НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ
КРИОСФЕРА ЗЕМЛИ

Криосфера Земли, 2014, т. XVIII, № 4, с. 39–46 **http://www.izdatgeo.ru**

СВОЙСТВА ЛЬДА И МЕРЗЛЫХ ПОРОД

УДК 556.113

СВОЙСТВА СВЯЗАННОЙ ВОДЫ В ДИСПЕРСНЫХ ПОРОДАХ. Часть II. ТЕПЛОТА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Е.Г. Старостин, М.П. Лебедев

Институт физико-технических проблем Севера имени В.П. Ларионова СО РАН, 677980, Якутск, ул. Октябрьская, 1, Россия; e.g.starostin@iptpn.ysn.ru

Проведены подробные исследования теплоты кристаллизации связанной воды в мерзлых дисперсных горных породах.

Дисперсные породы, связанная вода, фазовый состав, теплота кристаллизации

PROPERTIES OF BOUND WATER IN DISPERSED GROUNDS. Part II. CRYSTALLIZATION HEAT

E.G. Starostin, M.P. Lebedev

Larionov Institute of the Physical-Technical Problems of the North, SB RAS, 677980, Yakutsk, Oktyabrskaya str., 1, Russia; e.g.starostin@iptpn.ysn.ru

The investigations of the crystallization heat of bound water in frozen dispersed grounds are performed in detail.

Dispersed grounds, bound water, phase content, crystallization heat

ВВЕДЕНИЕ

Математическое описание сложных процессов в дисперсных средах должно включать несколько взаимозависимых уравнений переноса (например, уравнения теплопроводности, переноса влаги и водорастворимых веществ, деформации твердого скелета и т. п.) и уравнения фазового равновесия компонентов. Одним из факторов, определяющих достоверность математического описания этих процессов, является обеспечение этих уравнений значениями тепло- и массообменных и физико-механических характеристик дисперсной среды. Трудами многих исследователей по некоторым характеристикам собраны достаточно полные данные. Они могут быть использованы в математических моделях с учетом изменений значений этих характеристик в зависимости от вида дисперсной среды и условий протекания процессов в них. В то же время по некоторым характеристикам, особенно в области отрицательных температур, данных явно недостаточно.

Одной из таких характеристик является теплота фазового перехода связанная вода–лед. Хотя любое математическое описание как процессов тепло- и массопереноса, так и фазового состояния связанной воды при отрицательных температурах не обходится без учета теплоты фазового перехода, вопрос о ее величине остается открытым и возникают проблемы в ее использовании [*Давидовский, 1985; Ефимов, 1985; Бровка, 1991; Ершов и др., 1996*].

Теплота фазового перехода – одна из немногих энергетических характеристик связанной воды, которая может быть непосредственно измерена или рассчитана из экспериментальных данных по адсорбции. Необходимость более детального изучения данного вопроса диктуется также тем, что в калориметрических методах определения содержания незамерзшей воды теплота кристаллизации связанной воды является важным параметром расчетных формул. В этих методах достовер-

Статья “Свойства связанной воды в дисперсных породах. Часть I. Вязкость, диэлектрическая проницаемость, плотность, теплоемкость, поверхностное натяжение” опубликована в журнале “Криосфера Земли”, 2014, т. XVIII, № 3, с. 46–54.

ность результатов эксперимента в значительной степени определяется правильностью представления теплоты кристаллизации связанной воды в уравнениях теплового баланса [*Kozlowski, 2003a,b*].

Несмотря на развитие в последнее время различных методов, основным методом определения содержания незамерзшей воды остается калориметрический [*Бровка, 1991; Степанов, 1994*]. Так как зависимость содержания незамерзшей воды от температуры является составной частью математических моделей процессов тепло- и массопереноса в дисперсных средах при отрицательных температурах [*Пермяков, 1989*], то достоверность представления теплоты кристаллизации связанной воды будет также влиять через данную зависимость на результаты моделирования.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ СВЯЗАННОЙ ВОДЫ И ЛЬДА

Подробный анализ разных формул для определения теплоты кристаллизации воды на основе термодинамических предположений сделан С.С. Ефимовым [*Ефимов, 1985, 1986*]. В большинстве исследований данных процессов вопрос о величине теплоты фазового перехода обычно не рассматривается и без четкого обоснования принимается, что значения теплоты фазового перехода связанной и объемной воды равны. В частности, и в калориметрических измерениях [*Ефимов, 1985*], и при математическом моделировании [*Пермяков, 1989; Mottaghy, Rath, 2006*] в качестве теплоты кристаллизации связанной воды используется постоянная величина, равная теплоте кристаллизации объемной воды при атмосферном давлении. Особенно часто для описания теплоты кристаллизации связанной воды используется уравнение Кирхгоффа для разности энтальпий объемной воды и льда [*Гаврильев, 1970; Ершов, 1979; Степанов, 1994; Rasmussen et al., 1997*]:

$$h_w^0 - h_i = L_{cr}^0 + \left(C_w^0 - C_i\right)\left(T - T_0\right), \qquad (1)$$

где h_w^0, h_i – энтальпии объемной воды и льда при температуре T; L_{cr}^0 – теплота кристаллизации объемной воды при температуре T_0 = 273 К; C_w^0, C_i – теплоемкости объемной воды и льда соответственно.

