальных условиях она равна $0 \text{ }^\circ\text{C}$, для почвенной воды эта температура может быть отрицательной вблизи $0 \text{ }^\circ\text{C}$. В то же время данный метод усложняется необходимостью применения численного анализа.

Метод восстановления реального сигнала теплового потока [Kozłowski, 2003a; Kozłowski, Nartowska, 2013] был протестирован и использован для расчета содержания незамерзшей воды. В результате измерений были записаны ДСК-сигналы в зависимости от температуры и общее количество поглощенного тепла (Δh) для каждого измеренного образца (см. таблицу). В качестве примера на рис. 1 для некоторых влажностей приведены экспериментальные ДСК-пики.

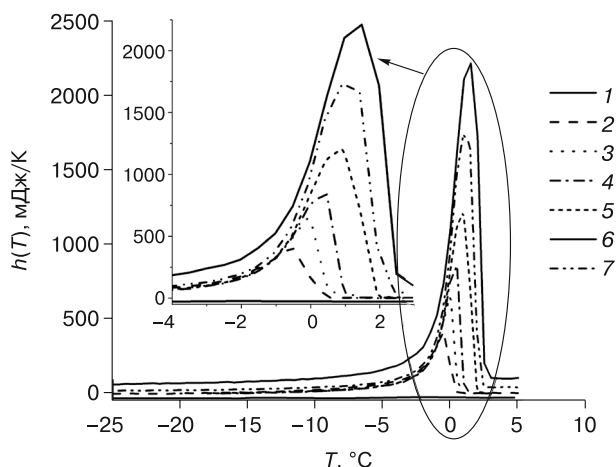


Рис. 1. Эндотермические пики для образцов минеральной почвы в зависимости от температуры с различной массовой влажностью (m_g):

1 – 0.054 г/г; 2 – 0.144 г/г; 3 – 0.178 г/г; 4 – 0.205 г/г; 5 – 0.276 г/г; 6 – 0.319 г/г; 7 – 0.339 г/г.

Экспериментальная кривая теплового потока $h(T)$ может быть трансформирована в реальный тепловой поток $q(T)$ с применением аппаратной функции $a(T)$. Аппаратная функция описывает влияние элементов измерительной установки на регистрируемый сигнал теплового потока и для одинаковых условий эксперимента не зависит от измеряемого вещества. Функция $a(T)$ позволяет установить связь между измеренным и реальным сигналами теплового потока и равна отклику экспериментальной установки на единичный импульс теплового потока, вызванного фазовым переходом в образце.

Аппаратная функция может быть найдена в эмпирическом виде путем измерения вещества, претерпевающего фазовый переход в рассматриваемом диапазоне температур, термодинамические параметры которого известны (в нашем случае таким веществом была дистиллированная вода):

$$a(T_0 - T) = \frac{h(T_0 - T)}{\Delta h}, \quad (1)$$

где $h(T)$ – экспериментальная функция теплового потока, Дж/К; Δh – общее количество поглощенного тепла при температуре T_0 , Дж; $a(T)$ – аппаратная функция используемого калориметра.

Наблюдаемая функция теплового потока была разделена на число конечных элементов шириной $\Delta T_i = T_{i+1} - T_i$, для каждого из которых сопоставлено некоторое значение теплового потока $h(T_i)$. Аппаратная функция также была разделена на интервалы такой же ширины. Выражение для наблюдаемого теплового потока $h(T_j)$ при некотором значении температуры T_j записывается в виде конволюции в дискретном виде аппаратной функ-

ции $a(T)$ и реального теплового потока $q(T)$ следующим образом:

$$h(T_j) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=i}^{i+m-1} a(T_j - T_i) q(T_i) \Delta T_i, \quad (2)$$

где n – число элементов наблюдаемой функции; m – число элементов аппаратной функции. Экспериментальная функция реального теплового потока определяется в результате решения уравнения (2) относительно неизвестной величины $q(T_i)$ численным методом путем минимизации функционала следующего вида:

$$D_k = \sum_{i=1}^n (h(T_i) - h_k(T_i))^2. \quad (3)$$

Здесь D_k – сумма квадратов разности величин измеренного и рассчитанного по формуле (2) тепловых потоков, соответственно $h(T_i)$ и $h_k(T_i)$. Таким образом, по температурной зависимости $a(T)$ и $h(T)$ с помощью уравнений (1)–(3) могут быть восстановлены реальные тепловые пики, связанные с процессами фазовых переходов в образце.

Для того чтобы рассчитать удельное содержание незамерзшей воды, было использовано уравнение

$$m_u(T_i) = w - \sum_{j=i}^n \frac{100q(T_j)\Delta T_j}{\lambda m_s}, \quad (4)$$

где $m_u(T_i)$ – массовое содержание незамерзшей воды при температуре T_i , %; λ – удельная теплота плавления льда, Дж/г; w – общее содержание воды в образце по массе, %; m_s – масса сухой почвы, г.

Диэлектрический метод. Для проведения диэлектрических измерений был использован диэлектрический измерительный комплекс, в который входят векторный анализатор цепей Keysight N5232, температурная камера SU-241 Espres, коаксиальный измерительный контейнер и персональный компьютер.

Измеряемый образец почвы с заданной влажностью помещали в контейнер, выполненный в виде коаксиального волновода. Длина контейнера составляла 37 мм, его радиус 7 мм и радиус центрального проводника 3 мм. Измерения были проведены в температурном диапазоне от -30 до 0 °C. Для поддержания стабильной заданной температуры образца использована температурная камера SU-241 Espres. Точность установки температуры в камере составила 0.1 °C. Векторный анализатор цепей позволяет измерять в диапазоне частот от 300 кГц до 20 ГГц частотные спектры элементов матрицы рассеяния (S) подключенного четырехполюсника, который состоит из последовательно включенных контейнера и переходников, согласующих разъемы контейнера и векторного анализатора. С помощью векторного анализатора цепей была записана амплитуда и фаза компонентов матрицы рассеивания (S_{11} и S_{12}) в частотном диа-

пазоне 0.05–15 ГГц. С помощью методики работ [Mironov et al., 2010, 2013] с использованием S-элементов матрицы рассеяния были получены частотные спектры вещественной и мнимой частей комплексного показателя преломления (КПП) влажных образцов минеральной почвы:

$$n_s^* = n_s + i\kappa_s,$$

где n_s , κ_s – показатель преломления (ПП) и нормированный коэффициент затухания (НКЗ) электромагнитной волны в измеряемом образце соответственно.

