

Р. В. ТЕИС

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ ДОЖДЕВЫХ ВОД

(Представлено академиком В. И. Вернадским 23 X 1938)

В литературе имеется чрезвычайно мало указаний на плотность и изотопный состав дождевых вод. В то время как плотность снеговой воды была промерена многими авторами, получившими для нее довольно сходные результаты, дождевая вода лишь в 2 работах^(1,2) явилась объектом экспериментального изучения. В приводимых ниже результатах нашей работы сопоставлены данные плотности дождевых вод для дождей различного характера, собранных преимущественно летом 1937 г. в Москве на крыше нашей лаборатории (за исключением одного дождя, отобранного на Черноморском побережье в Гаграх).

Собранная дождевая вода очищалась по методу, предложенному в работе Н. J. Emeleus, F. W. James, A. King, F. G. Pearson, R. H. Purcele и Н. V. A. Briscoe⁽⁵⁾ с тем различием, что все стадии очистки проводились в кварцевой посуде и введена была дополнительная перегонка после отгонки от перманганата. Так же очищалась московская водопроводная вода, принятая за стандартную (отобрана 29 I 1938 г.). Та и другая вода перед измерением освобождалась от воздуха откачиванием. Для измерения плотностей применялся метод погруженного кварцевого поплавка в том видоизменении, как он описан в работе E. S. Gilfillan⁽⁶⁾, т. е. измерялось флотационное давление при постоянной температуре, равной 0°. Кварцевый поплавок небольшого объема (около 0.5 см³) имел форму буйка, подобно описанному Richard и Shipley⁽⁷⁾, но без ртути внутри. Точное значение флотационного давления находилось следующим образом: сначала приблизительно определялась точка изменения направления движения поплавка, а затем определялась скорость этого движения немного выше и немного ниже точки поворота. Интервал, в котором измерялась скорость, чаще всего был равен 10 мм (иногда 5 мм). Точное значение флотационного давления вычислялось из этих двух цифр. Окончательное флотационное давление получалось как среднее 3—5 определений.

Для перехода от флотационного давления к изменению плотности поплавков предварительно был прокалиброван в растворах хлористого калия, плотности которого рассчитывались по формуле, приведенной в той же работе E. S. Gilfillan. Так как для калибрования следовало бы брать настолько маленькие навески хлорида, что их нельзя было бы отвесить и на микровесах, был приготовлен раствор хлористого калия в стандартной воде (0.834 мг/мл), который был принят за исходный, и дальнейшие растворы получались отвешиванием этого раствора при помощи кварцевой

весовой микробюретки в отвешенное же количество стандартной воды. Таким образом был получен ряд растворов хлорида, для которых были измерены разности соответствующих им флотационных давлений по сравнению с флотационным давлением стандартной воды, и была получена кривая калибрования, т. е. кривая перехода от флотационных давлений к соответствующим разностям плотностей. Для вод более легких, чем стандартная, поплавков калибровался приготовлением такого же ряда растворов хлорида в одной из вод, имеющих наименьшую плотность (в снеговой воде). Отрицательное значение плотности для этой воды определялось по раствору хлорида в этой воде, флотационное давление которого близко к флотационному давлению стандартной воды.

Плотности дождевых вод мало отличаются от стандартной воды; все они помещаются на кривой калибрования поплавка в том интервале, в котором чувствительность поплавка оказалась равной 0.17 γ .

Весьма существенным условием точности измерения является постоянство температуры, при которой измеряется флотационное давление. Кварцевый сосуд, содержащий измеряемую воду, погружался для этого в посеребренный сосуд Дьюара, наполненный смесью дистиллированной воды и льда, приготовленного из той же воды. Наблюдение движения поплавка производилось через прозрачную полоску в сосуде Дьюара. Следует отметить, что температура такой смеси воды со льдом далека от идеального постоянства: ее колебания могут доходить до сотых градуса, что может повести к значительным ошибкам при определении плотности, особенно для вод, мало отличающихся по плотности от стандартной. Вследствие этого был предварительно прослежен ход температуры смеси льда с водой. Обычно температура устанавливается не сразу после приготовления смеси, а через 30—40 минут. Ниже приводится пример хода температуры, который удавалось получать при измерениях. Температура измерялась термометром Бекмана со шкалой в 5° и делениями, равными 0.01° ; термометр установлен так, что 0.00° соответствовало 2.340° Бекмана:

11 ч. 1 мин.	2.332°	12 ч. 51 мин.	2.340°
11 » 11 »	2.332°	1 » 41 »	2.340°
11 » 36 »	2.334°	2 » 41 »	2.341°
11 » 51 »	2.338°	3 » 51 »	2.342°
12 » 21 »	2.339°	5 » 31 »	2.343°

