

СВОЙСТВА ЛЬДА И МЕРЗЛЫХ ПОРОД

УДК 551.341; 551.345.3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НЕЗАМЕРЗШЕЙ ВОДЫ В ГРУНТАХ  
ПО ИЗОТЕРМАМ СОРБЦИИ–ДЕСОРБЦИИ

В. Г. Чеверев, И. Ю. Видяпин, Р. Г. Мотенко, М. В. Кондаков

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
геологический ф-т, 119992, Москва, Ленинские горы, Россия*

Дано теоретическое и экспериментальное обоснование метода определения содержания незамерзшей воды в грунтах по изотермам десорбции, полученным при положительной (комнатной) температуре. Показано, что начальная влажность оказывает существенное влияние на содержание незамерзшей воды в мерзлых грунтах в диапазоне высоких отрицательных температур.

*Мерзлый грунт, незамерзшая вода, десорбция*

DETERMINATION OF THE CONTENT OF UNFROZEN WATER IN GROUND  
FROM SORPTION–DESORPTION ISOTHERMS

V. G. Cheverev, I. Y. Vidyapin, R. G. Motenko, M. V. Kondakov

*Lomonosov Moscow State University, Department of Geology, 111992 Moscow, Leninskie Gory, Russia*

Theoretical and experimental basis for the method of estimation of the unfrozen water content in frozen ground by isothermal lines of desorption obtained at positive (room) temperature has been adduced. Important influence of initial moisture content on unfrozen water content in frozen ground in the range of high negative temperatures has been demonstrated.

*Frozen ground, unfrozen water, desorption*

ВВЕДЕНИЕ

Существующие методы оценки фазового состава влаги в мерзлых грунтах имеют определенные достоинства, недостатки и свою область применения по типам грунтов и диапазону температур. Поэтому сохраняется актуальность разработки новых, более надежных и совершенных методов.

В научной литературе опубликовано большое количество экспериментальных данных по изотермам адсорбции воды в немерзлых глинистых грунтах. Природа связывания воды при положительных и отрицательных температурах сходна [Чеверев, 2003а,б], что указывает на перспективность разработки метода перехода от изотерм адсорбции, полученных при положительной температуре, к зависимостям содержания незамерзшей воды в грунтах от их отрицательной температуры. Такой метод был предложен в статье [Cheverev et al., 1998], в дальнейшем развит в работах [Чеверев, 1999, 2000] и использован в монографии [Комаров, 2003]. В настоящей статье представлены дополнительные материалы и выполнено обобщение полученных результатов в целом.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ  
МЕТОДА

Энергетическое состояние незамерзшей воды можно оценить с помощью метода термодинамических потенциалов и таким путем найти способ перехода от изотерм десорбции, полученных при положительных температурах, к зависимости содержания незамерзшей воды от температуры мерзлого грунта.

На основе известного уравнения Клапейрона–Клаузиуса, описывающего соотношение температуры кристаллизации (таяния) обычной воды и давления, в работе [Эдлефсен, Андерсен, 1966] выведена формула, определяющая зависимость температуры замерзания воды от давления:

$$dP_w = -LdT/(TV_w), \quad (1)$$

где  $L$  – теплота фазового перехода воды грунта в лед;  $V_w$  – удельный объем воды;  $P_w$  – давление воды;  $T$  – температура (273 К).

Путем экспериментальных исследований [Cheverev et al., 1998] показана правомерность использования характеристик  $L$  и  $V_w$  свободной воды для незамерзшей воды при температуре грунта

выше  $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ . После подстановки этих значений получаем

$$dP_w/dT = -1,21 \text{ МПа/град.} \quad (2)$$

Давление в связанной воде ( $P_w$ ) и ее химический потенциал ( $\mu_w$ ) – величины эквивалентные:

$$\mu_w = -\rho P_w = -1,02 P_w = -\Delta TL/(TV_w), \quad (3)$$

где  $\rho$  – плотность воды. Величины  $\mu_w$  и  $P_w$  численно равны, если выражены в Дж/см<sup>3</sup> и МПа соответственно. Кроме того, из формулы (3) следует, что потенциал незамерзшей воды не зависит от состава и строения мерзлого грунта, а определяется только его отрицательной температурой.