В результате были получены значения ПП и НКЗ для образцов минеральной почвы с различными влажностями. Для определения содержания связанной воды в образцах почвы были выбраны частоты 500 МГц, 1.4 и 6.9 ГГц. Контактные измерения с помощью датчиков влажности могут осуществляться с использованием измерителей влажности, основанных на методе рефлектометрии во временной области (Time Domain Reflectometry, TDR) с частотным диапазоном спектра от 10 МГц до 3 ГГц [Topp et al., 2000]. Для того чтобы уменьшить влияние глинистой фракции на точность измерения влажности в работе [Lin, 2003] предложено использовать диапазон частот 0.5–1.0 ГГц. В связи с этим была выбрана частота 500 МГц. Частоты 1.4 и 6.9 ГГц использованы с целью показать, что содержание связанной воды в мерзлой почве не зависит от частоты, кроме того, данные частоты широко применяются при дистанционном зондировании Земли радиофизическими методами.

В качестве примера для некоторых температур на рис. 2 представлены зависимости приведенных ПП $(n_s - 1)/\rho_d$ и НКЗ (κ_s/ρ_d) от влажности (ρ_d – плотность высушенной почвы).

Для определения содержания незамерзшей воды использовано рефракционное уравнение смеси с двумя формами почвенной воды в следующем виде [Mironov et al., 2017, 2020]:

$$\frac{n_s - 1}{\rho_d} = \begin{cases} \frac{n_m - 1}{\rho_m} + \frac{n_b - 1}{\rho_b} m_g, & m_g \leq m_{gt}, \\ \frac{n_m - 1}{\rho_m} + \frac{n_b - 1}{\rho_b} m_{gt} + \frac{n_i - 1}{\rho_i} (m_g - m_{gt}), & m_g \geq m_{gt}, \end{cases} \quad (5)$$

$$\frac{\kappa_s}{\rho_d} = \begin{cases} \frac{\kappa_m}{\rho_m} + \frac{\kappa_b}{\rho_b} m_g, & m_g \leq m_{gt}, \\ \frac{\kappa_m}{\rho_m} + \frac{\kappa_b}{\rho_b} m_{gt} + \frac{\kappa_i}{\rho_i} (m_g - m_{gt}), & m_g \geq m_{gt}. \end{cases} \quad (6)$$

Здесь индексы s , d , m , b и i относятся к влажной почве, сухой почве, минеральному компоненту, связанной воде и льду соответственно; m_{gt} – максимальное содержание связанной воды при фиксированной температуре; m_g – массовая влажность образца, г/г.

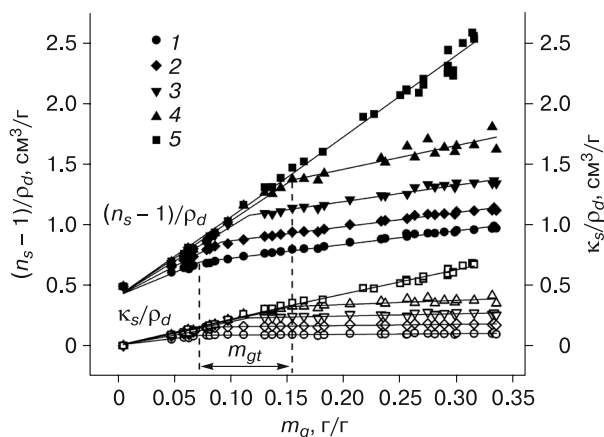


Рис. 2. Приведенный показатель преломления $(n_s - 1)/\rho_d$ и нормированный коэффициент затухания (κ_s/ρ_d) электромагнитной волны, измеренные в почве при различных температурах в зависимости от массовой влажности (m_g) на частоте 500 МГц.

1 – $T = -30$ °C; 2 – $T = -15$ °C; 3 – $T = -5$ °C; 4 – $T = -1$ °C; 5 – $T = 0$ °C.

Уравнения (5), (6) описывают зависимость от массовой влажности приведенных определенным образом к единой плотности величин ПП и НКЗ влажной почвы кусочно-линейными функциями с точками излома, соответствующими максимальному содержанию связанной воды m_{gt} . Как видно на рис. 2, значения КПП в зависимости от влажности действительно могут быть описаны кусочно-линейной функцией. Аппроксимация экспериментальных значений ПП и НКЗ с использованием уравнений (5), (6) дает возможность определить значение m_{gt} в мерзлой почве при каждой температуре измерений. Значение m_{gt} разделяет области влажностей, относящиеся к связанной воде и льду. На рис. 2 видно, что m_{gt} изменяется от 0.07 при температуре -30 °C до 0.15 при температуре -1 °C, что отмечено вертикальными штриховыми линиями. Совместно с экспериментальными значениями на рис. 2 линиями показаны результаты аппроксимации с использованием уравнений (5) и (6) в качестве теоретических функций.

Тестирование методов на примере измерения содержания незамерзшей воды в Na-бентонитовой глине. В работе [Mironov et al., 2018] приведены результаты совместных калориметрических и диэлектрических исследований содержания незамерзшей воды и связанной воды в Na-бентонитовой глине. В этой работе был предложен калориметрический метод для определения содержания незамерзшей воды из экспериментальной кривой теплового потока без восстановления реального теплового потока. Однако благодаря вы-

бранной относительно небольшой скорости изменения температуры (5 К/мин) данный метод показал достаточно хорошее согласие с результатами измерений содержания связанной воды, полученных диэлектрическим методом. В то же время трудно предварительно выбрать скорость изменения температуры при проведении калориметрических измерений, при которой можно пренебречь отличием измеренного сигнала теплового потока от реального. Поэтому имеет смысл для калориметрических измерений применить метод из работ [Kozłowski, 2003a; Kozłowski, Walaszczyk, 2014], предполагающий восстановление реального теплового потока с использованием аппаратной функции, полученной в ходе предварительных калориметрических измерений.

