

Модели равновесия фаз воды в мерзлых горных породах

Е.Г. Старостин, О.Н. Кравцова, Н.И. Таппырова

*Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН, г. Якутск
e.g.starostin@iptpn.ysn.ru*

Аннотация. Горные породы являются сложными многокомпонентными, гетерогенными, полидисперсными системами, одним из компонентов которых является вода. Фазовый состав поровой воды, процессы ее замерзания и оттаивания во многом определяют структуру, свойства, механическое и тепловое состояние массивов горных пород. Вследствие этого, теория фазового равновесия воды в горных породах при отрицательных температурах является основой теории формирования их свойств, напряженно-деформированного состояния, моделирования процессов тепло- и массопереноса в них. Разработаны модели фазового равновесия воды в грунтах, где минеральный скелет рассматривается как совокупность частиц с определенной эффективной молярной массой, зависящей от дисперсности и свойств поверхности минерального скелета. Это позволило применить для описания фазового состояния воды в дисперсных средах термодинамику многокомпонентных систем и, в частности, разработать модели фазового равновесия порового раствора в грунтах при отрицательных температурах на основе теории идеальных и регулярных систем. Модели позволяют при максимальном упрощении исследовать закономерности фазового равновесия порового раствора.

Ключевые слова: горные породы, модели фазового равновесия воды, многокомпонентные системы, количество незамерзшей воды, поровая вода.

The Models of Water Phases Equilibrium in Frozen Rocks

E.G. Starostin, O.N. Kravtsova, N.I. Tappyrova

*Larionov Institute of Physical and Technical Problems of the North SB RAS, Yakutsk
e.g.starostin@iptpn.ysn.ru*

Abstract. The rocks are complex multi-component, heterogeneous polydisperse systems, of which water is one of the components. The phase composition of pore water, the processes of its freezing and thawing largely determine the structure, properties, mechanical and thermal state of rock massifs. Consequently, the theory of phase equilibrium of water in the rocks at low temperatures is the basis for the theory of their properties formation, the stress-strain state, the simulation of heat and mass transfer processes in them. The models of the water phase equilibrium in the soil were developed. In these models the mineral skeleton is seen as a collection of particles with a certain effective molar mass, depending on the particle size and surface properties of the mineral skeleton. This allowed using the thermodynamics of the multicomponent systems to describe the phase state of water in dispersed media and, in particular, to develop a model of pore solution phase equilibrium in soil at low temperatures based on the theory of ideal and regular systems. The models allow investigating the patterns of pore solution phase equilibrium with maximum simplification.

Key words: rocks, models of phase equilibrium of water, multi-component systems, amount of unfrozen water, pore water.

Введение

Доминирующее влияние воды, как составной части горных пород, на свойства породы в целом и на процессы, происходящие в ней, особенно сильно проявляется при переходе в область отрицательных температур. Значительные изменения свойств [1–5], усложнение процессов

тепло- и массопереноса, характеризующихся тесной взаимосвязью [6–11], текстурообразование, формирование напряженно-деформированного состояния мерзлых горных пород [12, 13] и многие другие явления при отрицательных температурах определяются фазовым составом воды, а именно появлением в горной породе, наряду с жидкой и парообразной, твердой фазы воды–льда.

Специфика изучения фазовых переходов поровой воды, таких как замерзание и оттаивание, позволяет дистанцироваться от рассмотрения геохимических процессов, имеющих место в твердой части горных пород. Это позволяет вы-

СТАРОСТИН Егор Гаврильевич – д.т.н., директор;
КРАВЦОВА Ольга Николаевна – к.т.н, с.н.с.; ТАППЫРОВА Надежда Ивановна – вед. инженер.

вести их из состава объекта наших исследований и намного упростить детализацию рассматриваемой термодинамической системы. Использование по возможности простых моделей является залогом исключения ошибок, позволяет оценить влияние принимаемых допущений на результат моделирования [14].

