

УДК 537.86, 536.42

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ СКРЫТОЙ ТЕПЛОТЫ ПЛАВЛЕНИЯ ЛЬДА ПРИ ОТТАИВАНИИ МЕРЗЛОЙ ПОЧВЫ

В. Л. Миронов, А. Ю. Каравайский, Ю. И. Лукин, Е. И. Погорельцев
Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, 660036, г. Красноярск,
ул. Академгородок, 50/38

Статья поступила в редакцию 5 декабря 2018 г.

Аннотация. Проведены экспериментальные исследования изменения массы незамерзшей воды, содержащейся в мерзлой Na-бentonитовой глине в диапазоне температур от -30 до 0 °C и диапазоне массовых влажностей от 0 до 1 г/г с помощью диэлектрического метода. Предложен калориметрический метод измерения удельной скрытой теплоты плавления льда в связанную и несвязанную воду при нагревании мерзлой почвы. Предложен метод измерения скрытой теплоты плавления льда в мерзлой почве в процессе нагревания методом диэлектрических измерений. С целью обоснования предложенной методики проведено сравнение скрытой теплоты плавления льда при нагревании бентонитовой глины, полученной методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), с рассчитанной с помощью диэлектрического метода.

Ключевые слова: диэлектрическая модель, диэлектрическая проницаемость, мерзлые почвы, незамерзшая вода, незамерзающая вода, связанная вода, фазовые переходы, дифференциальная сканирующая калориметрия.

Abstract. Experimental studies of the change in the mass of unfrozen water contained in frozen Na-bentonite clay in the temperature range from -30 to 0 °C and a gravimetric moistures range from 0 to 1 g/g have been carried out by the dielectric method. The calorimetric method is proposed for measuring the specific latent heat of fusion of ice into bound and unbound water when the frozen soil is heated. The method of dielectric measurements is proposed for measuring the latent heat of fusion of ice in frozen soils during heating. In order to substantiate the proposed technique,

the latent heat of fusion of ice in frozen bentonite clay measured by the differential scanning calorimetry during heating was compared with this value obtained by the dielectric method.

Keywords: dielectric model, dielectric constant, frozen soil, unfrozen water, nonfreezable water, bound water, phase transitions, differential scanning calorimetry.

1. Введение

В почвах вода присутствует в связанном и несвязанном виде. В свою очередь, связанная вода состоит из прочносвязанной и рыхлосвязанной воды [1]. Несвязанная вода обладает свойствами, близкими к объемной воде вне почвы, и в мерзлых почвах присутствует только в виде льда. Связанная вода взаимодействует с твердой поверхностью частиц [2], и ее физические свойства отличаются от свойств объемной воды, в частности, как показано в [3], связанная вода имеет диэлектрическую проницаемость, отличную от объемной воды, как при положительных, так и при отрицательных температурах. Часть связанной воды в мерзлых почвах превращается в лед малыми порциями по мере уменьшения температуры, а часть остается незамерзшей. Таким образом, в мерзлых почвах наряду со льдом присутствует так называемая незамерзшая вода [4–7].

В работах [4, 5] был разработан метод определения количества незамерзшей воды из данных потока тепла, полученных с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). В результате получены экспериментальные зависимости количества незамерзшей воды от температуры. В этих работах было показано, что с понижением температуры количество незамерзшей воды перестает изменяться, что говорит о том, что остаточное количество незамерзшей воды не подвержено фазовым переходам, такая вода названа незамерзающей.

Авторами работ [8, 9] была разработана температурно-зависимая рефракционная диэлектрическая модель (ТРДМ) для талых и мерзлых почв, данная модель учитывает различные компоненты воды в почвах. Предложенная

модель была протестирована с использованием данных диэлектрических измерений и показала хорошее соответствие между рассчитанными и измеренными величинами комплексной диэлектрической проницаемости (КДП) [3]. Также в [8, 9] приводится методика, позволяющая определить КДП и количество каждого типа воды в почве с помощью диэлектрического метода измерений. Диэлектрические методы не позволяют измерять излученное или поглощенное тепло при фазовых переходах непосредственно, но возможно измерить изменение количества льда при изменении температуры с использованием ТРДМ и пересчитать массу растаявшего льда в теплоту, зная удельную теплоту плавления льда. В настоящей работе с помощью метода ДСК были проведены измерения удельной теплоты плавления льда в связанную незамерзшую почвенную воду и несвязанную почвенную воду в процессе нагревания образцов Na-бentonитовой глины. Используя измеренное диэлектрическим методом количество связанной воды в бентоните и значение удельной теплоты плавления льда, полученное с помощью калориметрического метода, было рассчитано поглощенное тепло при фазовом переходе льда в почвенную воду. Bentonитовая глина для измерений была выбрана в силу того, что в глинах наблюдается наибольшее количества связанной воды, а значит поглощение теплоты, обусловленное оттаиванием льда в связанную воду при отрицательных температурах, проявляется в большей степени. В конечном итоге в настоящей работе развит метод измерения скрытой теплоты плавления льда в почве с помощью диэлектрического метода.