Для того чтобы оценить применимость метода измерения содержания незамерзшей воды без восстановления реального теплового сигнала применительно к естественным минеральным почвам, были проведены тестовые расчеты влажностей за счет содержания незамерзшей воды образцов На-бентонитовой глины из данных ДСК-измерений, приведенных в [Mironov et al., 2018]. Далее проведено сравнение результатов расчета из данных регистрируемого сигнала теплового потока с результатами, полученными с помощью метода, предполагающего восстановление реального сигнала. На рис. 3 приведены температурные зависимости максимального содержания связанной воды в мерзлой На-бентонитовой глине, а также влажностей за счет содержания незамерзшей воды, рассчитанных из данных калориметрических измерений с использованием различных методик: расчетов из регистрируемого прибором сигнала и из восстановленного реального сигнала теплового потока. Значения влажности за счет содержания незамерзшей воды, определенные по методу из [Mironov et al., 2018], вычислялись с помощью выражения

$$m_u = \frac{\Delta h}{\lambda_{li} m_d} + m_{un}, \quad (7)$$

где λ_{li} – удельная теплота плавления льда в незамерзшую воду, равная 291 Дж/г; m_{un} – содержание незамерзающей воды (количество воды, которое не претерпевает фазовый переход в рассматриваемом диапазоне температур); Δh – общее количество поглощенного тепла.

На рис. 3 видно, что значения m_u , рассчитанные двумя методами, соответствуют друг другу до температуры -10 °С, при температурах выше -10 °С начинаются расхождения. Это связано с тем, что метод работы [Mironov et al., 2018] не учитывает разницу между экспериментальной функцией теплового потока и реальным тепловым потоком. В момент, когда температура образца мерзлой глины достигает температуры окончания плавления льда (для некоторых образцов она составила -3 °С), наблюдается начало расхождения между значениями m_u и максимального содержания связанной воды. Значение влажности, полученное с помощью калориметрического метода, соответствует содержанию всей воды в образце, включая связанную и свободную воду, различить которые используемым калориметрическим методом невозможно, тогда как диэлектрический метод позволяет определить долю связанной воды и в талой почве. В мерзлой почве калориметрический и диэлектрический методы определяют относительное содержание одной формы воды – незамерзшей.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Содержание незамерзшей воды. Методика измерения влажности за счет содержания незамерзшей воды с процедурой восстановления реального сигнала теплового потока [Kozłowski, 2003a; Kozłowski, Walaszczyk, 2014], протестированная на образцах На-бентонитовой глины, была применена к образцам естественной минеральной почвы. Аппаратная функция $a(T)$ была определена из калориметрического пика $h(T)$, полученного для образца дистиллированной воды массой 22 мг. Удельная теплота плавления дистиллированной воды измерена равной 327 Дж/г. Это немного ниже табличного значения $\lambda = 334$ Дж/г, но очень близко к нему. Наблюдаемый пик был разделен на области шириной $\Delta T = 0.2$ К. С помощью формулы (1) была получена экспериментальная дискретная аппаратная функция используемого калориметра (рис. 4).

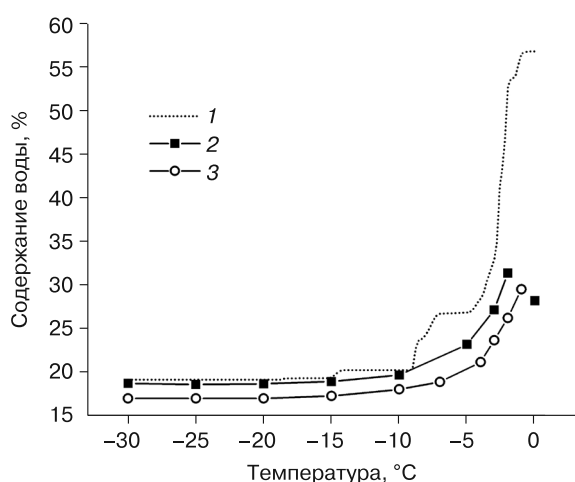


Рис. 3. Зависимость содержания связанной воды (m_{gt}) и содержания незамерзшей воды (m_u) от температуры для На-бентонитовой глины.

1 – содержание незамерзшей воды, полученное методом из [Kozłowski, 2003a] для образца с влажностью $m_g = 0.58$ г/г; 2 – максимальное содержание связанной воды, определенное из диэлектрических измерений; 3 – содержание связанной воды, полученное методом из [Mironov et al., 2018].

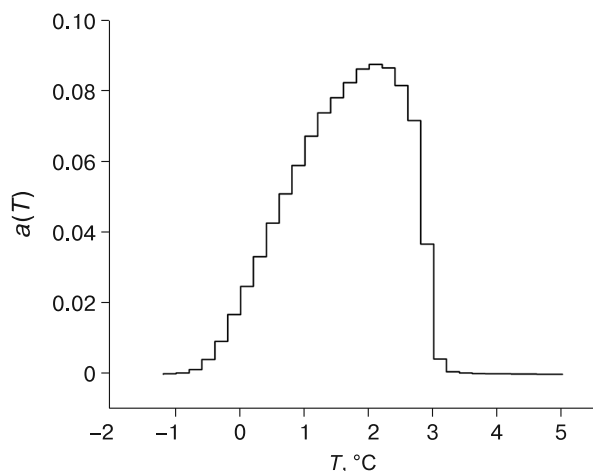


Рис. 4. Аппаратная функция $a(T)$, полученная для образца дистиллированной воды массой 22 мг.

Далее, решая уравнение (2) с помощью численного метода минимизации функционала (3), был найден реальный тепловой поток $q(T)$ от образцов почвы различных влажностей. Так же как с дистиллированной водой, исходный тепловой сигнал был разделен на области шириной $\Delta T = 0.2$ К. В результате численного моделирования получено наилучшее соответствие между наблюдаемыми калориметрическими пиками и расчетными. С использованием полученной температурной зависимости теплового потока от образцов почвы $q(T)$ и уравнения (4) были рассчитаны влажности за счет содержания незамерзшей воды для измеренных образцов мерзлой почвы (рис. 5). Температура окончания плавления льда в почве для исследуемых образцов изменялась от -2.8 до -0.6 °С. На рис. 5 хорошо видна закономерность: чем ниже влажность исследуемого образца, тем ниже температура окончания плавления.