Фазовое равновесие воды в идеальных моделях горной породы

Рассмотрим идеальную модель горной породы, состоящую из минерального скелета и поровой воды. Уравнение изотермы адсорбции воды выводится из равенства химических потенциалов воды в системе и равновесного пара. Для изотермы адсорбции воды в идеальной двухкомпонентной системе имеем:

$$W = \frac{M_w P}{1 - \frac{P}{P_0}} = \frac{M_w P}{M_{sc} (P_0 - P)}, \quad (1)$$

где P – равновесное давление пара воды; P_0 – давление насыщенного пара; M_w и M_{sc} – молярные массы воды и твердого скелета соответственно; W – влажность. Индексы здесь и далее обозначают: sc – твердый скелет горной породы; w – вода.

Кривая, описываемая этой формулой (рис. 1), без перегибов, с монотонным ростом dW/dP соответствует III типу изотерм [15]. Изотермы III типа имеют на всем своем протяжении характерную выпуклую по отношению к оси абсцисс P/P_0 форму, они присущи для слабого взаимодействия газ – твердое тело и наблюдаются на непористых и макропористых твердых телах [15]. Из-за слабого взаимодействия адсорбент – адсорбат поглощение газа при низких давлениях мало. После того, как молекула адсорбируется, силы взаимодействия адсорбат – адсорбат промотируют дальнейшую адсорбцию, т.е. процесс име-

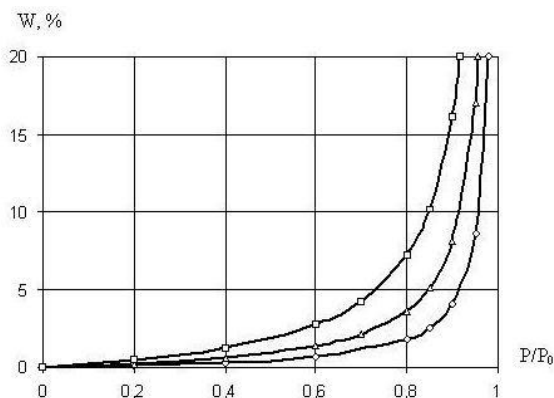


Рис. 1. Изотерма адсорбции воды в идеальной модели горной породы, состоящей из минерального скелета и поровой воды, при молярной массе минерального скелета: □ – 1000 г/моль; △ – 2000 г/моль; ○ – 4000 г/моль

ет кооперативный характер и изотерма становится выпуклой по отношению к оси давлений.

Адсорбция воды описывается изотермами III типа достаточно часто. Например, отличительной особенностью адсорбции паров воды на кремнеземе является ее зависимость от дисперсности образца и характера его последующей обработки, особенно от температуры, до которой этот образец был нагрет [15].

Таким образом, сравнение изотерм адсорбции воды в идеальной системе, описываемых формулой (1), с экспериментальными изотермами воды позволяет сделать предположение о возможности применения моделей идеальных систем в случаях слабого взаимодействия между водой и твердым скелетом.

Зависимость количества незамерзшей воды от температуры в идеальной двухкомпонентной системе, состоящей из минерального скелета и воды, выражается как [16]:

$$W_{wf} = \frac{\frac{M_w}{M_{sc}} \exp \left[\frac{L_{cr}(T - T_0) + T_0 \int_{T_0}^T (c_i - c_w) dT - TT_0 \int_{T_0}^T \frac{c_i - c_w}{T} dT}{RTT_0} \right]}{1 - \exp \left[\frac{L_{cr}(T - T_0) + T_0 \int_{T_0}^T (c_i - c_w) dT - TT_0 \int_{T_0}^T \frac{c_i - c_w}{T} dT}{RTT_0} \right]}, \quad (2)$$

где W_{wf} – содержание незамерзшей воды; L_{cr} – теплота кристаллизации объемной воды; T – температура; T_0 – температура заморзания объемной воды; R – газовая постоянная; c_i и c_w – молярные теплоемкости льда и воды соответственно.

На рис. 2 показано семейство кривых температурной зависимости содержания незамерзшей воды при значении $M_{sc} = 2000$ г/моль, рассчи-