2. Методы измерения и обработка данных

Для проведения диэлектрических и калориметрических измерений были использованы одни и те же предварительно приготовленные образцы Na-бentonитовой глины в диапазоне массовых влажностей от 0 до 1 г/г. Влажные образцы помещались в бюксы, герметично запечатывались и выдерживались в течении 7 суток при комнатной температуре для того, чтобы влага в почве могла равномерно распределиться по объему. По истечении 7 суток

проводились диэлектрические и калориметрические измерения образцов в процессе оттаивания.

Диэлектрический метод предполагает применение ТРДМ [10, 11] в процессе обработки измеренных показателя преломления (ПП) и нормированного коэффициента затухания (НКЗ) образцов бентонита различной влажности для оценки изменения количества льда (или незамерзшей воды) при изменении температуры. Далее масса растаявшего льда пересчитывается в теплоту с использованием величины удельной теплоты плавления льда, найденной с помощью калориметрического метода. В соответствии с изложенной концепцией в [11], ТРДМ для талых и мерзлых почв имеет вид:

$$\frac{n_s(m_g, f, T) - 1}{\rho_d(m_g)} = \begin{cases} \frac{n_m - 1}{\rho_m} + \frac{(n_b(f, T) - 1)}{\rho_b} m_g, & m_g \leq m_{g1}, \\ \frac{n_s(m_{g1}, f, T) - 1}{\rho_d(m_g)} + \frac{(n_t(f, T) - 1)}{\rho_t} (m_g - m_{g1}), & m_{g1} < m_g \leq m_{g2}, \\ \frac{n_s(m_{g2}, f, T) - 1}{\rho_d(m_g)} + \frac{(n_{u,i}(f, T) - 1)}{\rho_{u,i}} (m_g - m_{g2}), & m_g > m_{g2}, \end{cases} \quad (1)$$

$$\frac{k_s(m_g, f, T)}{\rho_d(m_g)} = \begin{cases} \frac{k_m}{\rho_m} + \frac{k_b(f, T)}{\rho_b} m_g, & m_g \leq m_{g1}, \\ \frac{k_s(m_{g1}, f, T)}{\rho_d(m_g)} + \frac{k_t(f, T)}{\rho_t} (m_g - m_{g1}), & m_{g1} < m_g \leq m_{g2}, \\ \frac{k_s(m_{g2}, f, T)}{\rho_d(m_g)} + \frac{k_{u,i}(f, T)}{\rho_{u,i}} (m_g - m_{g2}), & m_g > m_{g2}, \end{cases} \quad (2)$$

где индексы m , b , t относятся соответственно к минеральной компоненте, прочносвязанной воде и рыхлосвязанной воде в талых и мерзлых почвах. Индексы u и i в величинах $n_{u,i}$ и $k_{u,i}$ относятся к несвязанной воде в талой почве и ко льду в мерзлой почве соответственно. Величины n_p , k_p , ρ_p являются ПП, НКЗ и плотностью p -й компоненты. ПП и НКЗ связаны с комплексной диэлектрической проницаемостью (КДП) $\varepsilon_s^* = \varepsilon'_s + i\varepsilon''_s$ следующим образом:

$$n_p^* = n_p + ik_p = \sqrt{\varepsilon_p^*} = \sqrt{\varepsilon'_p + i\varepsilon''_p}, \quad (3)$$

где ε'_p – относительная диэлектрическая проницаемость вещества (ДП), ε''_p – коэффициент диэлектрических потерь (КП). В уравнениях (1) и (2) содержание воды задается с помощью массовой влажности m_g , которая вычисляется в соответствии с формулой:

$$m_g = \frac{m_w}{m_d}, \quad (4)$$

где m_w – масса воды в почве, m_d – масса сухого образца почвы. Величины m_{g1} и m_{g2} являются соответственно максимальным количеством прочносвязанной воды и общим количеством прочносвязанной и рыхлосвязанной воды в данной почве. Поскольку незамерзшая вода является связанной (см. Введение), то величина m_{g2} в мерзлых почвах соответствует количеству незамерзшей воды, а разность $(m_g - m_{g2})$ – количеству льда.

Для проведения диэлектрических измерений был использован векторный анализатор цепей Agilent, с помощью которого измерялись амплитуды и фазы компонентов матрицы рассеивания S_{11} и S_{12} образцов бентонитовой глины различной влажности в диапазоне частот от 0,05 до 15 ГГц и диапазоне температур от -30 до 0 °С. Для поддержания стабильной заданной температуры образца использовалась температурная камера SU-241 Espec. С помощью методики, изложенной в [8, 12], с использованием S-элементов матрицы рассеивания были получены частотные спектры вещественной и мнимой части комплексного показателя преломления (КПП) бентонита $n_s^* = n_s + i\kappa_s$. Далее, применяя метод аппроксимации к влажностным зависимостям измеренных величин приведенных ПП $\left(\frac{n_s - 1}{\rho_d}\right)$ и НКЗ $\left(\frac{\kappa_s}{\rho_d}\right)$, с помощью формул (1) и (2) на каждой измеренной температуре оценивались величины m_{g1} и m_{g2} в мерзлых почвах.