Таким образом от начала опыта за $6\frac{1}{2}$ час. температура изменилась на 0.01° , через 50 же минут после начала установилась температура, изменившаяся до конца опыта лишь на 0.005° . В пределах двух часов можно получить температуру, колеблющуюся в пределах $0.001—0.002^\circ$. Постоянство температуры смеси зависит главным образом от структуры льда, приготовленного из дистиллированной воды: сплошной прозрачный лед, полученный медленным замораживанием, дает температуру более низкую и значительно более постоянную, чем мало прозрачный пузырчатый лед, получающийся при быстром замораживании воды. При измерении флотационного давления необходимо все время контролировать постоянство температуры термометром Бекмана. Но кроме постоянства температуры в течение опыта весьма важно получать одинаковую температуру при производстве серии измерений. Это достигается не всегда одинаково успешно и может повести к значительным ошибкам, особенно для вод, по плотности близких к стандартной. Обойти это затруднение удастся благодаря тому, что при измерении плотности играет роль не абсолютное значение флотационного давления, а разность флотационных давлений исследуемой и стандартной воды; вследствие этого важно лишь промерить обе эти воды, не беспокоясь о поддержании постоянной температуры в течение

всей серии. Таким образом повторные измерения стандартной воды при данных условиях дают возможность получать точные результаты даже и для вод с очень малыми изменениями плотности. При соблюдении указанных условий и чувствительности поплавка, равной 0.17 γ , средняя ошибка определений не превышала 0.3 γ . Кварцевый поплавок был менее сжимаем, чем вода: при увеличении давления он поднимался вверх, при усилении разрежения—опускался.

Табл. 1 содержит измеренные этим методом изменения уплотнений для воды трех грозовых дождей, два из которых (15 V и 28 V 1937 г.) были собраны в Москве и один (19 IX 1937 г.)— в Гаграх.

Цифры табл. 1 представляют среднее из 5 определений, кроме того 2-я и 3-я пробы определялись вторично, после добавочной перегонки, причем получились совпадающие цифры.

Дожди табл. 2 имели другой характер. Все они собраны в Москве в один день 7 VII 1937 г. Это—дожди без грозы в довольно прохладный день. В течение всего дня шли перемежающиеся дожди. Все они имели один и тот же характер: сначала шел мелкий слабый дождь, затем он становился очень сильным и падал крупными каплями с сильным ветром. В последней пробе удалось разделить эти стадии—начальную и последующую.

Все эти дожди имеют приблизительно одинаковую плотность; средняя плотность последнего дождя, вычисленная из приведенных цифр, около—1.0 γ .

Таблица 2

Время взятия пробы	Объем пробы (мл)	Изменение плотности γ
Два дождя, взятые вместе между 13-ю и 14-ю часами*	—	—1.2
После 14 часов**	—	—1.0
Между 18-ю и 19-ю часами		
I часть***	20	+1.2
II часть	400	—1.4

* 3-й и 4-й дождь по порядку за день 7 VII.

** 5-й дождь по порядку за день 7 VII.

*** 8-й дождь по порядку за день 7 VII.

продолжение трех часов и согласно синоптическим данным Центрального института погоды были вызваны одной причиной—«прохождением вдоль

Таблица 1

Дата, место отбора и характер дождей	Изменение плотности γ
Грозовой дождь 15 V 1937 г., Москва	+2.7
Дождь с грозой и ураганом 28 V 1937 г., Москва*	+2.7
Дождь с грозой на Черноморском побережье (г. Гагры) 19 IX 1937 г.	+2.1

* Дождь с ураганом, описанный в «Известиях ЦИК» от 29 V 1937 г. Собрана главная масса дождя, сопровождавшаяся грозой и ураганом. Вторую часть дождя по окончании грозы собрать не удалось, так как дождь был очень слабый.

Сопоставляя табл. 1 и 2, можно видеть, что плотности воды грозовых дождей заметно отличаются от негрозовых. Кроме того цифры двух проб последнего дождя подтверждают указанный М. Harada и Т. Titani факт, что первые порции дождей имеют большую плотность, чем последующие. В качестве дальнейшего подтверждения различия плотностей грозовых и негрозовых дождей можно привести серию дождей, взятую 2 VII 1937 г. вечером, когда в течение вечера выпало несколько дождей различного характера (табл. 3).