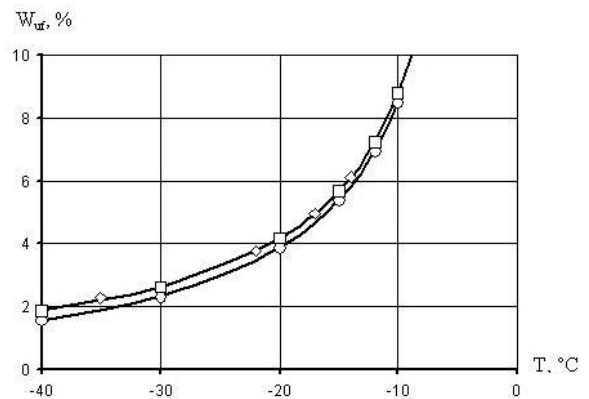


Рис. 2. Зависимость содержания незамерзшей воды от температуры в идеальной модели горной породы при $M_{sc} = 2000$ г/моль: ◇ – по формуле (2); □ – при постоянной разности теплоемкостей воды и льда $c_i - c_w = const$; ○ – расчет при предположении $c_i - c_w = 0$

танное по формуле (2), а также при $c_i - c_w = const$ и $c_i - c_w = 0$. Видно, что определенная разница в результатах расчета по формуле (2) и при условии $c_i - c_w = 0$ существует. Различие результатов расчета по формуле (2) и при условии $c_i - c_w = const$ при температуре выше -40 °C не существенно.

Рассмотрим идеальную трехкомпонентную систему, состоящую из минерального скелета, воды и растворенного вещества.

Одной из сложных проблем в термодинамике фазовых переходов воды в горных породах является теория фазового равновесия поровых растворов. Известны два подхода при использовании температурной зависимости содержания незамерзшей воды в незасоленных грунтах для описания фазового равновесия в засоленных грунтах [8, 17, 18]. В первом случае для расчета температуры замерзания порового раствора в °C используется формула:

$$T = T_1 + T_2, \quad (3)$$

где T – температура замерзания порового раствора; T_1 – температура замерзания воды в незасоленном грунте; T_2 – температура замерзания объемного раствора (рассчитывается с учетом нерастворяющегося объема).

$$W_{uf} = \frac{\left(\frac{M_w}{M_{sc}} + \frac{ZM_w}{M_s} \right) \exp \left[\frac{L_{cr}(T - T_0) + (c_i - c_w)(T - T_0)T_0 - (c_i - c_w)T_0 \ln(T/T_0)}{RTT_0} \right]}{1 - \exp \left[\frac{L_{cr}(T - T_0) + (c_i - c_w)(T - T_0)T_0 - (c_i - c_w)T_0 \ln(T/T_0)}{RTT_0} \right]}, \quad (5)$$

где Z – засоленность; M_s – молярная масса растворенного вещества.

В процессе замерзания и оттаивания горной породы, когда в ней нет перемещения компонентов, засоленность остается постоянной. Поэтому формула (5) при постоянной засоленности определяет изменение содержания незамерзшей воды в конкретной системе – горной породе с определенной засоленностью в зависимости от температуры.

Проведена оценка выполнения условий (3) и (4) в идеальных системах. Результаты сравнительных расчетов приведены на рис. 3 и 4.

На рис. 3 показаны результаты расчета содержания незамерзшей воды в двухкомпонентных системах: в объемном растворе и незасоленной горной породе, состоящей из твердого скелета и воды, а также в трехкомпонентной системе, состоящей из твердого скелета, воды и растворенного вещества. На рисунке показана также кривая, полученная суммированием температур фазового равновесия воды в двухкомпонентных системах (в незасоленной горной породе и объемном растворе) при одинаковом

В работе [8] отмечается, что появление ионов как бы повышает дисперсность системы, увеличивает величину активной поверхности и количество незамерзшей воды. Отсюда без всякого обоснования делается вывод о возможности вычисления температуры замерзания как аддитивной величины, а именно, как суммы двух слагаемых, одно из которых ΔT_1 определяет вклад поверхностных сил, а второе ΔT_2 – вклад осмотических сил.

Второй подход основан на предположении об аддитивности содержания незамерзшей воды [18]. В этом случае содержание незамерзшей воды в засоленном грунте при температуре T представляется в виде суммы:

$$W = W_1 + W_2, \quad (4)$$

где W_1 – содержание незамерзшей воды в незасоленном грунте при температуре T ; W_2 – прибавление к содержанию незамерзшей воды, вызываемое растворенными веществами. Притом W_2 определяется из условий фазового равновесия объемного раствора.