При этом предполагается, что теплота кристаллизации связанной воды равна разности энтальпий объемной воды и льда при одинаковой температуре.

В работе [*Иванов, 1969*] для вывода уравнения фазового состояния связанной воды использовано уравнение

$$\frac{dL_{cr}}{dT} = \left(C_i - C_w^0\right) + \frac{L_{cr}}{T} - L_{cr}\left[\frac{\partial \ln\left(V_i - V_w\right)}{\partial T}\right]_P, \qquad (2)$$

где L_{cr} – теплота кристаллизации воды; T – температура замерзания воды; C_w^0, C_i – теплоемкости объемной воды и льда соответственно; V_w, V_i – удельные объемы воды и льда; P – давление.

Уравнение (2) определяет изменение теплоты кристаллизации объемной воды вдоль линии фазового равновесия вода–лед при изменении внешнего давления.

Таким образом, для описания фазового перехода связанной воды применяются выражения (1) и (2), определяющие свойства объемной воды. Это можно объяснить тем, что в практических приложениях обычно рассматриваются области высоких влажностей, намного превышающих максимальную гигроскопическую влажность. В данном случае теплота фазового перехода большей части воды равна теплоте фазового перехода объемной воды, поэтому вполне оправданно использование уравнения Кирхгоффа для объемной воды.

В то же время сопоставление данных, полученных различными методами для разных объектов, приводит к общему выводу об отличиях свойств воды в дисперсных системах от ее свойств в объеме. Одним из таких свойств, изменение которого для связанной воды в сравнении с объемной не вызывает сомнений, является теплота кристаллизации. Тем не менее работ, где специально изучается изменение величины теплоты кристаллизации связанной воды, очень мало [*Анисимов и др., 1981; Ефимов, 1985, 1986; Бровка, 1991*].

При калориметрических исследованиях по определению содержания незамерзшей воды или математическом моделировании процессов тепло- и массопереноса в области гигроскопической влажности вполне разумно предполагать, что такая замена сильно повлияет на конечный результат.

При температуре фазового перехода связанная вода и лед находятся в равновесии, и теплота кристаллизации равна разности энтальпий связанной воды и льда при данной температуре:

$$L_{cr} = h_w - h_i, \qquad (3)$$

где L_{cr} – теплота кристаллизации связанной воды; h_w, h_i – энтальпии связанной воды и льда соответственно.

В работе [*Бровка, 2001*] приведена формула для теплоты L_{cr} фазовых переходов вода–лед, соответствующих влагосодержанию W:

$$L_{cr} = L_{cr}^0 - \left(C_w^0 - C_i\right)\left(T_0 - T\right) + \mu_w - \left(\frac{\partial \mu_w}{\partial T}\right)_W T, \qquad (4)$$

где L_{cr}^0 – теплота фазового перехода вода–лед при стандартных условиях; C_w^0, C_i – удельные теплоемкости воды и льда соответственно; T_0 – температура фазового перехода объемной воды; μ_w – химический потенциал связанной воды.

С учетом того, что $h_i = -L_{cr}^0 + \left(C_w^0 - C_i\right)\left(T_0 - T\right)$ и $h_w = \mu_w - \left(\frac{\partial \mu_w}{\partial T}\right)_W T$, формулы (3) и (4) идентич-

ны. Отметим, что в (4) наиболее значительный вклад в значение теплоты кристаллизации связанной воды вносят два последних члена. Необходимо знать их значения при температуре плавления, т. е. температурную зависимость $\Delta\mu$ и $\left(\frac{\partial\Delta\mu}{\partial T}\right)_W$.

Теплоту кристаллизации связанной воды, исходя из (3), можно представить в виде

$$L_{cr} = (h_{vw} - h_i) - (h_{vw} - h_w), \qquad (5)$$

где h_w, h_i, h_{vw} – энтальпии связанной воды, льда и объемной воды соответственно.

В правой части выражения (5) разность энтальпий объемной воды и льда в первой скобке рассчитывается через теплоту кристаллизации объемной воды посредством уравнения Кирхгоффа (1). Разность энтальпий объемной и связанной воды во второй скобке выражения (5) равна чистой теплоте адсорбции.