В условиях термодинамического равновесия химические потенциалы всех трех фаз воды равны ( $\mu_{\text{п}} = \mu_w = \mu_i$ ) и могут быть измерены в любой фазе. Поэтому, определяя равновесное влагосодержание грунта по отношению к паровой фазе, можно оценить равновесное влагосодержание по отношению к жидкой фазе, т. е. к незамерзшей воде.

Согласно термодинамике почвенной влаги, химический потенциал пара выражается в виде

$$\mu_{\text{п}} = -(RT/V_w) \ln(P/P_0), \quad (4)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $P, P_0$  – давление пара над связанной и свободной водой соответственно;  $T$  – температура, К.

Таким образом, с учетом (1), (4) справедливо равенство

$$\mu_{\text{п}} = \mu_w = -(RT/V_w) \ln(P/P_0) = -\Delta TL/(TV_w). \quad (5)$$

Полученное равенство является теоретической основой методики перехода от изотерм адсорбции к политермам незамерзшей воды.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОСНОВАНИЕ МЕТОДА

С использованием равенства (5) после подстановки значений входящих в формулы характе-

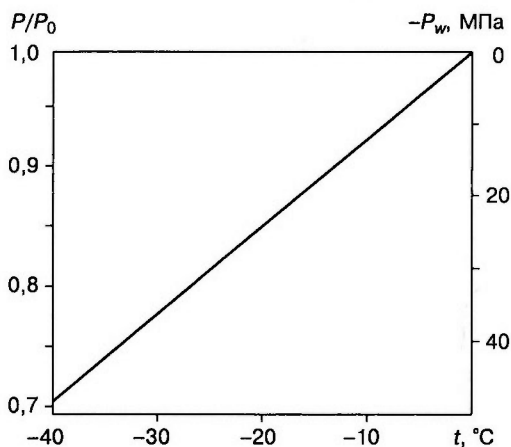


Рис. 1. Соотношение между упругостью пара ( $P/P_0$ ), эквивалентным давлением незамерзшей воды ( $P_w$ ) и отрицательной температурой ( $t$ ).

ристик построена диаграмма соотношения потенциала незамерзшей воды, температуры мерзлого грунта и равновесной упругости паров (рис. 1) [Чеве́рев, 2004]. Для корректности применения этого соотношения в него включена температурная поправка, полученная из данных рис. 2, на котором представлена зависимость химического потенциала парообразной влаги от температуры раствора хлористого натрия различной концентрации [Чеве́рев, 2004]. Как видно из графика, химический потенциал пара линейно уменьшается при понижении температуры с небольшой интенсивностью (порядка 0,5 % на градус). Таким образом, получив изотермы адсорбции паров воды для грунтов при комнатной температуре и используя соотношение (5) и температурную поправку, можно эти изотермы применить для более низких, в том числе отрицательных, температур.

Вначале изложенный выше подход был использован нами для определения содержания незамерзшей воды в грунтах на основе изотерм адсорбции, опубликованных в работе [Злочевская, Королев, 1988]. Расчетные данные представлены на рис. 3. Результаты показали, что, основываясь на опытных данных по изотермам адсорбции при положительных температурах, можно оценить содержание незамерзшей воды для мерзлого состояния того же грунта в диапазоне отрицательных температур. При этом получены более детальные и точные данные для диапазона высоких отрицательных температур, что традиционными методами достичь пока невозможно по техническим при-