Для той же бентонитовой глины были проведены измерения с использованием ДСК метода. Калориметрические измерения проводились на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F-1 Phoenix (NETZSCH, Германия). Измерения проводились для образцов с различной

влажностью от 0,139 до 0,690 г/г в диапазоне температур от -40 до 20 °С в процессе нагревания. Влажный образец был помещен в измерительный алюминиевый контейнер для проведения измерений, который герметизировался с помощью специального пресса. Изначально образец замораживался до температуры -40 °С, после чего температура повышалась со скоростью 5 К/мин. В процессе нагрева в калориметре проводилось измерение потока поглощенного образцом тепла в зависимости от температуры. После измерений проводилось взвешивание образца с контейнером, и контейнер помещался в сушильный шкаф, в котором при температуре 104 °С он находился в течение 24 часов. Далее осуществлялось очередное взвешивание сухого образца и расчет массовой влажности. В результате ДСК измерений была измерена скрытая теплота плавления при переходе льда в незамерзшую связанную почвенную воду λ_{ii} и при переходе льда в жидкую несвязанную почвенную воду λ_i . Таким образом, это позволило пересчитать температурную зависимость незамерзшей воды, измеренную с помощью диэлектрического метода m_{g2} , в температурную зависимость поглощаемого тепла в соответствии с формулами:

$$\Delta h = \begin{cases} \lambda_{ii} \Delta m_u, & T < 0 \\ \lambda_i \Delta m_u, & T \geq 0, \end{cases} \quad (5)$$

где $\Delta m_u = (m_{g2}(T_1) - m_{g2}(T_2))m_d$ – изменение количества незамерзшей воды при увеличении температуры с величины T_1 до величины T_2 .

3. Результаты и анализ

В результате диэлектрических измерений были получены ПП и НКЗ На-бентонитовой глины. Предполагая, что значения максимального количества прочносвязанной воды m_{g1} и общего количества связанной воды m_{g2} не зависят от частоты, линейность уравнений (1) и (2) позволяет провести усреднение приведенных ПП и НКЗ по частоте и из влажностной зависимости этих усредненных величин найти средние значения m_{g1} и m_{g2} .

На рис. 1 для некоторых температур символами показаны в зависимости от влажности измеренные приведенные ПП и НКЗ бентонита, усредненные в

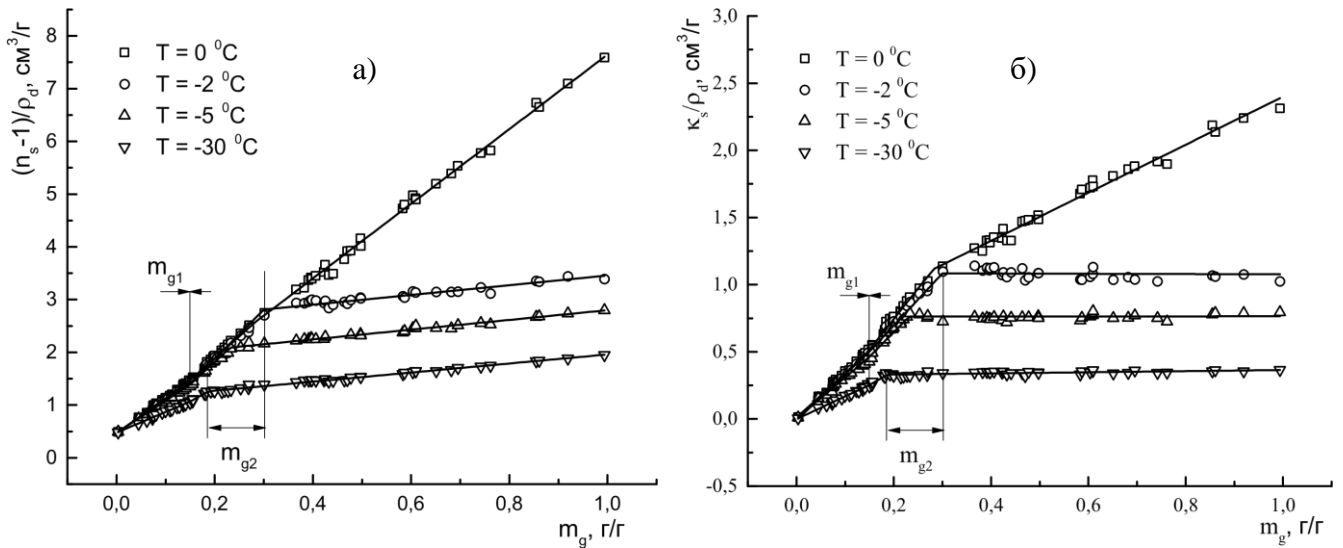


Рис. 1. Приведенные ПП, $(n_s - 1)/\rho_d$ (а), и НКЗ, k_s/ρ_d (б) бентонита в зависимости от массовой влажности