Содержание незамерзшей воды, как функция температуры и засоленности [16]:

содержанию незамерзшей воды. Для выполнения условия (3) эта кривая должна совпадать с температурной зависимостью незамерзшей воды в трехкомпонентной системе. Из рисунка

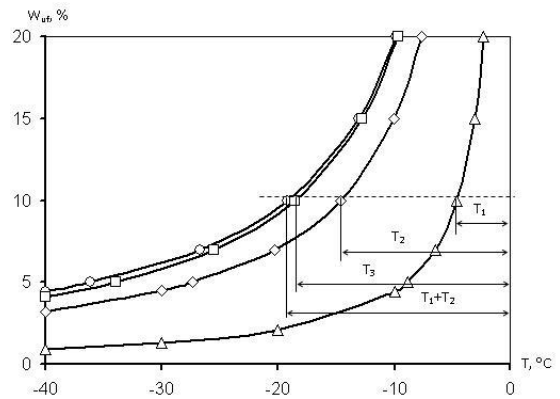


Рис. 3. Температурная зависимость содержания незамерзшей воды: □ – в трехкомпонентной системе – засоленной горной породе; ◇ – в двухкомпонентной системе – объемном растворе; △ – в двухкомпонентной системе – незасоленной горной породе; ○ – результат расчета по формуле $T = T_1 + T_2$

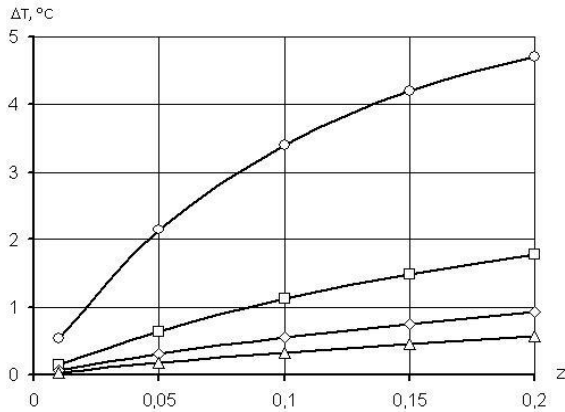


Рис. 4. Зависимость ΔT от засоленности при содержании незамерзшей воды при $M_{sc} = 4000$ г/моль: \circ – $W_{uf} = 5\%$; \square – $W_{uf} = 10\%$; \diamond – $W_{uf} = 15\%$; \triangle – $W_{uf} = 20\%$

видно, что этого не происходит, т.е. условие (3) в идеальных системах в общем случае не выполняется.

В то же время видно, что с принятыми исходными данными при высоких содержаниях незамерзшей воды рассматриваемые кривые практически сходятся. Из расчетных формул следует, что на величину расхождения между этими кривыми влияют степень засоленности, содержание незамерзшей воды, а также молярные массы компонентов.

На рис. 4 показано влияние засоленности при разных количествах незамерзшей воды на расхождение между кривыми, определяемое как

$$\Delta T = T_1 + T_2 - T_3,$$

где T_1 , T_2 и T_3 разъясняются на рис. 3.

Видно (рис. 4), что при снижении засоленности и повышении содержания незамерзшей воды ΔT уменьшается, значит сравниваемые кривые сдвигаются друг к другу. Таким образом, при высоком содержании незамерзшей воды и низких степенях засоленности появляется возможность использования формулы (3). Выявлено также, что с увеличением молярной массы расхождение уменьшается.

Условие (4) в моделях идеальных систем выполняется, что можно видеть при простом сравнении выражений для незамерзшей воды. Это связано с тем, что в моделях идеальных систем все частицы компонентов являются идентичными, т.к. в уравнения, описывающие состояния идеальных систем, входят только молярные концентрации компонентов, т.е. имеет значение только количество частиц, а не их свойства.

Регулярные модели горной породы

Модели регулярных систем могут быть использованы для анализа термодинамических свойств реальных систем, у которых зависимость избыточной энергии Гиббса, энтальпии

смешения и избыточной энтропии от температуры незначительна и выполняется условие $|H^M| \gg T|S^E|$, где H^M – энтальпия смешения системы; S^E – избыточная энтропия системы [19].

Для изотермы адсорбции воды в регулярной системе имеем:

$$RT \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) = 4\bar{H}_{\max}^E \left(\frac{M_n / M_1}{W + M_n / M_1} \right)^2 + RT \ln \left(\frac{W}{W + M_n / M_1} \right), \quad (6)$$

где \bar{H}_{\max}^E – максимальная избыточная энтальпия.

