

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Р. В. ТЕЙС и К. П. ФЛОРЕНСКИЙ

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ СНЕГА

(Представлено академиком В. И. Вернадским 19 IV 1940)

Теоретический расчет, произведенный Е. Н. Riesenfeld и Т. L. Chang (1) и К. Neumann и G. Tohmphor (2) на основании соотношений упругостей пара изотопных сортов воды и их концентрации в природных водах (в частности, в океанской воде), дал то значение относительной плотности воды $-2,7 \gamma$ атмосферных осадков, которую они должны были бы иметь, если бы они образовывались в результате испарения воды и не претерпевали никаких дальнейших изменений. Однако очевидно, что изотопный состав воды атмосферных осадков необходимо должен быть связан с их судьбой в атмосфере, различной для каждого вида осадков, и что судьба снеговых вод существенно отличается, например, от дождевых за счет особенностей образования того и другого типа осадков.

Эти типы осадков различаются, прежде всего, по своему агрегатному состоянию. Снег образуется из пара, минуя жидкую фазу, при упругости пара, меньшей упругости в тройной точке. Этот процесс происходит в верхних слоях воздуха, потерявших большую часть своих паров на меньших высотах. Все эти особенности в образовании снега могут обуславливать изотопный состав, отличающийся от состава, вычисленного с учетом одной только фракционировки при испарении. Просматривая литературу, посвященную изотопному составу снеговой воды, можно отметить, что измерения плотности во всех работах, кроме работы Е. Baroni и А. Fink (3), производились по одному и тому же методу—погруженного кварцевого поплавка с измерением температуры его флотационного равновесия. Методы очистки воды немного различаются, но это различие по нашей проверке (4) не влияет на результаты определений. Максимальные колебания в значении плотности снеговых вод, отличающиеся от данных других авторов, приведены в работе Е. Baroni и А. Fink (l.c.)*, применявших метод двойных пикнометров; в двух случаях ими были получены положительные значения плотности для снеговой воды. Цифры остальных авторов больше согласуются между собой и колеблются около среднего $-2,0-2,5 \gamma$. Из них максимальные по абсолютному значению (т. е. соответствующие наибольшему облегчению воды) и одновременно наиболее постоянные получены W. A. Alexander и L. A. Munro (5) для снега, собранного в октябре 1935 г. в Канаде (Кингстон, Онтарио), а минимальные—M. Harada и T. Tani (6) для снеговых вод Японии (г. Осака).

* Здесь имеется в виду четвертая статья этих авторов, где за стандарт принята была обычная водопроводная вода.

Мы произвели ряд измерений плотности снеговых вод для снега, выпавшего в разные месяцы 1938—1939 гг. Измерялась плотность воды свежесобранного снега, собранного, главным образом, в Москве и под Москвой (г. Загорск, ст. Болшево Сев. ж. д.) и, частично, в центральной части Кавказского хребта, в Верхней Сванетии.

Измерение плотности производилось по методу нахождения флотационной температуры кварцевого поплавка; точность определения $\pm 0,2 \gamma$. Метод очистки—метод Н. D. Emelèus, F. W. James, A. King, T. G. Pearson, R. H. Purcell и Н. V. A. Briscoe (7) (табл. 1).

Таблица 1

Эти цифры довольно близко совпадают с упоминавшимися выше данными других авторов, а также с расчетами Е. Н. Riesenfeld и Т. L. Chang (1. с.) и К. Neumann и G. Tohmphor (1. с.). Резко выделяются положительные значения февральских снегов 1938 г. (№№ 2 и 3). Установить прямую причину этого явления на основании данных Института погоды нам не удалось; можно только отметить, что эти два дня, в отличие от других, характеризуются одновременным резким изменением и температуры ($9,3^{\circ}$ 13 февраля и $6,3^{\circ}$ 20 февраля) и давления, имеющим, однако, в эти два дня взаимно противоположное направление. Нужно также отметить раз-