диапазоне частот измерения от 0,05 до 15 ГГц. На том же рисунке сплошными линиями показаны результаты аппроксимации с использованием формул (1) и (2). Можно заметить, что экспериментальные значения приведенных ПП и НКЗ Na-бентонита хорошо описываются кусочно-линейной функцией от влажности с тремя линейными участками, которые отделяются друг от друга переходными значениями m_{g1} и m_{g2} . При этом каждому участку кусочно-линейной функции можно поставить в соответствие приращение определенной компоненты почвенной воды. Дальнейший анализ проведен для области температур $T < 0^\circ\text{C}$. Как видно на рис. 1, в диапазоне влажностей $m_g > m_{g2}$ наклон рассматриваемого участка зависимости слабо зависит от температуры, и соответствующий этому наклону ПП воды принимает значение $1,9 \pm 0,1$, что близко значению ПП льда в рассматриваемом диапазоне частот, 1,73 [13]. Отсюда можно сделать вывод, что эти участки ломаных линий соответствуют компоненте почвенной воды в виде льда. В диапазоне влажностей $m_{g1} < m_g < m_{g2}$ наклоны приведенных ПП и НКЗ к оси влажности заметно выше, чем наклон линии, соответствующий льду и, к тому же, с повышением температуры постепенно увеличиваются, найденные из этих наклонов показатели преломления близки к величинам ПП рыхлосвязанной воды в талой почве. Так, например, при температуре $T = -10^\circ\text{C}$ ПП и НКЗ рыхлосвязанной воды равны $10,3 \pm 0,6$ и $3,7 \pm 0,3$, тогда как для

температуры $T = 0^{\circ}\text{C}$ эти величины равны соответственно $10,3 \pm 0,2$ и $5,8 \pm 0,2$. Следовательно, можно заключить, что данный участок кусочно-линейных зависимостей приведенных ПП и НКЗ относится к незамерзшей рыхлосвязанной воде. Значения ПП и НКЗ, оцененные таким же образом, в диапазоне влажностей $m_g < m_{g1}$ больше этих величин, соответствующих значениям для льда и меньше ПП и НКЗ, полученных для незамерзшей рыхлосвязанной воды. Кроме того, оцененные ПП и НКЗ близки к значениям, соответствующим прочносвязанной воде в талых почвах (для данного участка влажностей при $T = -10^{\circ}\text{C}$ ПП равен $6,7 \pm 0,1$ и НКЗ равен $2,7 \pm 0,1$; при $T = 0^{\circ}\text{C}$ ПП равен $8,9 \pm 0,3$ и НКЗ равен $4,3 \pm 0,3$). Таким образом, участок $m_g < m_{g2}$ должен быть отнесен к незамерзшей прочносвязанной воде.

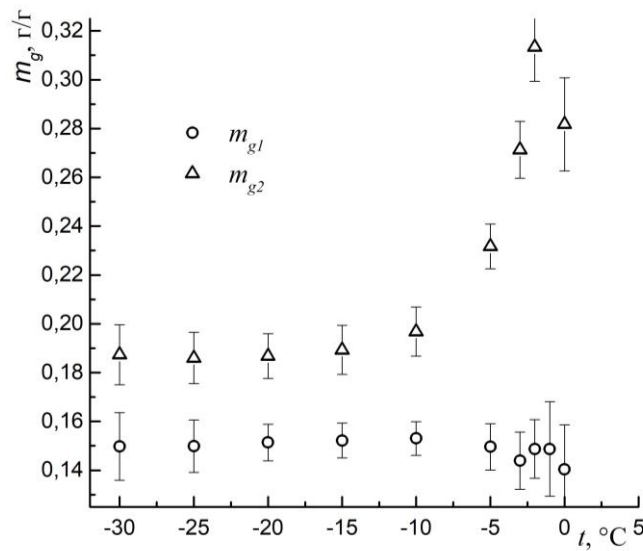


Рис. 2. Температурные зависимости максимального содержания прочносвязанной воды m_{g1} , максимального содержания общего количества связанной воды m_{g2} , полученные с помощью диэлектрического метода

На рис. 2 показаны m_{g1} и m_{g2} в зависимости от температуры, найденные с помощью аппроксимации влажностных зависимостей усредненных величин ПП и НКЗ бентонита с использованием уравнений (1) и (2) в качестве теоретических моделей. Величина m_{g2} также соответствует максимальному количеству незамерзшей воды, найденному с помощью диэлектрических измерений. На рис. 2 видно, что значение максимального содержания