Изотермы адсорбции воды в горной породе при разных значениях энергетического параметра \bar{H}_{\max}^E показаны на рис. 5. Как видно из рисунка, при отрицательных значениях \bar{H}_{\max}^E адсорбция описывается изотермой II типа, а при положительных – III типа.

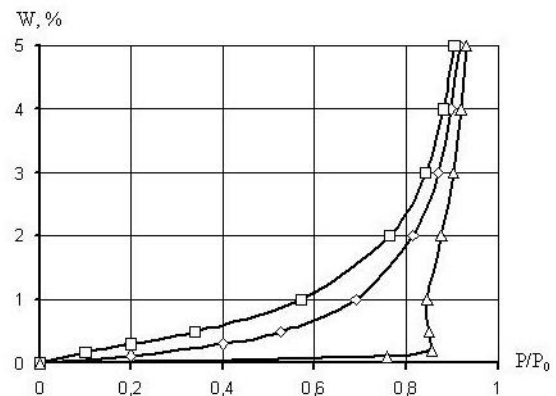


Рис. 5. Изотерма адсорбции при $T=293$ К и $M_{sc}=4000$ г/моль: \diamond – $\bar{H}_{\max}^E = 0$ (идеальная система); \triangle – $\bar{H}_{\max}^E = 1300$ Дж/моль; \square – $\bar{H}_{\max}^E = -1200$ Дж/моль

В регулярной системе при высоких положительных значениях \bar{H}_{\max}^E вода может иметь одинаковый химический потенциал при разных составах системы. На такую возможность было указано при рассмотрении свойств тонких пленок на поверхности твердого тела [20, 21].

Уравнение для расчета температурной зависимости содержания незамерзшей воды в двухкомпонентных регулярных системах имеет вид:

$$L_{cr} \frac{T - T_0}{T_0} + (c_i - c_w)(T - T_0) - (c_i - c_w) T \ln \frac{T}{T_0} = 4\bar{H}_{\max}^E \left(\frac{M_n / M_1}{W_{uf} + M_n / M_1} \right)^2 + RT \ln \left(\frac{W_{uf}}{W_{uf} + M_n / M_1} \right). \quad (7)$$

Графики температурной зависимости содержания незамерзшей воды при разных значениях \bar{H}_{\max}^E приведены на рис. 6.

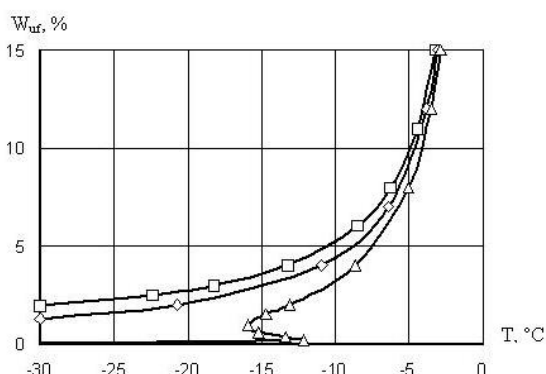


Рис. 6. Температурная зависимость содержания незамерзшей воды в двухкомпонентной регулярной модели горной породы при $M_{sc}=4000$ г/моль: \diamond – $\bar{H}_{\max}^E = 0$ (идеальная система); \triangle – $\bar{H}_{\max}^E = 1200$ Дж/моль; \square – $\bar{H}_{\max}^E = -1200$ Дж/моль

Видно, что в регулярных системах при превышении \bar{H}_{\max}^E некоторого значения температурная зависимость количества незамерзшей воды в некотором интервале температуры становится ее многозначной функцией, которая связана с появлением в определенных условиях неустойчивого состояния воды в системе.

Использование моделей регулярных систем для описания фазового равновесия поровой воды позволило выявить возможную причину появления такого явления. Условия, при которых в горных породах, описываемых моделью регулярных систем, температурная зависимость содержания незамерзшей воды в некотором интервале температуры многозначная, определяются значением избыточной энергии воды. При превышении \bar{H}_{\max}^E некоторого значения в температурной зависимости количества незамерзшей воды появляется область неустойчивого состояния.