Если известны энтальпии связанной воды и льда при температуре T_0, то выражение (3) для температуры T можно записать в виде

$$L_{cr} = h_w^0 - h_i^0 + (C_w - C_i)(T - T_0),$$

где h_w^0, h_i^0 – энтальпии связанной воды и льда при температуре T_0; C_w – теплоемкость связанной воды при постоянных давлении и количестве связанной воды; C_i – теплоемкость льда при постоянном давлении.

Здесь и далее, если не будет оговорено специально, термодинамическое состояние связанной воды и льда определяется при стандартных условиях. Стандартными условиями принимаются параметры состояния объемной воды, находящейся при том же давлении и температуре, что и связанная вода.

Если принять T_0 = 273 К, то

$$h_i^0 = -L_{cr}^0,$$

где L_{cr}^0 – теплота кристаллизации объемной воды при данной температуре.

С учетом этого получаем

$$L_{cr} = L_{cr}^0 + h_w^0 + (C_w - C_i)(T - T_0). \qquad (6)$$

Хотя эта формула в той или иной форме приводится в некоторых работах [*Ефимов, 1986; Бровка, 1991*], на практике обычно используются другие выражения. Это объясняется отсутствием данных по энтальпии и теплоемкости связанной воды, входящих в формулу (6).

Например, Л.В. Чистотиновым предложено уравнение [*Ефимов, 1986*]

$$L_{cr}(T) = L_{cr}^0(T) + \mu_w - T\left(\frac{\partial\mu_w}{\partial T}\right)_P, \qquad (7)$$

где $L_{cr}^0(T)$ – теплота кристаллизации объемной воды при температуре T; μ_w – химический потенциал связанной воды.

С учетом того, что $h_i = -L_{cr}^0(T)$ и $h_w = \mu_w - T\left(\frac{\partial\mu_w}{\partial T}\right)_P$, данное выражение совпадает с формулами (3) и (4).

Пренебрегая членом $T\left(\frac{\partial\mu_w}{\partial T}\right)_P$ в уравнении (7) ввиду его малости [*Ефимов, 1986*], получим

$$L_{cr}(T) = L_{cr}^0(T) + \mu_w. \qquad (8)$$

Указанное допущение означает, что $h_w = \mu_w$. Как будет показано ниже, это предположение не может быть принято во всех случаях и иногда может привести к ощутимым ошибкам.

Для теплоты плавления различных веществ в тонких порах предлагается формула [*Gelb et al., 1999*]

$$L = \frac{T}{T_0} L_0,$$

где T_0, L_0 – температура и теплота плавления объемного вещества.

При учете того, что $\mu_w = L(T - T_0)/T_0$, эта формула совпадает с (8).

В работе [*Gelb et al., 1999*] отмечается, что экспериментальные значения теплоты плавления существенно ниже значений, предсказываемых этой формулой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОСОБЕННОСТЕЙ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ЛЕД–СВЯЗАННАЯ ВОДА

Эмпирические формулы, полученные для отдельных материалов, не являются универсальными, т. е. для других материалов они могут оказаться неприемлемыми.

К. Хоригучи предложил формулу для температурной зависимости скрытой теплоты замерзания воды в силикагеле [*Kozlowski, 2003a,b*]

$$L(T) = 7{,}3(T - T_0) + 334.$$

Для температурной зависимости скрытой теплоты замерзания воды Е. Спэнс и Д. Бакер получили обработкой экспериментальных данных регрессионное уравнение [*Bittelli, Flury, 2003*]

$$L(T) = 712{,}38 + 5{,}545T - 6{,}28\cdot10^{-3}T^2.$$

Экспериментальные исследования удельной теплоты фазового перехода предполагают измерения теплового эффекта и количества вещества, подвергающегося фазовому переходу. Если тепловой эффект фазового перехода измеряется достаточно точно, то определение количества вещества вызывает некоторые трудности. Это связано с тем, что фазовый переход связанной воды происходит в широком интервале температуры, а не при одной конкретной температуре. При этом нижняя грани-

ца интервала температуры фазового перехода, как правило, не известна [*Старостин, Тимофеев, 1996; Тимофеев, Старостин, 2003*]. Зависимость теплоты фазового перехода порового вещества от размера поры наблюдалась часто, но систематические исследования отсутствуют [*Faivre et al., 1999*].

В работе [*Анисимов и др., 1981*] теплота плавления льда в дисперсном кварцевом стекле (аэросиле) определялась по результатам экспериментального исследования температурной зависимости содержания незамерзшей воды и измерений теплового эффекта плавления льда. В настоящей работе температурная зависимость количества замерзшей воды получена методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР), а тепловой эффект, обусловленный фазовым переходом воды, измерен адиабатическим калориметром. Исследования показали (рис. 1), что в рассмотренном интервале температур теплота фазового перехода лед–связанная вода в аэросиле значительно меньше теплоты плавления объемного льда. Зависимость теплоты фазового перехода от температуры и толщины слоя незамерзшей воды очень крутая. При температуре перехода, равной 271 К, дифференциальная мольная теплота фазового перехода (dQ/dm) почти в 3 раза меньше теплоты объемной воды. При 268 К значение теплоты перехода стабилизируется и далее возрастает с понижением температуры.