прочносвязанной воды остается неизменным во всем диапазоне температур измерения. Следовательно, можно заключить, что отсутствует массообмен между прочносвязанной водой и другими компонентами воды в мерзлых почвах при изменении температуры. Поэтому все количество незамерзшей прочносвязанной воды должно быть классифицировано как незамерзающая вода, т.е. вода, которая не участвует в процессах фазового перехода в рассматриваемом диапазоне температур. В температурном диапазоне от -30 до -20°C зависимость m_{g2} испытывает насыщение, стремясь в пределе к значению $m_{g2} = 0,190$ г/г. Для дальнейшего использования введем обозначение для этого значения m_{g2nz} . Достижение уровня общего количества связанной воды $m_{g2} = m_{g2nz}$ означает постепенное прекращение массового обмена между льдом и незамерзшей связанной водой. Поэтому значение m_{g2nz} может быть интерпретировано как максимальное количество незамерзающей воды, найденное с помощью диэлектрического метода. Таким образом, незамерзающая вода в мерзлых почвах во всем температурном диапазоне измерений, как показано на рис. 2, состоит из незамерзающей прочносвязанной воды и незамерзающей рыхлосвязанной воды. В температурном диапазоне от -20 до 0°C m_{g2} возрастает почти в два раза за счет уменьшения количества льда. При этом, количество воды, которое возникло в результате таяния льда, равно $(m_{g2} - m_{g2nz})$, и эта часть воды должна быть отнесена к незамерзшей рыхлосвязанной воде. Предположим, что именно это изменение количества льда сопровождается поглощением тепла в мерзлых почвах.

В результате калориметрических измерений были записаны ДСК сигналы для образцов той же Na-бентонитовой глины, измерения которой проводилось диэлектрическим методом. В качестве примера на рис. 3 представлены значения ДСК сигналов, полученных при нагревании образца. На рисунке видно, что при увеличении влажности количество поглощённой теплоты для образца увеличивается. Так же на рис. 3 видно, что для образцов всех влажностей, кроме $m_g = 0,146$ г/г, наблюдается поглощение теплоты, что свидетельствует о фазовом переходе в этих образцах.

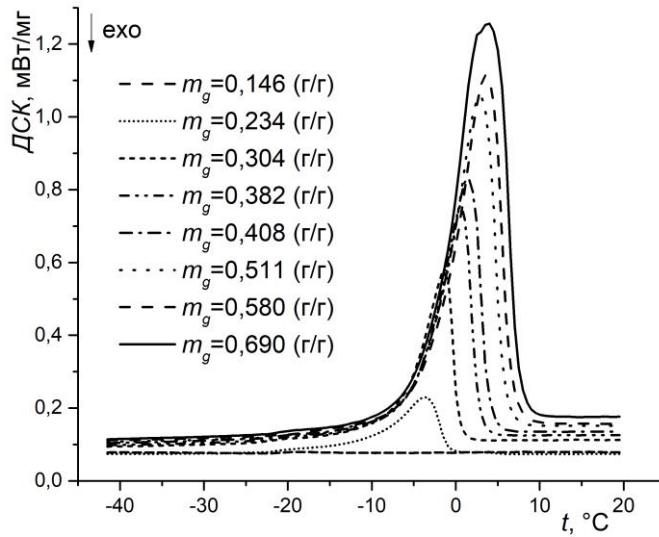


Рис. 3. Эндотермический сигнал образцов Na-бentonитовой глины различной влажности

Проводя измерения образцов с влажностями от сухого состояния образца до $m_g = 0,690$ г/г, было обнаружено, что в образцах с влажностями меньше $m_g = m_{gt} = 0,166$ г/г фазовых переходов не происходит, так как поглощения теплоты не зафиксировано. Таким образом, с помощью calorиметрических измерений найдено количество незамерзающей воды, исходя из ее определения. Данная величина близка к количеству незамерзающей воды m_{g2nz} , полученному с помощью диэлектрического метода. Фазовые переходы в измеряемой бентонитовой глине наблюдаются при влажностях $m_g > m_{gt}$. При этом количество поглощенного тепла прямо пропорционально $(m_g - m_{gt})$. Зная максимальную весовую влажность, до достижения которой вода в образцах не испытывает фазовый переход ($m_{gt} = 0,166$ г/г), можно рассчитать количество воды в образце Δm_w , которое будет испытывать фазовый переход, используя формулу:

$$\Delta m_w = (m_g - m_{gt})m_d \quad (6)$$

где m_d — масса сухого образца в (г), m_g — общая весовая влажность образца в (г/г). Применяя формулу (6), построим зависимость количества теплоты, которая поглощается при фазовом переходе, от количества воды Δm_w , испытывающей фазовый переход в образцах с различными весовыми влажностями. Эта зависимость показана на рис. 4.