Максимальное содержание связанной воды. В результате анализа зависимостей от влажности приведенных ПП и НКЗ образцов исследуемой почвы, полученных в результате диэлектрических измерений (см. рис. 2), в мерзлой почве было идентифицировано две формы почвенной воды: связанная вода и лед. По данным [Mironov et al., 2018], в мерзлой Na-бentonитовой глине был идентифицирован лед и две формы связанной воды, а именно, прочносвязанная и рыхлосвязанная. Такое различие между естественными минеральными почвами и бентонитовой глиной обусловлено тем, что в глинах удельная площадь поверхности существенно выше, чем в минеральных почвах, а следовательно, и содержание воды, связанной частицами глины, будет больше. В минеральных почвах, где количество воды, связанной на частицах почвы, меньше, разделить прочносвязанную и рыхлосвязанную воду не удается, что

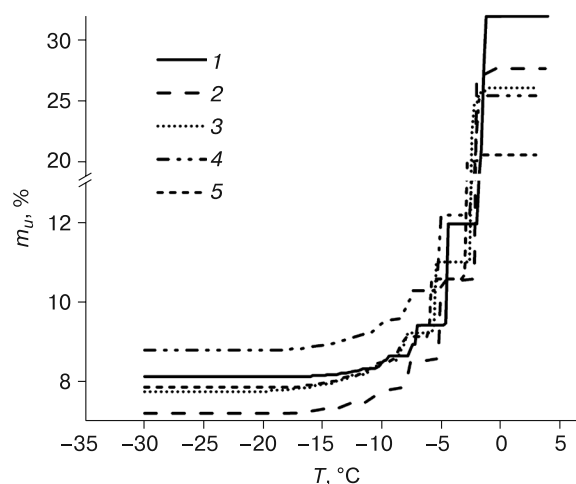


Рис. 5. Зависимость содержания незамерзшей воды (m_u) от температуры для образцов минеральной почвы с различной массовой влажностью (m_g):

1 – 0.310 г/г; 2 – 0.276 г/г; 3 – 0.260 г/г; 4 – 0.254 г/г; 5 – 0.205 г/г.

подтверждается в [Mironov et al., 2017, 2020] на примере нескольких минеральных почв. Это следует из рис. 2, где хорошо различимы два отрезка кусочно-ломаной функции, наклон каждого из которых к оси влажности определяется диэлектрической проницаемостью определенной формы воды.

С использованием уравнений (5), (6) и метода аппроксимации к влажностным зависимостям ПП и НКЗ были получены значения максимального содержания связанной воды на трех частотах в зависимости от температуры (рис. 6). На рис. 6

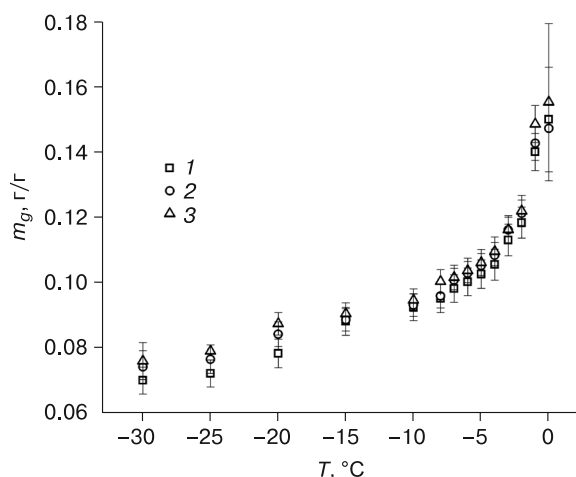


Рис. 6. Зависимость максимального содержания связанной воды в образцах минеральной почвы (m_g) от температуры на частотах:

1 – 500 МГц; 2 – 1.4 ГГц; 3 – 6.9 ГГц.

видно, что различия значений максимального содержания связанной воды, найденных на разных частотах электромагнитной волны, находятся в пределах погрешности измерения. Подобные оценки были проведены в работе [Mironov et al., 2018] для образцов Na-бентонитовой глины, где получены такие же результаты. Можно сделать вывод, что содержание связанной воды в мерзлых минеральных почвах не зависит от частоты электромагнитной волны в исследуемом диапазоне частот.

Поскольку диэлектрические свойства связанной воды отличаются от диэлектрических свойств льда, при создании диэлектрических моделей мерзлых почв для использования в измерителях влажности необходим правильный учет ДП каждой формы почвенной воды. С использованием рефракционной модели (5), (6) были найдены значения КДП связанной воды и льда в образцах мерзлой почвы на частоте 500 МГц (рис. 7). На рис. 7 видно уменьшение величин вещественной и мнимой частей КДП связанной воды с понижением температуры. Так, вещественная часть КДП связанной воды уменьшается с 93 при температуре 0 °С до 43 при температуре -30 °С. Заметных изменений КДП льда не обнаружено во всем рассматриваемом температурном диапазоне.

Получив температурные зависимости влажности за счет содержания незамерзшей воды и содержания связанной воды, найденные диэлектрическим и calorиметрическим методами, можно сравнить их (рис. 8). На рис. 8 видно, что влажность за счет содержания незамерзшей воды слабо меняется в диапазоне температур от -30 до -15 °С

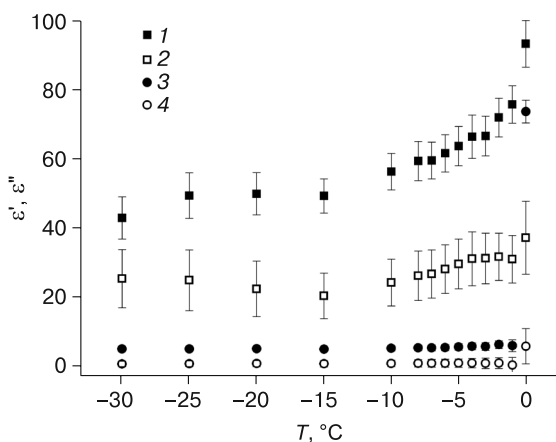


Рис. 7. Зависимость вещественной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости (ϵ' , ϵ'') связанной воды и льда в мерзлой минеральной почве от температуры на частоте 500 МГц.

1, 2 – действительная и мнимая части комплексной диэлектрической проницаемости связанной воды; 3, 4 – то же для льда.