В работах [*Габуда и др., 2005а,б*] калориметрическим методом исследован фазовый переход первого рода, наблюдающийся для половины (~50 %) связанной воды в коллагене сухожилия хвоста крысы. Делается вывод, что величина скрытой теплоты перехода, температура перехода и теплоемкость высокотемпературной фазы данной подсистемы близки к характеристикам объемной воды. Свойства другой половины связанной воды в коллагене близки к свойствам цеолитной воды.

Нужно отметить, что в этих работах количество воды, претерпевшей фазовый переход, оценивается приближенно, поэтому и результаты расчета теплоты фазового перехода являются только оценочными.

Плавление льда в тонких порах силикагеля MCM-41 было изучено дифференциальным сканирующим калориметром и методом FT–IR* [*Kittaka et al., 2006*]. Энтальпия плавления льда была определена как функция размера поры. Обнаружено, что она монотонно уменьшается с уменьшением размера пор (рис. 2). Видно, что существенные изменения энтальпии плавления льда наблюдаются в наноразмерных порах. Аналогичные результаты, полученные также на дифференциальном сканирующем калориметре, представлены в работе [*Faivre et al., 1999*].

Методы дифференциальной сканирующей калориметрии и ЯМР были использованы при изучении плавления льда в пористых твердых веществах [*Rennie, Clifford, 1977*]. Сделан вывод, что наблюдаемые свойства воды в порах являются, по существу, свойствами объемной воды на расстояниях более ~1 нм от поверхности и формируются скорее вследствие эффекта Кельвина (т. е. капиллярности), чем под воздействием поверхности силикагеля.

Существуют исследования, в которых теплота фазового перехода определяется на единицу общего количества связанной воды. Понятно, что в этом случае получаются заниженные значения теплоты фазового перехода связанной воды [*Faivre et al., 1999; Rault et al., 2003*].

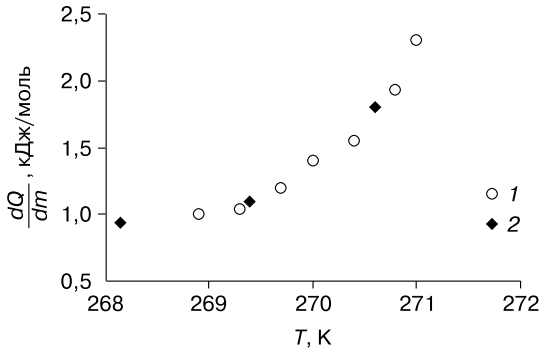

Рис. 1. Зависимость дифференциальной мольной теплоты фазового перехода воды (dQ/dm) от температуры (T) в дисперсном кварце.

Концентрация $H_2O:SiO_2$ (аэросил): *1* – 31,63 кг/кг; *2* – 4,78 кг/кг.

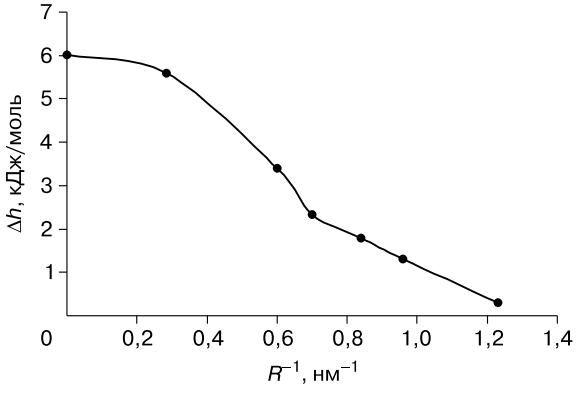

Рис. 2. Энтальпия воды (Δh), конденсированной в капиллярах мезопористого силиката MCM-41, в зависимости от радиуса капилляра (R).

* Fourier Transform Infrared Spectrometry (FT–IR) – метод инфракрасной (ИК) спектрометрии с преобразованием Фурье.

Для оценки величины теплоты кристаллизации связанной воды можно использовать тот факт, что разность значений теплоты кристаллизации связанной и объемной воды равна разности значений их теплоты испарения [*Ершов, 1979; Бровка, 1991*]. Для торфа, например, такая оценка теплоты фазового перехода дает величину не более 20 кДж/кг при количестве незамерзшей воды 0,4 кг/кг, что составляет около 6 % от стандартной величины [*Бровка, 1991*]. Вообще предполагается, что в диапазоне температуры от 0 до –25 °С отличие может достигать 10 %, и это необходимо учитывать в калориметрических опытах по определению содержания незамерзшей воды [*Бровка, 1991, 2001*].