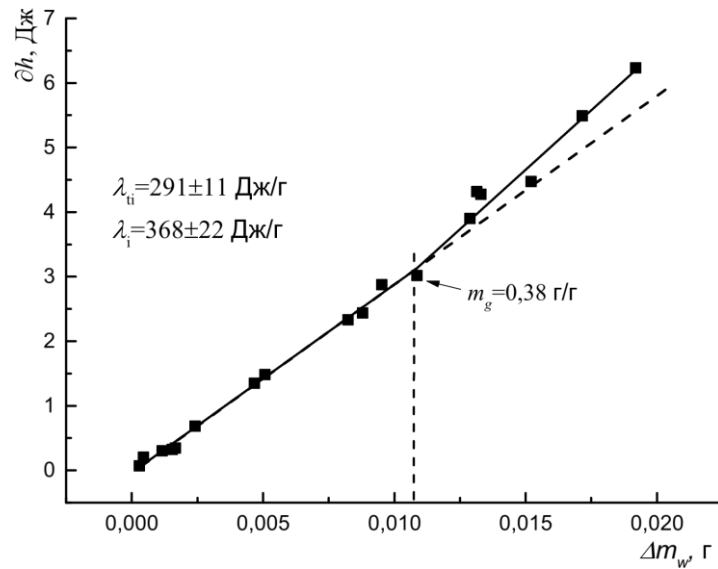


Рис. 4. Количество теплоты, поглощенное водой во время фазового перехода, от массы воды

Данные для теплоты, поглощенной водой во время фазового перехода, приведенные на рис. 4 хорошо аппроксимируются кусочно-линейной функцией. Тангенсы углов наклона отрезков этой кусочно-ломаной линии равны значениям скрытой теплоты плавления $\lambda_{ii} = 291 \pm 11$ Дж/г, $\lambda_i = 368 \pm 22$ Дж/г, которые можно соотнести с фазовыми переходами льда в разные компоненты незамерзшей воды. Известно, что при увеличении влажности до некоторого переходного значения вода в почве находится в связанном состоянии, а при дальнейшем увеличении влажности сверх m_{g2} дополнительная доля воды находится в несвязанном состоянии [1, 3]. Поэтому можно предположить, что найденное значение λ_{ii} является скрытой теплотой плавления фазового перехода льда в незамерзшую связанную воду, а λ_i – скрытой теплотой плавления при фазовом превращении льда в несвязанную воду.

Таким образом, проводя ДСК измерения с образцами различной влажности, удастся установить, что в диапазоне весовых влажностей от 0,166 до 0,310 г/г наблюдается фазовый переход льда в незамерзшую связанную воду, при весовых влажностях больше 0,310 г/г наблюдается фазовый переход льда в несвязанную почвенную воду. Принимая это во внимание, мы можем рассматривать значение влажности $m_g = 0,310$ г/г как максимально возможное содержание незамерзшей связанной воды, возникшей в результате таяния льда.

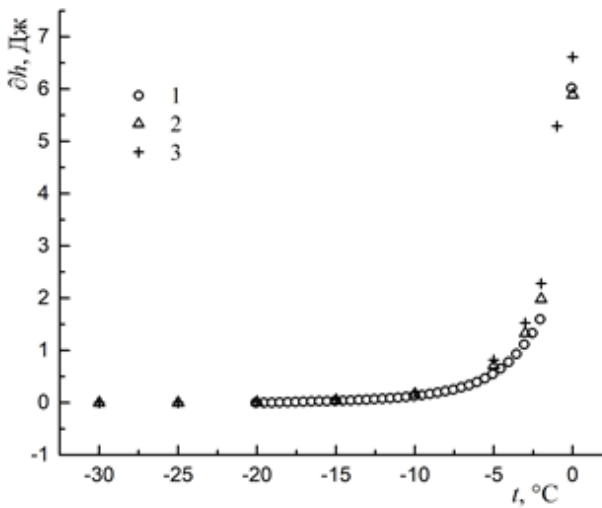


Рис. 5. Зависимость скрытой теплоты плавления льда в бентоните от температуры: 1 – найденное с помощью калориметрического метода, 2 – найденное с помощью диэлектрического метода, 3 – найденное с помощью диэлектрического метода с использованием удельной теплоты плавления для объемной воды вне бентонита $\lambda=336$ Дж/г

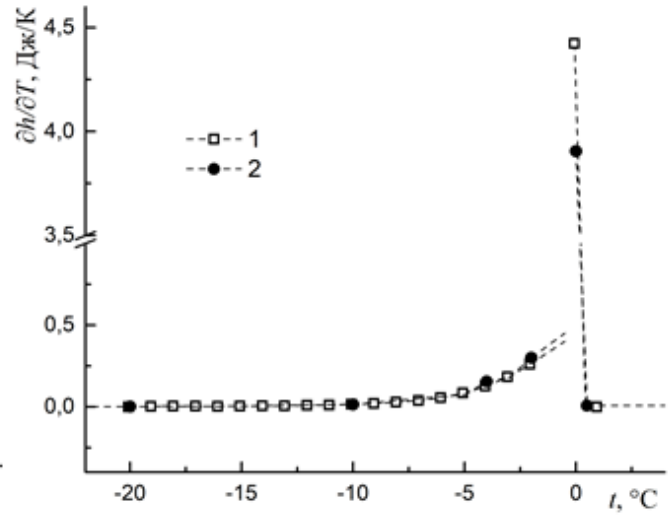


Рис. 6. Теплота, поглощенная водой при изменении температуры на 1°C : 1 – результат калориметрических измерений, 2 – результат диэлектрических измерений.