и для образцов с различной исходной влажностью варьирует в пределах 1.6 %. Данную форму воды можно отнести к незамерзающей в рассматриваемом диапазоне температур. Подобные вариации были обнаружены также в работе [Kozłowski, 2003b] для бентонитовой глины. В диапазоне температур -30...-15 °С максимальное содержание связанной воды m_{gr} , измеренное для рассматриваемой почвы диэлектрическим методом и равное 7.4 %, также находится в пределах вариации содержания незамерзающей воды. Следовательно, содержание незамерзающей воды при температурах ниже -15 °С может быть определено диэлектрическим и calorиметрическим методами. В диапазоне температур -15...-2 °С видно, что максимальное содержание связанной воды находится в пределах вариаций содержания незамерзшей воды. Это также доказывает, что два разных метода позволяют измерить содержание одной и той же формы воды.

Расхождения между величинами влажности за счет незамерзшей воды и максимального содержания связанной воды начинаются при температурах выше -2 °С, когда образцы почвы достигают температуры плавления. В calorиметрическом методе измеряется масса льда, испытавшего фазовый переход в незамерзшую воду. После таяния всего объема льда содержание незамерзшей воды становится равным общему содержанию воды в почве, при этом используемый calorиметрический метод не позволяет разделить жидкую связанную и несвязанную воду. В диэлектрических

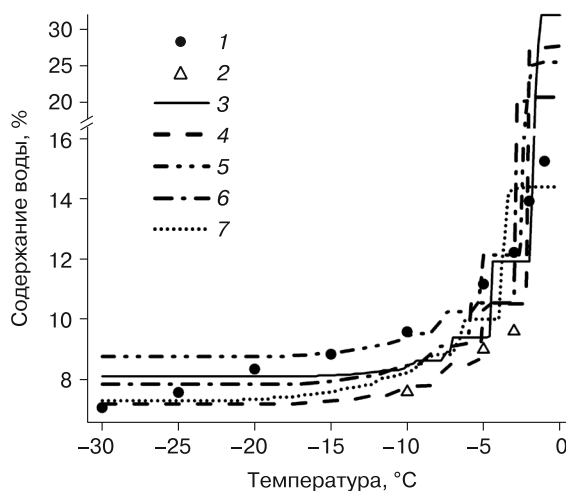


Рис. 8. Зависимости содержаний воды от температуры.

1 – максимальное содержание связанной воды, полученное по диэлектрическому методу (m_{gr}); 2 – содержание незамерзшей воды по контактному методу (m_{cm}); 3–7 – содержание незамерзшей воды по calorиметрическому методу (m_n) для образцов с различными массовыми влажностями (m_g): 3 – 0.310 г/г; 4 – 0.276 г/г; 5 – 0.254 г/г; 6 – 0.205 г/г; 7 – 0.144 г/г.

измерениях содержание связанной воды определяется по значению ее КДП. Связанная вода наблюдается как в мерзлой, так и в талой почве [Bogdan et al., 1996; Turov, Leboda, 1999], причем значения КДП жидкой связанной воды отличается от значений КДП как льда, так и жидкой несвязанной воды, что позволяет определить содержание связанной воды диэлектрическим методом при отрицательных и положительных температурах. В мерзлой почве величины m_u и m_{gt} совпадают, следовательно, и m_{gt} можно определить как содержание незамерзшей воды.

Хотя с помощью калориметрического и диэлектрического методов можно определить влажность мерзлой почвы за счет содержания незамерзшей воды, все же эти методы являются косвенными. В связи с этим при нескольких температурах были проведены дополнительные измерения влажности за счет содержания незамерзшей воды m_{cm} прямым контактным методом. Контактный метод является стандартным для измерения содержания незамерзшей воды, подробно процедура измерения описана в [ГОСТ Р 59537-2021, 2021]. Результаты измерений с применением контактного метода показаны на рис. 8 (символы 2). На рис. 8 видно, что значения m_{cm} находятся в диапазоне вариаций значений m_u , измеренных с помощью калориметрического метода, и проходят по нижней границе этого диапазона. При этом сами значения m_u для различных влажностей варьируют в пределах 17 %. Отличие значений m_{gt} от m_{cm} при одинаковых температурах составило 10–17 %, что сопоставимо с вариациями m_u . Можно сделать вывод, что значения влажности за счет содержания незамерзшей воды, полученные калориметрическим и диэлектрическим методами, совпадают со значениями влажности за счет содержания незамерзшей воды, полученными контактным методом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований было показано, что значения влажностей за счет содержания незамерзшей воды, измеренных калориметрическим и диэлектрическим методами, близки и хорошо согласуются между собой. В целом при изменении температуры почв от -30 до 0 °С максимальное содержание связанной воды, определенное диэлектрическим методом, находится в пределах вариаций влажности за счет содержания незамерзшей воды, измеренной калориметрическим методом, которые составляют 17 % для образцов почв различной влажности. Также значения максимального содержания связанной воды довольно близки к значениям влажности за счет содержания незамерзшей воды, полученным контактным методом. Отличие для исследуемых температур составило от 10 до 17 %, что сопоставимо

с предельными вариациями влажности за счет содержания незамерзшей воды, измеренной с помощью калориметрического метода, для образцов с разной исходной влажностью. В результате совместных измерений содержания незамерзшей воды в мерзлой минеральной почве с помощью диэлектрического, калориметрического и контактного методов была подтверждена возможность практического использования диэлектрического метода для измерения содержания незамерзшей воды и оценены погрешности измерения данного метода. Проведенные исследования могут стать базой для создания измерителей влажности мерзлых минеральных почв за счет содержания незамерзшей воды, основой которых служат электромагнитные методы.

Совпадение температурных зависимостей максимального содержания связанной воды с температурными зависимостями влажности за счет содержания незамерзшей воды подтверждает тот факт, что с помощью диэлектрических измерений могут быть исследованы фазовые переходы льда в незамерзшую воду.

Метод измерения содержания незамерзшей воды в минеральных почвах, предложенный в [Mironov et al., 2018], может быть применен в интервале температур от -30 до -5 °С, поскольку результаты измерения содержания незамерзшей воды разными методами в этом диапазоне температур совпадают. Этот метод является более простым и не требует применения сложных численных методов расчета. Метод, предложенный в [Kozłowski, 2003a], применим для всего исследуемого температурного диапазона и позволяет рассчитать влажность за счет содержания незамерзшей воды до температуры завершения оттаивания влажного образца, а также найти данную температуру. К недостаткам метода можно отнести только трудоемкость в вычислениях, так как необходимо использовать численные методы расчета.