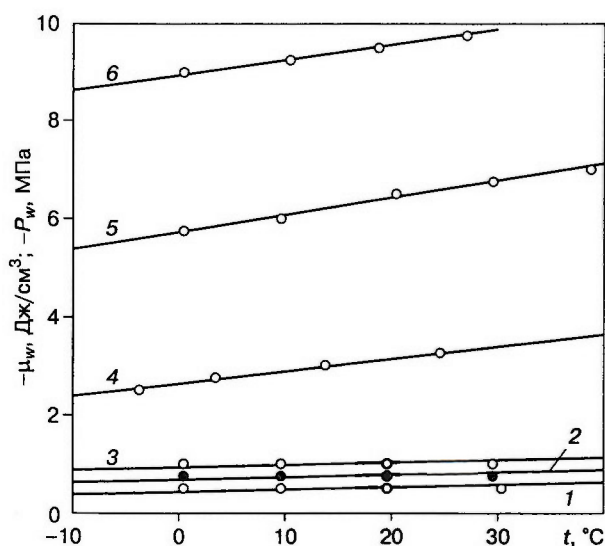


Рис. 2. Зависимость химического потенциала ( $-\mu_w$ ) и эквивалентного давления ( $-P_w$ ) от температуры ( $t$ ) раствора NaCl различной молярной концентрации (M):

1 – 0,1M; 2 – 0,2M; 3 – 0,3M; 4 – 0,6M; 5 – 1,4M; 6 – 2M.

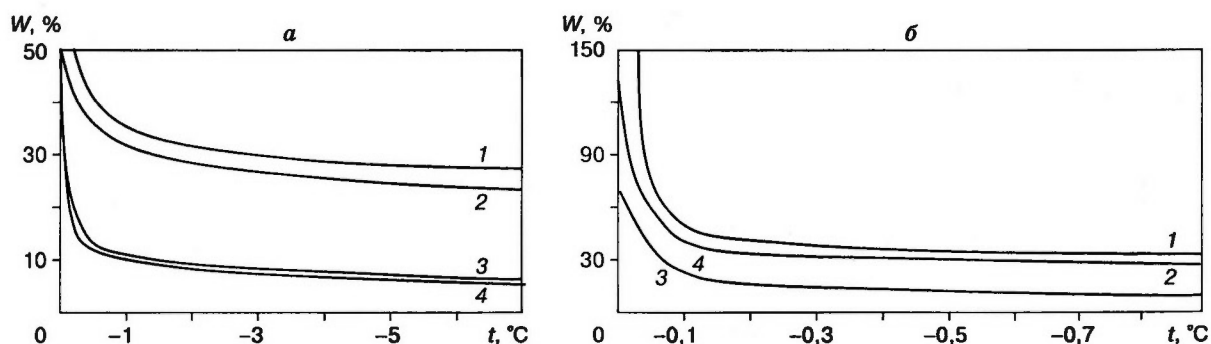


Рис. 3. Расчетные зависимости содержания незамерзшей воды в мономинеральных глинах от их температуры, полученные с использованием изотерм адсорбции в диапазоне температур:

*a* – от 0 до  $-7^{\circ}\text{C}$ , *b* – от 0 до  $-0,9^{\circ}\text{C}$ . Глины: 1 – Na-монтмориллонитовая, 2 – Ca-монтмориллонитовая, 3 – каолинистая, 4 – гидрослюдистая.

чинам. Новый подход оказался в данном случае на порядок более чувствительным (см. рис. 3, *a*).

Дальнейшей задачей было сопоставление опытных данных по содержанию незамерзшей воды в мерзлых грунтах, полученных традиционными (криоскопическим и калориметрическим) методами и параллельно сорбционно-десорбционным методом.

Методика проведения опытов состояла в том, что для выбранного ряда грунтов определялись изотермы сорбции и десорбции  $W(P/P_0)$ , где  $P$  – давление паров воды, находящихся в равновесии с грунтом при данной температуре;  $P_0$  – давление насыщенных паров воды при той же температуре. Величина  $P/P_0$  задавалась в пределах от 0,94 до 0,99, что соответствовало наиболее значимому для свойств криогенных грунтов диапазону температур:  $-0,3...-7^{\circ}\text{C}$ .

Для получения изотерм сорбции-десорбции использовался наиболее простой, так называемый эксикаторный метод. На дно нескольких эксикаторов наливались водные растворы NaCl с различными концентрациями, над которыми в замкнутом объеме эксикатора и при постоянной температуре ( $+20^{\circ}\text{C}$ ) устанавливались определенные давления водяных паров. Образцы для сорбции были предварительно высушены в сушильном шкафу, а для десорбции увлажнены до полной влагоемкости. Кроме того, исследовались образцы грунтов одинакового состава, но разной влажности и плотности. Дополнительно с помощью цифрового гигрометра контролировалась влажность воздуха над растворами.