Для характеристики теплоты испарения адсорбированного вещества широко применяется изостерическая энтальпия адсорбции [*Грег, 1984; Карнаухов, 1999*], которая вычисляется по уравнению

$$\Delta h_a = -RT^2\left(\partial \ln P/\partial T\right)_n, \qquad (9)$$

где P – давление равновесного пара; T – температура; n – количество адсорбата; Δh_a – изостерическая энтальпия адсорбции; R – газовая постоянная.

Изостерическая энтальпия адсорбции, взятая с противоположным знаком, равна дифференциальной теплоте адсорбции, которую часто называют изостерической теплотой адсорбции. Следовательно,

$$q_{st} = RT^2\left(\partial \ln P/\partial T\right)_n, \qquad (10)$$

где q_{st} – изостерическая теплота адсорбции.

Интегрируя уравнение (10), по экспериментальным изотермам адсорбции, полученным при двух значениях температуры и более, можно вычислить изостерическую теплоту адсорбции, если интервал температур достаточно мал и можно считать оправданным допущение о ее независимости от температуры. Если изотермы получены при двух значениях температуры, то изостерическую теплоту адсорбции находят по уравнению [*Грег, 1984*]

$$q_{st} = \left[RT_1T_2/\left(T_2 - T_1\right)\right]\left(\ln P_2 - \ln P_1\right)_n, \qquad (11)$$

где P_1, P_2 – равновесные давления пара при температурах T_1, T_2 соответственно и адсорбированном количестве вещества n.

Если изотермы получены при нескольких значениях температуры, то можно воспользоваться выражением

$$\left(\ln P\right)_n = -q_{st}/(RT) + \text{const}. \qquad (12)$$

Это уравнение изостеры адсорбции дает соотношение между P и T для данного адсорбированного количества. Изостеру можно построить из серии изотерм. Величину q_{st} в этом случае вычисляют по углу наклона изостеры, построенной в координатах прямолинейного графика.

Часто требуется получить характеристику состояния адсорбированного вещества относительно параметров объемной жидкости, а не относительно парообразного состояния, как было сделано в выражениях (9)–(12).

Для этого в (10)–(12) следует заменить q_{st} на чистую теплоту адсорбции $q_{st} - q_l$, давление P на относительное давление P/P_0 (q_l – теплота конденсации объемной жидкости). Необходимо подчеркнуть, что значения q_{st}, полученные из уравнений (10)–(12), относятся лишь к определенной величине n. Из-за энергетической неоднородности поверхности адсорбентов и взаимодействия молекул в адсорбированном слое теплота адсорбции в общем случае может весьма значительно варьироваться при изменении адсорбированного количества. Поэтому необходимо повторять вычисления q_{st} для последовательных значений n и получить таким образом кривую зависимости q_{st} от n.

Изучению изостерической теплоты адсорбции посвящено много работ [*Райтбурд, 1966; Грег, 1984; Джейкок, 1984; Киселев, 1986; Вартапетян, Волощук, 1995; Хименков, 2003; Nagao et al., 1995; Striolo et al., 2003; Hamdami et al., 2004*]. Эти данные могли бы служить для оценки теплоты кристаллизации связанной воды. Но отсутствие систематизации разрозненных данных, носящих зачастую противоречивый характер, делает такую возможность затруднительной. Например, энергетическая неоднородность адсорбированного вещества по данным работы [*Райтбурд, 1966*] характеризуется более или менее плавно изменяющейся зависимостью дифференциальной теплоты адсорбции от влажности (рис. 3). Приведенная в работе [*Джейкок, 1984*] расчетная зависимость изостерической теплоты адсорбции криптона на иодиде серебра от величин покрытия имеет более сложный характер. К тому же относительная погрешность этих расчетных данных при больших величинах адсорбции, в нашем случае при влажности,

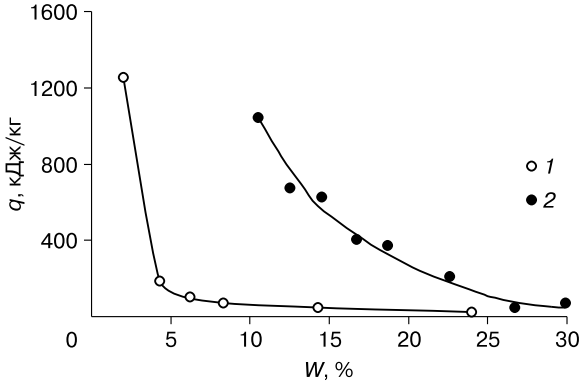

Рис. 3. Зависимость чистой теплоты адсорбции воды (q) от влажности (W).

1 – Са-аскангель; *2* – К-аскангель.