Разность энтальпий связанной воды и льда, находящихся в равновесии, дает теплоту кристаллизации связанной воды, равную

$$h_w - h_i = 4\bar{H}_{\max}^E \left(\frac{M_w / M_{sc}}{W_{uf} + M_w / M_{sc}} \right)^2 + L_{cr} - (c_i - c_w)(T - T_0) \quad (8)$$

где h_w – энтальпия связанной воды в регулярной модели горной породы при постоянном давлении; h_i – энтальпия льда при постоянном давлении.

Эта формула совместно с уравнением (7) позволяет рассчитать теплоту кристаллизации связанной воды в регулярных системах в зависимости от температуры [22]. Результаты такого расчета приведены на рис. 7. Для сравнения на рисунке также показана температурная зависимость теплоты кристаллизации связанной воды в идеальной системе.

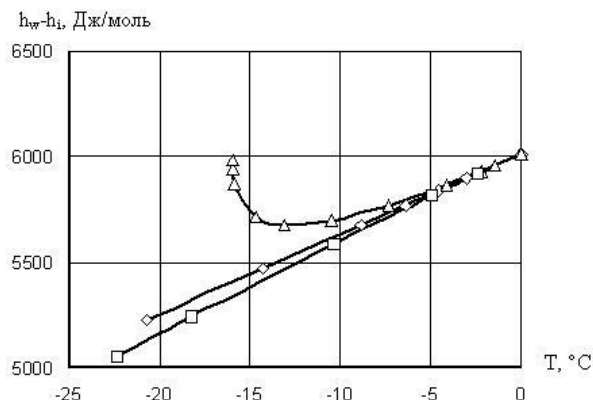


Рис. 7. Температурная зависимость теплоты кристаллизации воды в регулярной модели горной породы при $M_{sc}=4000$ г/моль: \diamond – $\bar{H}_{\max}^E = 0$ (идеальная система); \triangle – $\bar{H}_{\max}^E = 1200$ Дж/моль; \square – $\bar{H}_{\max}^E = -1200$ Дж/моль

При отрицательных значениях энергетического параметра \bar{H}_{\max}^E теплота кристаллизации воды в регулярной системе ниже, чем в идеальной. Разность между этими величинами с понижением температуры постепенно увеличивается. При положительных значениях картина несколько иная. В этом случае теплота кристаллизации воды в регулярной системе выше, чем в идеальной. Понижение температуры сопровождается вначале уменьшением теплоты кристаллизации воды, но затем, при приближении к температуре, при которой наблюдается скачок содержания незамерзшей воды, ее резким увеличением.

Подобный ход теплоты кристаллизации наблюдался в экспериментальных исследованиях фазового перехода воды в дисперсном кварцевом стекле (аэросиле) [23]. Результаты измерения температурной зависимости количества замерзшей воды методом ЯМР и теплового эффекта фазового перехода воды адиабатическим калориметром показали, что уменьшение теплоты кристаллизации с понижением температуры наблюдается до 268 К. При такой температуре значение теплоты перехода стабилизируется и далее с понижением температуры возрастает.

В трехкомпонентных симметричных регулярных системах коэффициент активности компонента определяется равенством [24]:

$$RT \ln \gamma_1 = A_{1,2}x_2^2 + A_{1,3}x_3^2 + (A_{1,2} + A_{1,3} - A_{2,3})x_2x_3, \quad (9)$$

где $A_{i,j}$ – параметр взаимодействия i -го и j -го компонентов.

Используя (9) для расчета содержания незамерзшей воды, получим уравнение:

$$L_{cr} \frac{T - T_0}{T_0} + (c_i - c_w)(T - T_0) - (c_i - c_w) T \ln \frac{T}{T_0} = \frac{A_{w,sc}(M_s / M_{sc})^2 + A_{w,s}Z^2}{(WM_s / M_w + M_s / M_{sc} + Z)^2} + \frac{(A_{w,sc} + A_{w,s} - A_{sc,s})ZM_s / M_{sc}}{(WM_s / M_w + M_s / M_{sc} + Z)^2} + RT \ln \frac{WM_s / M_w}{WM_s / M_w + M_s / M_{sc} + Z}, \quad (10)$$

из которого содержание незамерзшей воды в регулярных трехкомпонентных системах определяется как функция температуры, засоленности, молярных масс компонентов, энергетических параметров $A_{i,j}$.