С помощью формулы (5), используя значение удельной теплоты плавления λ_{li} и m_{g2} , найденное с помощью диэлектрического метода, была вычислена скрытая теплота, поглощенная при нагревании бентонита от температуры $T_1 = -30^\circ\text{C}$ до температур $T < 0^\circ\text{C}$. Величина λ_i использована для расчета скрытой теплоты плавления льда в несвязную воду при температуре $T = 0^\circ\text{C}$. Полученная зависимость скрытой теплоты от температуры для образца с влажностью $m_g = 0,510$ г/г изображена на рис. 5. На том же рисунке показано значение скрытой теплоты плавления льда в бентоните, найденное с помощью калориметрических измерений. Для сравнения, на рис. 5. приведено количество скрытой теплоты плавления, рассчитанное из температурной зависимости m_{g2} с использованием удельной теплоты плавления для объемной воды вне бентонита $\lambda = 334$ Дж/г [14]. При этом нормированное среднеквадратичное отклонение (НСКО) теплоты, полученной с помощью диэлектрических измерений, относительно теплоты, измеренной калориметрическим методом,

составляет 23,7%. Поскольку фазовый процесс таяния льда в связанную воду наблюдается в некотором температурном диапазоне, представляет интерес производная интегральной зависимости, показанной на рис. 5, что будет соответствовать поглощению теплоты водой при изменении температуры на 1°C в бентоните. Данная величина показана на рис. 6. На том же рисунке показано количество теплоты воды, поглощенное при изменении температуры на 1°C в бентоните, измеренное с помощью калориметрии.

Для того, чтобы найти скрытую теплоту плавления, поглощенную при нагревании бентонита, с помощью ДСК был проведен следующий эксперимент. Образец с влажностью $m_g = 0,510$ г/г заморозили до температуры $T = -40^\circ\text{C}$, далее этот образец нагрели до температуры $T = -15^\circ\text{C}$ и выдержали в течение 10 мин. Далее снова заморозили до $T = -40^\circ\text{C}$, после чего нагрели до $T = -10^\circ\text{C}$, так же выдержав в течении 10 мин. Такие эксперименты провели еще для температур -7°C , -5°C , -4°C , -3°C , -2°C , -1°C . При этом было определено количество теплоты, поглощенное в каждом цикле. Такая методика позволила устранить влияние скорости изменения температуры при ДСК измерении на измеренное значение теплового потока. Площадь, ограниченная функцией потока и осью температуры, соответствует теплоте, поглощенной образцом в результате фазовых переходов воды при нагревании от $T = -40^\circ\text{C}$ до соответствующей температуры, данная теплота показана на рис. 5. Количество теплоты, поглощенное водой при изменении температуры на 1°C в бентоните вычисляется в результате дифференцирования зависимости от влажности величины тепла, поглощенного образцом при нагревании, и в зависимости от температуры приведена на рис. 6. Из рис. 2 видно, что при температуре $T = -2^\circ\text{C}$ величина m_{g2} достигает максимального значения $m_{g2} = m_{g2max} = 0,320$ г/г, причем оно близко к величине максимального количества незамерзшей воды, полученной с помощью калориметрического метода. Таким образом, можно предположить, что при температуре $T = 0^\circ\text{C}$ весь объем льда сверх m_{g2max} формирует несвязанную воду, при этом количество образовавшейся воды равно $m_{gw} = (m_g - m_{g2max})m_d$, данная величина, умноженная на λ_i , равна теплу,

поглощенному при таянии льда в несвязанную воду. Соответствующая величина, полученная с помощью калориметрического метода, равна разности измеренной теплоты плавления во всем измеряемом диапазоне температур и теплоты плавления льда в связанную воду, измеренной в диапазоне температур от $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Из рис. 5 и рис. 6 видно, что измеренные с помощью диэлектрического и ДСК методов величины скрытой теплоты, поглощенной образцом На-бентонитовой глины в результате нагревания, близки, при этом НСКО одной величины от другой составило 12%, что существенно меньше, чем при использовании табличного значения скрытой теплоты плавления воды. Однако использование табличного значения удельной теплоты плавления объемной воды может быть целесообразно при оценке с помощью диэлектрического метода поглощенной теплоты при фазовых переходах воды в почвах, т.к. позволяет избежать привлечения дополнительных калориметрических измерений с данным типом почвы. Совпадение результатов, полученных разными методами, дает основание считать возможным использовать диэлектрический метод для оценки теплоты, выделившейся или поглощенной в результате фазовых переходов воды в мерзлых почвах.

4. Заключение

С помощью диэлектрических измерений были получены значения ПП и НКЗ На-бентонитовой глины в диапазоне частот от 0,05 до 15 ГГц, в диапазоне температур от -30 до $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ и диапазоне массовых влажностей от сухой почвы до 1 г/г. С использованием данных диэлектрических измерений были идентифицированы следующие компоненты воды в мерзлой почве: прочносвязанная незамерзающая вода, рыхлосвязанная незамерзающая вода, незамерзшая рыхлосвязанная вода, лед и несвязанная жидкая вода. Было определено количество каждой компоненты почвенной воды в зависимости от температуры.