Все приведенные здесь дожди выпали в один вечер в

Таблица 3

Характер дождя	Время выпадения	Изменение плотности γ
Дождь с грозой и градом	От 18 час. до 18 час. 20 мин.	+0.5
Часть того же дождя, во время которой шел град*	От 18 час. 05 мин. до 18 час. 10 мин. . . .	+0.1
Грозовой дождь (I половина)	От 19 час. 20 мин. до 19 час. 40 мин. . . .	+2.7
Дождь без грозы	От 20 час. 45 мин. до 21 час. 15 мин. . . .	-0.9

* Плотность равна плотности стандарта: цифра в пределах ошибки опыта.

западной границы СССР фронта, отделяющего континентальный тропический воздух от прежнего, морского полярного». Несмотря на это плотности воды этих дождей заметно различаются в зависимости от наличия или отсутствия сопровождавших их грозовых явлений. Плотность воды первого (грозового) дождя, собранного вместе с градом, больше плотности стандартной воды, но меньше, чем для других грозовых дождей (табл. 1), очевидно за счет уменьшенной плотности града, что подтверждает и цифра 2-я этой таблицы, дающая плотность смеси воды дождя и града, собранных во время выпадения града. Для проверки этого последнего предположения был собран также град, выпавший во время грозового дождя 13 VI 1938 г. Град был отделен от дождевой воды, вода, полученная из него после таяния, подвергнута очистке и измерена; для воды града получилось значение, равное — 1.5 γ .

Табл. 4 дает плотность одного длительного дождя, взятого по частям в прохладный день 20 VIII 1937 г. Дождь шел без перерыва в течение 7 часов и пробы непосредственно следовали одна за другой.

Таблица 4

Время отбора	Объем пробы (мл)	Изменение плотности γ
От 12 ч. до 13 ч. 15 м.	75	+0.4
От 13 ч. 15 м. до 14 ч. 30 м. . .	150	-2.3
От 14 ч. 30 м. до 15 ч. 45 м. . .	75	-2.3
От 15 ч. 45 м. до 18 ч. 15 м. . .	60	-2.3
От 18 ч. 15 м. до 19 ч. 15 м. . .	40	-0.3

Средняя плотность дождя, вычисленная из этих цифр, равна — 1.6 γ . Соотношение частей, указанное М. Harada и Т. Titani, удалось наблюдать в начале дождя, в конце же оно нарушилось.

Таким образом цифры всех 4 таблиц дают отрицательное значение для негрозовых дождей, т. е. их вода легче стандартной воды, в то время как вода грозовых оказывается тяжелее стандартной воды. Из имеющихся у нас данных нельзя вывести никаких заключений о причине этого явления.

Возможно предположить, что это является результатом активации грозowymi явлениями реакции обмена [на возможность которой в атмосфере имеются указания в литературе (8)] кислорода воды облака с кислородом атмосферы, который, как известно (2), тяжелее кислорода воды. Но, исходя из того, что изменения плотности для негрозовых дождей ближе к теоретически вычисленной, можно только заключить, что вода этих дождей подверглась меньшим изменениям в атмосфере, тогда как сравнительно повышенная плотность воды грозовых дождей явилась результатом каких-то более глубоких изменений в изотопном составе.

Биогеохимическая лаборатория и
Комиссия по изучению тяжелой воды.
Академия Наук СССР.

Поступило
11 IV 1939.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. A. Alexander a. L. A. Munro, *Canad. J. Res.*, 14 Sect. B., 47 (1936).
² M. Harada a. T. Titani, *Bull. Chem. Soc. Japan.*, 10, 263 (1935). ³ E. H. Riesenfeld u. T. L. Chang, *Ber. Deutsch. chem. Ges.*, 69, 1305 (1936); *Umschau Wiss. Techn.*, 40, 621 (1936); *Naturwiss.*, 24, 616 (1936); *Ber. Deutsch. chem. Ges.*, 69, 1308 (1936). ⁴ H. J. Emeleus, F. W. James, A. King, F. G. Pearson, R. H. Purcele, H. V. A. Briscoe, *J. Chem. Soc., London*, 1207 (1934). ⁵ Jr. E. S. Gilfillan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 406 (1934). ⁶ Richard a. Shipley, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 136, 1 (1914). ⁷ А. И. Бродский, *Успехи химии*, 6, 152 (1937). ⁸ M. Dole, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 57, 2731 (1935); *Journ. Chem. Physics*, 4, 268 (1936); *ibid.*, 4, 778 (1936); N. Morita a. T. Titani, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 11, 36 (1936); E. Smith a. H. Matheson, *Journ. Res. Nat. Bur. Stand.*, 17, 625 (1936).