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. 38–44.
- Андрианов П.И. Температуры замерзания грунтов // Тр. Дальневост. комплексной экспедиции. СОПС АН СССР. Комиссия по изучению вечной мерзлоты, 1936, с. 17–54.
- ГОСТ Р 59537-2021. Грунты. Метод лабораторного определения влажности за счет незамерзшей воды. М., Стандартинформ, 2021, 11 с.
- Григорьев Б.В. Развитие калориметрического метода измерения содержания незамерзшей воды в грунте при отрицательной температуре // Вестн. Тюм. гос. ун-та, 2020, № 6, с. 87–99.
- Емелина А.Л. Дифференциальная сканирующая калориметрия. М., Изд-во Моск. ун-та, 2009, 42 с.

- Кузьмин Г.П., Слепцова Ю.Г.** Определение количества незамерзшей воды в мерзлых грунтах по деформации образца // *Вестн. Забайкал. гос. ун-та*, 2019, т. 25, № 1, с. 4–9.
- Методы геоэкологических исследований** / Под ред. Э.Д. Ершова. М., Изд-во Моск. ун-та, 2004, 512 с.
- Нерсесова З.А., Цытович Н.А.** Незамерзшая вода в мерзлых грунтах // *Междунар. конф. по мерзлотоведению: Материалы*. М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 62–70.
- Фролов А.Д.** Электрические и упругие свойства мерзлых пород и льдов. Пушино, ОНТИ ПНЦ РАН, 1998, 515 с.
- Хеммингер В.** Калориметрия: Теория и практика / В. Хеммингер, Г. Хене: Пер. с англ. М., Химия, 1990, 176 с.
- Цытович Н.А.** Механика мерзлых грунтов: учеб. пособие. М., Высш. шк., 1973, 448 с.
- Чеврев В.Г., Видяпин И.Ю., Кондаков М.В., Мотенко Р.Г.** Определение содержания незамерзшей воды в грунтах по изотермам сорбции–десорбции // *Криосфера Земли*, 2005, т. IX, № 4, с. 29–33.
- Чувиллин Е.М., Соколова Н.С., Буханов Б.А. и др.** Применение водно-потенциометрического метода для определения содержания незамерзшей воды в мерзлых грунтах различного состава // *Криосфера Земли*, 2020, т. XXIV, № 5, с. 16–28.
- Bobrov P.P., Belyaeva T.A., Kroschka E.S., Rodionova O.V.** Soil moisture measurement by the dielectric method // *Eurasian Soil Sci.*, 2019, vol. 52, No. 7, p. 822–833.
- Bogdan A., Kulmala M., Gorbunov B., Kruppa A.** NMR study of phase transitions in pure water and binary H₂O/HNO₃ films adsorbed on surface of pyrogenic silica // *J. Colloid Interface Sci.*, 1996, vol. 177, No. 1, p. 79–87.
- Fabbri A., Fen-Chong T., Coussy O.** Dielectric capacity, liquid water content, and pore structure of thawing-freezing materials // *Cold Reg. Sci. Technol.*, 2006, vol. 44, No. 1, p. 52–66.
- Horiguchi K.** Determination of unfrozen water content by DSC // *Proc. 4th Intern. Symp. Ground Freezing*. Sapporo, 1985, p. 33–38.
- Hu G., Zhao L., Zhu X. et al.** Review of algorithms and parameterizations to determine unfrozen water content in frozen soil // *Geoderma*, 2020, vol. 368, p. 114277.
- Kozlowski T.** A comprehensive method of determining the soil unfrozen water curves. 1. Application of the term of convolution // *Cold Reg. Sci. Technol.*, 2003a, vol. 36, No. 1–3, p. 71–79.
- Kozlowski T.** A comprehensive method of determining the soil unfrozen water curves. 2. Stages of the phase change process in frozen soil-water system // *Cold Reg. Sci. Technol.*, 2003b, vol. 36, No. 1–3, p. 81–92.
- Kozlowski T.** A semi-empirical model for phase composition of water in clay-water systems // *Cold Reg. Sci. Technol.*, 2007, vol. 49, No. 3, p. 226–236.
- 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 Reg. Sci. Technol.*, 2016, vol. 122, p. 18–25.
- Kozlowski T., Nartowska E.** Unfrozen water content in representative bentonites of different origin subjected to cyclic freezing and thawing // *Vadose Zone J.*, 2013, vol. 12, No. 1, p. 1–11.
- Kozlowski T., Walaszczyk L.** Analyzing expanding clays by thermoporometry using a stochastic deconvolution of the DSC signal // *Clays Clay Miner.*, 2014, vol. 62, No. 5, p. 386–402.
- Lekshmi S.S.U., Singh D.N., Shojaei Baghini M.** A critical review of soil moisture measurement // *Measurement*, 2014, vol. 54, p. 92–105.
- Lesaignoux A., Fabre S., Briottet X.** Influence of soil moisture content on spectral reflectance of bare soils in the 0.4–14 μm domain // *Intern. J. Remote Sens.*, 2013, vol. 34, No. 7, p. 2268–2285.
- Lin C.-P.** Frequency domain versus travel time analyses of TDR waveforms for soil moisture measurements // *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 2003, vol. 67, No. 3, p. 720–729.
- Mavrovic A., Pardo Lara R., Berg A. et al.** Soil dielectric characterization during freeze–thaw transitions using L-band coaxial and soil moisture probes // *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, 2021, vol. 25, No. 3, p. 1117–1131.
- Mironov V., Savin I.** A temperature-dependent multi-relaxation spectroscopic dielectric model for thawed and frozen organic soil at 0.05–15 GHz // *Phys. Chem. Earth, Parts A/B/C*, 2015, vol. 83–84, p. 57–64.
- Mironov V.L., Karavayskiy A.Y., Lukin Y.I., Molostov I.P.** A dielectric model of thawed and frozen Arctic soils considering frequency, temperature, texture and dry density // *Intern. J. Remote Sens.*, 2020, vol. 41, No. 10, p. 3845–3865.
- Mironov V.L., Karavayskiy A.Y., Lukin Y.I., Pogoreltsev E.I.** Joint studies of water phase transitions in Na-bentonite clay by calorimetric and dielectric methods // *Cold Reg. Sci. Technol.*, 2018, vol. 153, p. 172–180.
- Mironov V.L., Komarov S.A., Lukin Y.I., Shatov D.S.** A technique for measuring the frequency spectrum of the complex permittivity of soil // *J. Commun. Technol. Electron.*, 2010, vol. 55, No. 12, p. 1368–1373.
- Mironov V.L., Kosolapova L.G., Lukin Y.I. et al.** Temperature- and texture-dependent dielectric model for frozen and thawed mineral soils at a frequency of 1.4 GHz // *Remote Sens. Environ.*, 2017, vol. 200, p. 240–249.
- Mironov V.L., Lukin Y.I.** A physical model of dielectric spectra of thawed and frozen bentonitic clay within the frequency range from 1 to 15 GHz // *Russ. Phys. J.*, 2011, vol. 53, No. 9, p. 956–963.
- Mironov V.L., Molostov I.P., Lukin Y.I., Karavayskiy A.Y.** Method of retrieving permittivity from S12 element of the waveguide scattering matrix // 2013 Intern. Siberian Conf. on Control and Communications (SIBCON) (Krasnoyarsk, 12–13 Sept. 2013). Krasnoyarsk, 2013, p. 1–3.
- Muhammad M., Almushfi S.** Dielectric analysis model for measurement of soil moisture water content using electrical capacitance volume tomography // *Modern Applications of Electrostatics and Dielectrics*. London, UK, IntechOpen, 2020, 138 p.
- Pardo Lara R., Berg A.A., Warland J., Tetlock E.** In situ estimates of freezing/melting point depression in agricultural soils using permittivity and temperature measurements // *Water Resour. Res.*, 2020, vol. 56, No. 5, p. 1–16.
- Topp G.C., Zegelin S., White I.** Impacts of the real and imaginary components of relative permittivity on time domain reflectometry measurements in soils // *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 2000, vol. 64, No. 4, p. 1244–1252.
- Turov V.V., Leboda R.** Application of 1H NMR spectroscopy method for determination of characteristics of thin layers of water adsorbed on the surface of dispersed and porous adsorbents // *Adv. Colloid Interface Sci.*, 1999, vol. 79, No. 2, p. 173–211.
- Watanabe K., Mizoguchi M.** Amount of unfrozen water in frozen porous media saturated with solution // *Cold Reg. Sci. Technol.*, 2002, vol. 34, No. 2, p. 103–110.
- Zhang L., Zhao T., Jiang L., Zhao S.** Estimate of phase transition water content in freeze-thaw process using microwave radiometer // *IEEE Trans. Geosci. Remote Sens.*, 2010, vol. 48, No. 12, p. 4248–4255.