С помощью ДСК метода была идентифицирована незамерзающая вода и определено ее количество. Также с помощью ДСК измерений

идентифицированы фазовые переходы льда в незамерзшую связанную воду и в жидкую несвязанную воду, при этом были найдены значения удельной скрытой теплоты плавления для каждого из этих фазовых переходов. Кроме того, было найдено максимально возможное относительное содержание незамерзшей воды для данного типа почвы. Из данных ДСК измерений были найдены значения скрытой теплоты плавления, поглощенной при нагревании образца от -30°C до заданных температур, вплоть до температуры 0°C . Также было найдено количество теплоты, поглощенной в процессе фазового перехода льда, при изменении температуры на 1°C .

При интерпретации данных, полученных с помощью диэлектрических измерений, было сделано предположение, что все фазовые переходы в бентонитовой глине происходят исключительно за счет уменьшения массы льда. Количественное совпадение значений скрытой теплоты, полученной с помощью диэлектрического и ДСК методов, подтверждает это предположение. Таким образом, предложенный диэлектрический метод действительно может быть использован для определения скрытой теплоты плавления льда в почвах.

Литература

1. Wu A., Sun Y., Li X. *Granular Dynamic Theory and Its Application*. Springer Berlin Heidelberg, 2008. 364 p.
2. Фролов А. Д. Электрические и упругие свойства мерзлых пород и льдов. Пушино: ОНТИ ПНЦ РАН, 1998. 515 с.
3. Mironov, V. L., Kosolapova, L. G., Lukin, Y. I., Karavaysky, A. Y., Molostov, I. P. Temperature- and texture-dependent dielectric model for frozen and thawed mineral soils at a frequency of 1.4 GHz. *Remote Sensing of Environment*, 2017, Vol. 200, pp. 240–249, doi.org/10.1016/j.rse.2017.08.007.
4. Kozlowski T. A comprehensive method of determining the soil unfrozen water curves: 1. Application of the term of convolution. *Cold Regions Science and Technology*, 2003, Vol. 36, Issues 1–3, pp. 71-79, [doi.org/10.1016/S0165-232X\(03\)00007-7](https://doi.org/10.1016/S0165-232X(03)00007-7).

5. 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 Regions Science and Technology*, 2003, Vol. 36, Issues 1–3, pp. 81-92, [doi.org/10.1016/S0165-232X\(03\)00006-5](https://doi.org/10.1016/S0165-232X(03)00006-5).
6. Kozlowski T. A semi-empirical model for phase composition of water in clay–water systems. *Cold Regions Science and Technology*, 2007, Vol. 49, Issue 3, pp. 226-236, doi.org/10.1016/j.coldregions.2007.03.013.
7. Osipov V. I. Nanofilms of adsorbed water in clay: Mechanism of formation and properties. *Water Resources*, 2012, Vol. 39, No. 7, pp. 709-721.
8. 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. *Journal of Communications Technology and Electronics*, 2010, Vol. 55, No. 12, pp. 1368-1373.
9. Mironov V. L., Savin I. V. A temperature-dependent multi-relaxation spectroscopic dielectric model for thawed and frozen organic soil at 0.05–15 GHz. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 2015, Vol. 83–84, pp. 57-64, doi.org/10.1016/j.pce.2015.02.011.
10. Mironov V. L., Dobson M. C., Kaupp V. H., Komarov S. A., Kleshchenko V. N.. Generalized refractive mixing dielectric model for moist soils. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, 2004, Vol. 42, No. 4, pp. 773-785, doi: [10.1109/TGRS.2003.823288](https://doi.org/10.1109/TGRS.2003.823288).
11. Mironov V. L., De Roo R. D., Savin I. V. Temperature-Dependable Microwave Dielectric Model for an Arctic Soil. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, 2010, Vol. 48, No. 6, pp. 2544-2556, doi: [10.1109/TGRS.2010.2040034](https://doi.org/10.1109/TGRS.2010.2040034).
12. Mironov V. L., Molostov I. P., Lukin Y. I., Karavaisky A. Y. Method of retrieving permittivity from S12 element of the waveguide scattering matrix. *International Siberian Conference on Control and Communications (SIBCON)*, Krasnoyarsk, 2013, pp. 1-3, doi: [10.1109/SIBCON.2013.6693609](https://doi.org/10.1109/SIBCON.2013.6693609).

13. Ulaby F. T., Moore R. K., Fung A. K. *Microwave remote sensing active and passive-volume III: from theory to applications*. Artech House, 1986, 2162 p.
14. Григорьев И. С. Физические величины. Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.

Для цитирования:

В. Л. Миронов, А. Ю. Каравайский, Ю. И. Лукин, Е. И. Погорельцев. Диэлектрический метод измерения скрытой теплоты плавления льда при оттаивании мерзлой почвы. Журнал радиоэлектроники [электронный журнал]. 2018. № 12. Режим доступа: <http://jre.cplire.ru/jre/dec18/14/text.pdf>
DOI 10.30898/1684-1719.2018.12.14