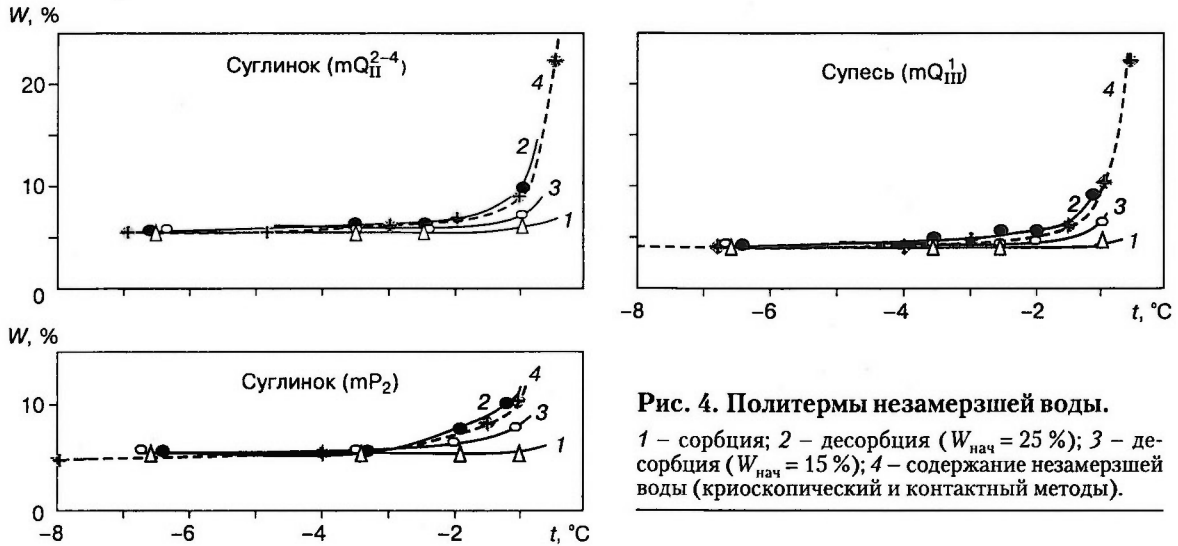
Образцы грунтов в бюксах устанавливались на полки эксикаторов над растворами так, чтобы была возможность беспрепятственного влагообмена через воздух между образцами и раствором. Масса влагонасыщенных образцов снижалась, а сухих возрастала. Достижение образцами постоян-

ной массы контролировалось путем их периодического взвешивания. Затем образцы менялись местами для получения новых равновесных величин влагосодержания во всем диапазоне заданных значений  $P/P_0$ . Влажность образцов определялась в конце опыта методом сушки. Промежуточные равновесные значения влажности рассчитывались с учетом данных промежуточного взвешивания. В итоге были получены опытные данные для построения изотерм сорбции-десорбции в координатах  $W - P/P_0$  и для последующего пересчета на содержание незамерзшей воды с учетом температурной поправки.

Далее по результатам гигроскопических испытаний (по зависимостям равновесных влажностей грунтов от  $P/P_0$ ), используя диаграмму (см. рис. 1) с учетом температурной поправки (см. рис. 2), получили зависимости равновесной влажности грунтов от отрицательной температуры. Для этих же образцов определялась зависимость содержания незамерзшей воды от их температуры известными контактным и калориметрическими методами (рис. 4).

Например, на изотерме десорбции при  $P/P_0 = 0,9$  влажность равна 3,3%. По рис. 1 находим значение  $P/P_0$ , равное 0,9, которое соответствует  $P_w = -14,4$  МПа и  $t = -12^{\circ}\text{C}$ , а затем на график  $W(t)$  наносим точку с координатой  $(-12; 3,3)$ . Аналогичные операции проводятся и при других значениях  $P/P_0$  для получения последующих точек графика.

Таким образом, используя соотношение между давлением влаги ( $P_w$ ), относительным давлением пара ( $P/P_0$ ) и отрицательной температурой, при известных потенциалах влаги (или  $P/P_0$ ), соответствующих равновесным влажностям грунтов, можно получить зависимости содержания незамерзшей воды для этих же грунтов, но уже при отрицательных значениях температуры.