Увеличение $A_{w,sc}$ при прочих равных условиях приводит к уменьшению содержания незамерзшей воды. При этом кривая незамерзшей воды постепенно принимает ступенчатый вид. Так же, как и в случае двухкомпонентной системы, дальнейшее увеличение $A_{w,sc}$ приводит к появлению области неустойчивого состояния незамерзшей воды. Влияние изменения второго энергетического параметра $A_{w,s}$, характеризующего взаимодействие молекул воды и растворенного вещества на содержание незамерзшей воды, являясь незначительным при малой засоленности, резко возрастает при высокой засоленности.

Наличие большого количества параметров, влияющих на фазовый состав компонентов, обуславливает сложный характер зависимости содержания незамерзшей воды от этих параметров. Например, влияние засоленности на фазовый состав воды в регулярных системах в определенных условиях характеризуется очень сложными закономерностями. На рис. 8 показана зависимость содержания незамерзшей воды в трехкомпонентной регулярной системе от засоленности при разной температуре.

Параметры системы, принятые в расчете: $M_{sc} = 2000$ г/моль; $M_s = 58,5$ г/моль; $A_{w,sc} = 3000$ Дж/моль; $A_{w,s} = 4800$ Дж/моль; $A_{sc,s} = 0$ Дж/моль. Видно, что увеличение засоленности при определенных условиях может сопровождаться уменьшением содержания незамерзшей воды.

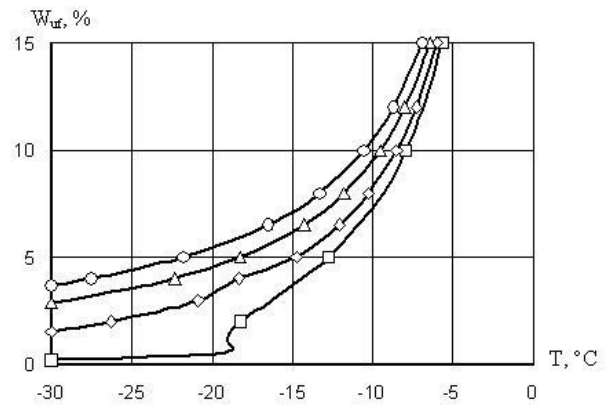


Рис. 8. Температурная зависимость содержания незамерзшей воды в трехкомпонентной регулярной модели горной породы при разных значениях $A_{w,sc} \cdot M_{sc} = 2000$ г/моль; $M_s = 58,5$ г/моль; $z = 0,002$; $A_{w,s} = -3000$ Дж/моль; $A_{sc,s} = 0$ Дж/моль. \square – $A_{w,sc} = 4800$ Дж/моль; \diamond – $A_{w,sc} = 3000$ Дж/моль; \circ – $A_{w,sc} = 0$ Дж/моль; \triangle – $A_{w,sc} = -3000$ Дж/моль

Следует отметить, что существует множество исследований, в которых изучается изменение свойств воды, находящейся в порах дисперсных сред [22, 25–27]. В предлагаемых моделях равновесия фаз воды в мерзлых горных породах вполне возможно использование результатов этих исследований. В этом случае адекватность описания равновесия фаз воды в мерзлых горных породах может быть значительно повышена.

Выводы

1. Рассмотрены модели фазового равновесия порового раствора в горных породах при отрицательных температурах на основе теории идеальных и регулярных систем. Модели позволяют при максимальном упрощении исследовать закономерности фазового равновесия порового раствора.

2. Адекватность моделей проверена сравнением результатов расчета по ним изотерм адсорбции, содержания незамерзшей воды с экспериментальными данными и эмпирическими формулами.

3. Проанализированы условия применимости приближений на основе принципа суперпозиции, позволяющих рассчитать свойства многокомпонентных систем (засоленных горных пород) исходя из свойств бинарных систем (незасоленных горных пород и объемных растворов).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Грант № 14-05-00328).

Литература

1. Вотяков И.Н. Физико-механические свойства мерзлых грунтов Якутии. Новосибирск: Наука, 1975. 176 с.