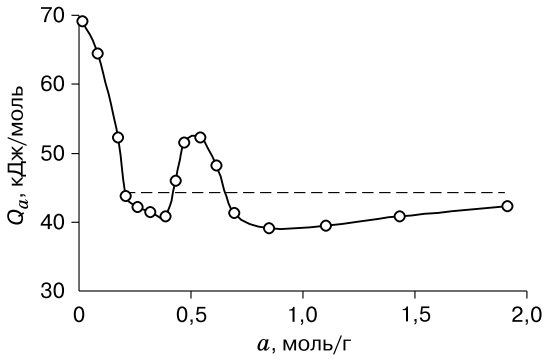

Рис. 4. Зависимость дифференциальной теплоты адсорбции воды (Q_a) на силохроме от заполнения поверхности (a) при температуре 26 °С.

Штриховая линия – теплота испарения объемной воды.

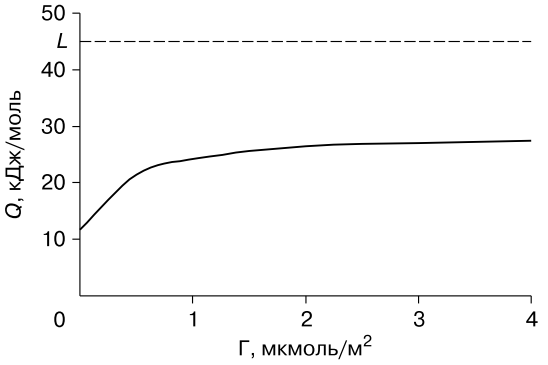

Рис. 5. Зависимость дифференциальной теплоты адсорбции паров воды (Q) от значения адсорбции на ГТС (Г) при 300 К.

Штриховая линия (L) – теплота конденсации воды.

близкой к максимальной гигроскопической, когда уменьшается изостерическая теплота (чистая теплота адсорбции становится меньше 100 Дж/г), увеличивается. Анализ погрешности определения чистой теплоты адсорбции по формуле (11) показывает, что для связанной воды, замерзающей в интервале температур от 0 до –30 °С, требования к точности определения изотерм адсорбции очень высоки. Например, при относительной погрешности определения равновесного давления, равной 3–4 %, погрешность расчета чистой теплоты адсорбции связанной воды может достигать 40–50 %. Кроме того, при выводе формулы (11) из уравнения (10) предполагается, что теплоемкости связанной и объемной воды равны. Это предположение может приводить к большим ошибкам. Поэтому данные в этой области влажности могут служить только для приближенной качественной оценки изостерической теплоты, а значит, и теплоты кристаллизации связанной воды.

В работах [*Tarasevich et al., 2001, 2005*] приведены результаты микрокалориметрических измерений теплоты адсорбции воды на некоторых материалах. На силохроме в определенных интервалах заполнения наблюдается уменьшение теплоты адсорбции ниже теплоты испарения объемной воды (рис. 4) [*Tarasevich et al., 2005*]. Это означает увеличение теплоты кристаллизации связанной воды по сравнению с объемной.

Такая возможность подтверждается исследованиями адсорбции воды на однородной поверхности графитированной термической сажи (ГТС) [*Киселев, 1986*]. Способность молекул воды к образованию водородных связей при взаимодействии с ГТС не реализуется. Для воды начальная теплота адсорбции (Г) на ГТС много меньше теплоты конденсации. Значения Г малы и медленно растут с увеличением концентрации воды в объемной газовой фазе (давления ее пара). Теплота адсорбции увеличивается во всем интервале измеренных значений адсорбции, оставаясь меньше теплоты конденсации (рис. 5). Изотерма адсорбции воды во всем изученном интервале P/P_0 обращена выпуклостью к оси P/P_0 [*Киселев, 1986*]. В этом случае теплота кристаллизации связанной воды будет больше теплоты кристаллизации объемной воды во всем интервале значений P/P_0.

Отдельные исследования фазовых переходов связанной воды в разных дисперсных материалах [*Ishikiriyama, Todoki, 1995; Olien, 1996; Hamdami et al., 2004*] и объемных растворов [*Teraoka et al., 2004*] подтверждают, что не существует универсальной зависимости теплоты кристаллизации связанной воды от температуры.

Теплота фазового перехода связанная вода–лед равна разности энтальпий связанной воды и льда при температуре фазового перехода. Поэтому теплота фазового перехода зависит от энергетического состояния как воды, так и льда. Обычно считают, что свойства льда в дисперсных средах идентичны свойствам объемного льда, т. е. энергетическое состояние льда, образующегося в дисперсных средах, соответствует энергетическому состоянию объемного льда [*Ершов, 1979; Дерягин, 1989; Бровка, 1991; Hoekstra, 1966*]. Это утверждение требует более детального рассмотрения. Теоретические исследования замерзания связанной воды в нанопорах методом молекулярной динамики показали возможность образования фазы льда с искаженной гексагональной структурой [*Koga et al., 2000, 2001*]. Изменение состояния льда в горных породах подтверждается также экспериментами по определению равновесного влагосодержания образцов с различным общим влагосодержанием при постоянной отрицательной температуре [*Чеверев, 1991*].