**Рис. 4. Политермы незамерзшей воды.**  
 1 – сорбция; 2 – десорбция ( $W_{нач} = 25\%$ ); 3 – десорбция ( $W_{нач} = 15\%$ ); 4 – содержание незамерзшей воды (криоскопический и контактный методы).

В этом состоит суть метода перехода от изотерм десорбции, полученных при положительных температурах, к зависимостям содержания незамерзшей воды в грунтах от отрицательной температуры, для реализации которого не требуется холодильное оборудование.

Следует особо подчеркнуть, что применение изотерм сорбции, в отличие от десорбции, возможно лишь при температурах ниже  $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$ , когда гистерезисом сорбция–десорбция, имеющим капиллярную природу, можно пренебречь. В рамках той же закономерности лежит и зависимость содержания незамерзшей воды от начальной влажности. Из сводных опытных данных, представленных на рис. 4, следует снижение содержания незамерзшей воды в грунтах при уменьшении их начальной влажности. Это объясняется тем, что наличие на поверхности глинистых минералов активных центров по отношению к незамерзшей воде обуславливает последовательность процессов моно- и полимолекулярной адсорбции, осмотического и капиллярного связывания [Чеве́рев, 2004]. Анализ влияния капиллярности на характер изотерм адсорбции показывает, что помимо активной удельной поверхности на процесс сорбции–десорбции существенное воздействие оказывает и структура порового пространства грунтов.

Следовательно, при определении содержания незамерзшей воды необходимо учитывать также структуру порового пространства, т. е. природное сложение грунта. Поэтому принятое в настоящее время допущение – определение фазового состава воды в мерзлых грунтах на предварительно высушенных и растертых образцах – нарушает природную структуру порового пространства и приводит к погрешности. Это особенно важно для области

высоких отрицательных температур, когда роль капиллярной формы связи незамерзшей воды является преобладающей.

## ВЫВОДЫ

1. Разработан новый метод определения содержания незамерзшей воды в грунтах по изотермам десорбции, для реализации которого не требуется холодильное оборудование. Приведено теоретическое и экспериментальное обоснование метода. Метод применим для грунтов различного литологического типа, в том числе для их засоленных разновидностей.

2. Показано, что для получения более достоверных данных, особенно в области высоких отрицательных температур, экспериментальное определение содержания незамерзшей воды необходимо выполнять на образцах грунтов с ненарушенным природным сложением и естественной влажностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 04-05-64815, 05-05-65017).

## Литература

- Злочевская Р.И., Королев В.А. Образование поверхностных пленок и слоев воды // Поверхностные пленки в дисперсных структурах / Под ред. Е.Д. Шукина. М., Изд-во МГУ, 1988, с. 4–17.
- Комаров И.А. Термодинамика и теплообмен в дисперсных мерзлых породах. М., Науч. мир, 2003, 608 с.
- Чеве́рев В.Г. Физико-химическая теория формирования массообменных и тепловых свойств криогенных грунтов: Автореф. дис. ... д-ра геол.-мин. наук. М., 1999, 40 с.
- Чеве́рев В.Г. Научные основы стандартизации лабораторных методов определения содержания незамерзшей воды в грунтах // Тр. Междунар. конф. „Инженерно-геологичес-

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НЕЗАМЕРЗШЕЙ ВОДЫ В ГРУНТАХ

кие изыскания и исследования в криолитозоне – теория, методология и практика”. СПб., ВНИИ гидротехники, 2000, с. 275–281.

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

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

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

**Эдлефсен Н.Е., Андерсен А.Б.Ц.** Термодинамика почвенной влаги // Термодинамика почвенной влаги. Л., Гидрометеоиздат, 1966, с. 5–273.

**Cheverev V.G., Ershov E.D., Magomedgadzhieva M.A., Vidyapin I.Y.** Results of physical simulation of frost heaving in soils // Proc. of the 7th Intern. Conf. on Permafrost, Canada, 1998, p. 145–149.

*Поступила в редакцию  
17 марта 2005 г.*