References

- Ananyan A.A. On the 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).
- State Standard. Working document GOST R 59537-2021. Soils. Method for laboratory determination of moisture due to unfrozen water. Moscow, Standartinform, 2021, 11 p. (in Russian).
- Grigoriev B.V. Development of a calorimetric method For measuring the content of unfrozen Water in soil at a negative temperature. *Vestnik Tuymenskogo gosudarstvennogo universiteta* [Tyumen State University Herald], 2020, vol. 6, No. 1, p. 87–99. – <https://doi.org/10.21684/2411-7978-2020-6-1-87-99>
- Emelina A.L. *Differentsial'naya skaniruyushchaya kalorimetriya* [Differential Scanning Calorimetry]. Moscow, Izd-vo Mosk. Un-ta, 2009, 42 p. (in Russian).
- Kuzmin G.P., Sleptsova Y.G. Determining unfrozen water content in frozen soils by means of sample deformation. *Vestnik Zabaykal'skogo gosudarstvennogo universiteta* [Transbaikal State University Journal], 2018, vol. 25, No. 1, p. 4–9 (in Russian).
- Ershov E.D. (Ed.). *Metody geokriologicheskikh issledovaniy* [Methods of Geocryological Research]. Moscow, Izd-vo Mosk. Un-ta, 2004, 512 p. (in Russian).
- Neresova Z.A., Tsytoich 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).
- 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).
- Hemminger W., Hohne G. *Calorimetry: Fundamentals and Practice*. Moscow, Himiya, 1989, 176 p.
- Tsytoich N.A. *Mekhanika merzlykh gruntov* [Mechanics of Frozen Soils]. Moscow, Vysshaya Shkola, 1973, 448 p. (in Russian).
- Cheverev V.G., Vidyapin I.Y., 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).
- Chuvilin E.M., Sokolova N.S., Bukhanov B.A. et al. Application of water potential method for unfrozen water content determination in different frozen soils. *Earth's Cryosphere*, 2020, vol. XXIV, No. 5, p. 14–22.
- Bobrov P.P., Belyaeva T.A., Kroschka E.S., Rodionova O.V. Soil moisture measurement by the dielectric method. *Eurasian Soil Sci.*, 2019, vol. 52, No. 7, p. 822–833. – <https://doi.org/10.1134/S106422931905003>
- Bogdan A., Kulmala M., Gorbunov B., Kruppa A. NMR study of phase transitions in pure water and binary H₂O/HNO₃ films adsorbed on surface of pyrogenic silica. *J. Colloid Interface Sci.*, 1996, vol. 177, No. 1, p. 79–87. – <https://doi.org/https://doi.org/10.1006/jcis.1996.0008>
- Fabbi A., Fen-Chong T., Coussy O. Dielectric capacity, liquid water content, and pore structure of thawing-freezing materials. *Cold Reg. Sci. Technol.*, 2006, vol. 44, No. 1, p. 52–66. – <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2005.07.001>
- Horiguchi K. Determination of unfrozen water content by DSC. In: *Proc. 4th Intern. Symp. Ground Freezing*. Sapporo, 1985, p. 33–38.
- Hu G., Zhao L., Zhu X. et al. Review of algorithms and parameterizations to determine unfrozen water content in frozen soil. *Geoderma*, 2020, vol. 368, p. 114277. – <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2020.114277>
- Kozlowski T. A comprehensive method of determining the soil unfrozen water curves. 1. Application of the term of convolution. *Cold Reg. Sci. Technol.*, 2003a, vol. 36, No. 1–3, p. 71–79.
- Kozlowski T. A comprehensive method of determining the soil unfrozen water curves. 2. Stages of the phase change process in frozen soil-water system. *Cold Reg. Sci. Technol.*, 2003b, vol. 36, No. 1–3, p. 81–92.
- Kozlowski T. A semi-empirical model for phase composition of water in clay-water systems. *Cold Reg. Sci. Technol.*, 2007, vol. 49, No. 3, p. 226–236. – <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2007.03.013>
- 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 Reg. Sci. Technol.*, 2016, vol. 122, p. 18–25. – <https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2015.10.009>
- Kozlowski T., Nartowska E. Unfrozen water content in representative bentonites of different origin subjected to cyclic freezing and thawing. *Vadose Zone J.*, 2013, vol. 12, No. 1, p. 1–11. – <https://doi.org/10.2136/vzj2012.0057>
- Kozlowski T., Walaszczyk L. Analyzing expanding clays by thermoporometry using a stochastic deconvolution of the DSC signal. *Clays Clay Miner.*, 2014, vol. 62, No. 5, p. 386–402. – <https://doi.org/10.1346/CCMN.2014.0620503>
- Lekshmi S.S.U., Singh D.N., Shojaei Baghini M. A critical review of soil moisture measurement. *Measurement*, 2014, vol. 54, p. 92–105. – <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2014.04.007>
- Lesaignoux A., Fabre S., Briottet X. Influence of soil moisture content on spectral reflectance of bare soils in the 0.4–14 μm domain. In: *Intern. J. Remote Sens.*, 2013, vol. 34, No. 7, p. 2268–2285. – <https://doi.org/10.1080/01431161.2012.743693>
- Lin C.-P. Frequency domain versus travel time analyses of TDR waveforms for soil moisture measurements. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 2003, vol. 67, No. 3, p. 720–729. – <https://doi.org/10.2136/sssaj2003.7200>
- Mavrovic A., Pardo Lara R., Berg A. et al. Soil dielectric characterization during freeze–thaw transitions using L-band coaxial and soil moisture probes. *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, 2021, vol. 25, No. 3, p. 1117–1131. – <https://doi.org/10.5194/hess-25-1117-2021>
- Mironov V., Savin I. A temperature-dependent multi-relaxation spectroscopic dielectric model for thawed and frozen organic soil at 0.05–15 GHz. *Phys. Chem. Earth. Parts A/B/C*, 2015, vol. 83–84, p. 57–64. – <https://doi.org/10.1016/j.pce.2015.02.011>
- Mironov V.L., Karavayskiy A.Y., Lukin Y.I., Molostov I.P. A dielectric model of thawed and frozen Arctic soils considering frequency, temperature, texture and dry density. In: *Intern. J. Remote Sens.*, 2020, vol. 41, No. 10, p. 3845–3865. – <https://doi.org/10.1080/01431161.2019.1708506>
- Mironov V.L., Karavayskiy A.Y., Lukin Y.I., Pogoreltsev E.I. Joint studies of water phase transitions in Na-bentonite clay by calorimetric and dielectric methods. *Cold Reg. Sci. Technol.*, 2018, vol. 153, p. 172–180. – <https://doi.org/10.1016/j.coldregions.2018.04.010>
- Mironov V.L., Komarov S.A., Lukin Y.I., Shatov D.S. A technique for measuring the frequency spectrum of the complex permittivity of soil. *J. Commun. Technol. Electron.*, 2010, vol. 55, No. 12, p. 1368–1373. – <https://doi.org/10.1134/S1064226910120065>