ВЫВОДЫ

1. Теплота кристаллизации связанной воды зависит от взаимодействия воды с минеральным скелетом горной породы, структуры порового пространства, компонентного состава порового раствора. Исследования на моделях, хотя и показывают значительное изменение свойств воды в порах, но полной картины с учетом всех факторов, влияющих на фазовое равновесие воды в дисперсных горных породах, не дают.

2. Экспериментальные исследования теплоты кристаллизации связанной воды проводятся одновременно разными методами, так как они предполагают измерения теплового эффекта и количества вещества, подвергающегося фазовому переходу. Противоречивость результатов измерения теплоты кристаллизации связанной воды в дисперсных средах определяется тем, что она формируется под действием множества факторов.

Литература

Анисимов М.А., Танкаев Р.У., Богданович Н.Н. и др. Плавление льда в пористой среде // Изв. вузов. Нефть и газ, 1981, № 10, с. 83–88.

Бровка Г.П. Тепло- и массоперенос в природных дисперсных системах при промерзании / Г.П. Бровка. Минск, Наука и техника, 1991, 192 с.

Бровка Г.П. Преобразование структуры, тепломассоперенос и фазовые переходы в органогенных дисперсных системах: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук. Минск, 2001, 42 с.

Вартапетян Р.М., Волощук А.М. Механизм адсорбции молекул воды на углеродных адсорбентах // Успехи химии, 1995, № 11, с. 1055–1072.

Габуда С.П., Гайдаш А.А., Дребущак В.А., Козлова С.Г. Уточнение данных ЯМР о структуре связанной воды в коллагене с помощью сканирующей калориметрии // Журн. структур. химии, 2005а, т. 46, № 6, с. 1174–1176.

Габуда С.П., Гайдаш А.А., Дребущак В.А., Козлова С.Г. Физические свойства и структура связанной воды в фибриллярных белках коллагенного типа по данным сканирующей калориметрии // Письма в ЖЭТФ, 2005б, т. 82, № 9, с. 693–696.

Гаврильев Р.И. Определение температурной зависимости эффективной теплоемкости промерзающих и протаивающих грунтов и количества незамерзшей воды в них по одному опыту // Методы определения тепловых свойств горных пород. М., Наука, 1970, с. 16–24.

Грег С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. М., Мир, 1984, 312 с.

Давидовский П.Н. Тепло- и массоперенос в промерзающих торфяных системах / П.Н. Давидовский, Г.П. Бровка. Минск, Наука и техника, 1985, 160 с.

Дерягин Б.В. Вода в дисперсных системах / Б.В. Дерягин, Н.В. Чураев, Ф.Д. Овчаренко и др. М., Химия, 1989, 288 с.

Джейкок М. Химия поверхности раздела фаз / М. Джейкок, Дж. Парфит. М., Мир, 1984, 272 с.

Ершов Э.Д. Фазовый состав влаги в мерзлых породах / Э.Д. Ершов, Ю.П. Акимов, В.Г. Чеверев и др. М., Изд-во Моск. ун-та, 1979, 190 с.

Ершов Э.Д., Чеверев В.Г., Магомедгаджиева М.А. Экспериментальные исследования химического потенциала влаги в мерзлых грунтах в спектре отрицательных температур // Материалы Первой конф. геокриологов России. М., 1996, кн. 4, с. 79–84.

Ефимов С.С. О температурной зависимости теплоты кристаллизации воды // Инж.-физ. журн., 1985, т. 49, № 4, с. 658–664.

Ефимов С.С. Влага гигроскопических материалов / С.С. Ефимов. Новосибирск, Наука, 1986, 160 с.

Иванов Н.С. Тепло- и массоперенос в мерзлых горных породах / Н.С. Иванов. М., Наука, 1969, 240 с.

Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов / А.П. Карнаухов. Новосибирск, Наука, 1999, 470 с.

Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии / А.В. Киселев. М., Высш. шк., 1986, 360 с.

Пермяков П.П. Идентификация параметров математической модели тепловлагопереноса в мерзлых породах / П.П. Пермяков. Новосибирск, Наука, 1989, 88 с.

Райтбурд Ц.М. О природе прочносвязанной воды глин // Физические методы исследования минералов осадочных пород. М., Наука, 1966, с. 232–243.

Старостин Е.Г., Тимофеев А.М. Исследование теплоты кристаллизации связанной воды в глинистых грунтах // Материалы Первой конф. геокриологов России. М., 1996, кн. 2, с. 3–6.