2. *Иванов Н.С.* Тепло- и массоперенос в мерзлых горных породах. М.: Наука, 1969. 240 с.
3. *Степанов А.В., Тимофеев А.М.* Теплофизические свойства дисперсных материалов. Якутск: ЯНЦ СО РАН, 1994. 124 с.
4. *Чевверев В.Г.* Природа криогенных свойств грунтов. М.: Научный мир, 2004. 234 с.
5. *Старостин Е.Г., Габышев А.Н.* Исследование содержания незамерзшей воды в цеолите по термограмме замораживания // Наука и образование. 2014. № 1. С.58–62.
6. *Бровка Г.П.* Тепло- и массоперенос в природных дисперсных системах при промерзании. Минск: Наука и техника, 1991. 192 с.
7. *Фельдман Г.М.* Передвижение влаги в талых и промерзающих грунтах. Новосибирск: Наука, 1988. 258 с.
8. *Комаров И.А.* Термодинамика и тепломассообмен в дисперсных горных породах. М.: Научный мир, 2003. 608 с.
9. *Чистотинов Л.В.* Миграция влаги в промерзающих неводонасыщенных грунтах. М.: Наука, 1973. 144 с.
10. *Watanabe K., Mizoguchi M.* Amount of unfrozen water in frozen porous media saturated with solution // Cold Regions Science and Technology. 2002. 34. P. 103–110.
11. *Zhao L., Gray D.M., Male D.H.* Numerical analysis of simultaneous heat and mass transfer during infiltration into frozen ground // Journal of Hydrology. 1997. 200. P. 345–363.
12. *Гречищев С.Е., Чистотинов Л.В., Шур Ю.Л.* Основы моделирования криогенных физико-геологических процессов. М.: Наука, 1984. 230 с.
13. *Роман Л.Т.* Механика мерзлых грунтов. М.: Наука/Интерпериодика, 2002. 426 с.
14. *Неймарк Ю.И.* Простые математические модели // Соросовский образовательный журнал. 1997. № 3. С. 139–143.
15. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 312 с.
16. *Старостин Е.Г.* Фазовое равновесие воды в горных породах при отрицательных температурах: Дис. ... д.т.н.: 25.00.08. Ин-т мерзлотоведения им. П.И. Мельникова СО РАН. Якутск, 2009.
17. *Гаврильев Р.И.* Теплофизические свойства горных пород и напочвенных покровов криолитозоны. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1998. 280 с.
18. *Степанов А.В.* Тепломассообменные свойства дисперсных пород и материалов при промерзании–протаивании: Автореф. дис. ... д.т.н. Якутск, 2002. 38 с.
19. *Дуров В.А., Агеев Е.П.* Термодинамическая теория растворов. М.: Едиториал УРСС, 2003. 248 с.
20. *Дзялошинский И.Е., Лифшиц Е.М., Путаевский Л.П.* Общая теория Ван-дер-Ваальсовых сил. УФН. 1961. Т. LXXIII, вып. 3. С. 381–422.
21. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. Ч. 1. М.: Наука, 1976. 584 с.
22. *Старостин Е.Г.* Теплота кристаллизации капиллярной жидкости // Криосфера Земли. 2005. Т. IX, №3. С. 54–58.
23. *Анисимов М.А., Танкаев Р. У., Богданович Н. Н., Вольницкая Е.П., Дмитриевский С. А.* Плавление льда в пористой среде // Известия вузов. Нефть и газ. 1981. № 10. С. 83–88.
24. *Вуд Б., Фрейзер Д.* Основы термодинамики для геологов. М.: Мир, 1981. 184 с.
25. *Старостин Е.Г., Лебедев М.П.* Свойства связанной воды в дисперсных породах. Ч. I. Вязкость, диэлектрическая проницаемость, плотность, теплоемкость, поверхностное натяжение // Криосфера Земли. 2014. Т. XVIII, № 3. С. 46–54.
26. *Старостин Е.Г., Лебедев М.П.* Свойства связанной воды в дисперсных породах. Ч. II. Теплота кристаллизации // Криосфера Земли. 2014. Т. XVIII, № 4. С. 39–46.
27. *Старостин Е.Г., Петров Е.Е., Лаптева О.И., Таптырова Н.И.* Сканирующая калориметрия фазовых переходов поровых растворов NaCl и CaCl₂ в грунтах при отрицательных температурах // Наука и образование. 2015. № 4. С. 54–57.

Поступила в редакцию 21.11.2016