- Mironov V.L., Kosolapova L.G., Lukin Y.I. et al. Temperature- and texture-dependent dielectric model for frozen and thawed mineral soils at a frequency of 1.4 GHz. *Remote Sens. Environ.*, 2017, vol. 200, p. 240–249. – <https://doi.org/10.1016/j.rse.2017.08.007>
- Mironov V.L., Lukin Y.I. A physical model of dielectric spectra of thawed and frozen bentonitic clay within the frequency range from 1 to 15 GHz. *Russ. Phys. J.*, 2011, vol. 53, No. 9, p. 956–963. – <https://doi.org/10.1007/s11182-011-9516-4>
- Mironov V.L., Molostov I.P., Lukin Y.I., Karavaisky A.Y. Method of retrieving permittivity from S12 element of the waveguide scattering matrix. In: 2013 Intern. Siberian Conf. on Control and Communications (SIBCON) (Krasnoyarsk, 12–13 Sept. 2013). Krasnoyarsk, 2013, p. 1–3. – <https://doi.org/10.1109/SIBCON.2013.6693609>
- Muhammad M., Almushfi S. Dielectric analysis model for measurement of soil moisture water content using electrical capacitance tomography // *Modern Applications of Electrostatics and Dielectrics*. London, UK, IntechOpen, 2020, 138 p.
- Pardo Lara R., Berg A.A., Warland J., Tetlock E. In situ estimates of freezing/melting point depression in agricultural soils using permittivity and temperature measurements. *Water Resour. Res.*, 2020, vol. 56, No. 5, p. 1–16. – <https://doi.org/10.1029/2019WR026020>
- Topp G.C., Ziegler S., White I. Impacts of the real and imaginary components of relative permittivity on time domain reflectometry measurements in soils. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 2000, vol. 64, No. 4, p. 1244–1252. – <https://doi.org/10.2136/sssaj2000.6441244x>
- Turov V.V., Lebeda R. Application of 1H NMR spectroscopy method for determination of characteristics of thin layers of water adsorbed on the surface of dispersed and porous adsorbents. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 1999, vol. 79, No. 2, p. 173–211. – [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(97\)00036-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0001-8686(97)00036-5)
- Watanabe K., Mizoguchi M. Amount of unfrozen water in frozen porous media saturated with solution. *Cold Reg. Sci. Technol.*, 2002, vol. 34, No. 2, p. 103–110. – [https://doi.org/10.1016/S0165-232X\(01\)00063-5](https://doi.org/10.1016/S0165-232X(01)00063-5)
- Zhang L., Zhao T., Jiang L., Zhao S. Estimate of phase transition water content in freeze-thaw process using microwave radiometer. *IEEE Trans. Geosci. Remote Sens.*, 2010, vol. 48, No. 12, p. 4248–4255. – <https://doi.org/10.1109/TGRS.2010.2051158>

*Поступила в редакцию 20 сентября 2021 г.,
после доработки – 21 июля 2022 г.,
принята к публикации 6 декабря 2022 г.*