Степанов А.В. Теплофизические свойства дисперсных материалов / А.В. Степанов, А.М. Тимофеев. Якутск, ЯНЦ СО РАН, 1994, 124 с.

Тимофеев А.М., Старостин Е.Г. Экспериментальное определение теплоты кристаллизации связанной воды // Изв. вузов. Приборостроение, 2003, т. 46, № 5, с. 62–68.

Хименков А.Н. Океанический криолитогенез / А.Н. Хименков, А.В. Брушков. М., Наука, 2003, 336 с.

Чеверев В.Г. Классификация влаги в мерзлых грунтах // Мерзлые породы и криогенные процессы. М., Наука, 1991, с. 7–17.

Bittelli M., Flury M. A thermodielectric analyzer to measure the freezing and moisture characteristic of porous media // Water Resour. Res., 2003, vol. 39, No. 2, p. 11-1–11-10.

Faivre C., Bellet D., Dolino G. Phase transitions of fluids confined in porous silicon: A differential calorimetry investigation // Europ. Phys. J. B., 1999, No. 7, p. 19–36.

Gelb L.D., Gubbins K.E., Radhakrishnan R., Sliwinska-Bartkowiak M. Phase separation in confined systems // Rep. Prog. Phys., 1999, vol. 62, No. 12, p. 1573–1659.

Hamdami N., Monteau J.-Y., Bail A.L. Transport properties of a high porosity model food at above and sub-freezing temperatures. Pt 1. Properties and water activity // J. Food Eng., 2004, vol. 62, No. 4, p. 373–383.

Hoekstra P. Moisture movement in soils under temperature gradients with the cold side temperature below freezing // Water Resour. Res., 1966, vol. 2, No. 2, p. 241–250.

Ishikiriyama K., Todoki M. Evaluation of water in silica pores using differential scanning calorimetry // Thermochi. Acta, 1995, vol. 256, p. 213–226.

Kittaka S., Ishimaru S., Kuranishi M. et al. Enthalpy and interfacial free energy changes of water capillary condensed in mesoporous silica MCM-41 and SBA-15 // Phys. Chem. Chem. Phys., 2006, No. 8, p. 3223–3231.

Koga K., Gao G.T., Tanaka H., Zeng X.C. Formation of ordered ice anotubes inside carbon nanotubes // Nature, 2001, vol. 412, p. 802–805.

Koga K., Tanaka H., Zeng X.C. First-order transition in confined water between high-density liquid and low-density amorphous phases // Nature, 2000, vol. 408, p. 564–567.

Kozlowski T. A comprehensive method of determining the soil unfrozen water curves. 1. Application of the term of convolution // Cold Regions Sci. and Technol., 2003a, vol. 36, 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 // Ibid., 2003b, p. 81–92.

Mottaghy D., Rath V. Latent heat effects in subsurface heat transport modeling and their impact on palaeotemperature reconstructions // Geophys. J. Intern., 2006, vol. 164, p. 236–245.

Nagao M., Kumashiro R., Matsuda T., Kuroda Y. Calorimetric study of water tho-dimensionally condensed on the homogeneous surface of a solid // Thermochim. Acta, 1995, vol. 253, p. 221–233.

Olien C.R. Energies and latent heats of water in plant tissue interfaces for analysis of freeze stress // Thermochim. Acta, 1996, vol. 284, p. 127–134.

Rasmussen P.H., Jorgensen B., Nielsen J. Aqueous solutions of proline and NaCl studied by differential scanning calorimetry at subzero temperatures // Thermochim. Acta, 1997, vol. 303, p. 23–30.

Rault J., Neffati R., Judeinstein P. Melting of ice in porous glass: why water and solvents confined in small pores do not crystallize? // Europ. Phys. J. B., 2003, vol. 36, No. 4, p. 627–637.

Rennie G.K., Clifford J. Melting of ice in porous solids // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 1977, vol. 73, p. 680–689.

Striolo A., Chialvo A.A., Cummings P.T., Gubbins K.E. Water adsorption in Carbon-Slit Nanopores // Langmuir, 2003, No. 19, p. 8583–8591.

Tarasevich Yu.I., Polyakov V.E., Polyakova I.G. A study of water interaction with γ-Al_2O_3 surface by adsorption calorimetry // Colloid J., 2001, vol. 63, No. 2, p. 229–232.

Tarasevich Yu.I., Polyakov V.E., Serdan A.A., Lisichkin G.V. Microcalorimetric study of water adsorption on initial and polyfluoroalkylated silicas // Colloid J., 2005, vol. 67, No. 5, p. 638–643.

Teraoka Y., Okada M., Sawada H., Nakagawa S. Measurement of latent heat of melting of thermal storage materials for dynamic ice thermal storage // 14th Intern. Conf. on the Properties of Water and Steam in Kyoto. Kyoto, Japan, 2004, p. 685–689.

Поступила в редакцию
14 октября 2013 г.