№ п/п	Место отбора	Дата	Описание материала и условия отбора	Уплотнение γ
1	Болшево (Сев. ж. д., 30 км от Москвы).	12 I 1938 г.	После метели, продолжавшейся 11 I и 12 I	-3,4
2	Болшево . . .	13 II 1938 г.	После снегопада 12 II и в ночь на 13 II	+0,7
3	Болшево . . .	21 II 1938 г.	Снег, выпавший 20 II	+1,5
4	Москва . . .	22 XII 1938 г.	Первый снегопад после продолжительных и сильных морозов	-3,3
5	Москва . . .	18 III 1939 г.	Сразу после снегопада	-3,1
6	Москва . . .	9 IV 1939 г.	Мокрый снег крупными хлопьями	-2,0
7	Загорск (Сев. ж. д., 70 км от Москвы).	10 XII 1939 г.	После снегопада 10 XII	-1,1
8	Загорск . . .	11 XII 1939 г.	Иней, осевший на лед поверхности, отдельные друзы кристаллов «бабочками»	-1,0
9	Загорск . . .	30 III 1939 г.	Снеговая крупа	-4,6
10	Верхняя Сванетия, ледник Гуль . . .	3 VIII 1939 г.	Снеговая крупа, выпавшая накануне. Диаметр 2—3 мм, мокрая. Собрана в трещинах ледника	+0,5

личное значение плотности для двух проб ледяной крупы (№№ 9 и 10). Значения плотности указывают на совершенно различные условия образования в том и другом случаях.

Как уже указывалось, этот суммарный метод определения плотности может дать только самое общее суждение об изотопном составе снеговых вод и дать ложное представление о возможности объяснения пониженной плотности снеговых вод исключительно фракционировкой при испарении.

Раздельное определение доли уплотнения для дейтерия и изотопа кислорода O^{18} в снеговой воде было дано для трех образцов снега в работе А. Бродского, О. Скарре, Е. Донцовой и М. Слуцкой (8); в этой работе раздельное определение достигалось комбинацией методов денсиметрического и интерферометрического. Мы пользовались для раздельного определения этим методом. Измерение разности показателей преломления

проводилось в интерферометре Haber—Löwe (переносная модель) при температуре 20°, в белом свете лампочки накала. Оптический центр тяжести длины волн предварительно находился в монохроматическом свете Налампы и оказался равным 585 м μ . Точность измерения $\pm 5 \cdot 10^{-8}$. Некоторые цифры были проверены нами также методом фракционного электролиза. Фракционный электролиз велся в электролизере с Ni-электродами при силе тока 1 А. Электролизу подвергалась исследуемая вода с 4% едкой щелочью. Выделяющиеся кислород и водород рекомбинировались на раскаленной платиновой спирали; эта рекомбинированная «легкая» вода собиралась и вновь электролизовалась, в общем подвергаясь троекратному электролизу. Полнота сжигания на Pt контролировалась сравнением разложившегося и рекомбинированного объемов воды. Плотность воды определялась до электролиза и по окончании всех трех стадий электролиза. Оба метода давали удовлетворительно совпадающие результаты, примером чего может служить проведенный нами обоими этими методами анализ изотопного состава снега, выпавшего 10 декабря 1939 г. в г. Загорске (табл. 2).

Таблица 2

Метод	Уплотнение, γ		
	общее	за счет дейтерия	за счет O ¹⁸
Интерферометрический . . .	-1,1	-7,3	+6,2
Фракционный электролиз .		-8,4	+7,3

Результаты определения тяжелых изотопов кислорода и водорода для снеговых вод сведены в табл. 3.

Таблица 3

№	Место и дата	Уплотнение, γ		
		Δd_S	Δd_D	$\Delta d_{O^{18}}$
1	Болшево, 12 I 1938 г. Снег	-3,4	-5,8 (-30,5%)	+2,4 (+1,3%)
2	Болшево, 21 II 1938 г. Снег	+1,5	-6,3 (-33,3%)	+7,8 (+4,3%)
3	Загорск, 10 XII 1939 г. Снег	-1,2	-7,3 (-38,4%)	+6,2 (+3,7%)
4	Загорск, 11 XII 1939 г. Иней	-1,0	-1,0 (-5,3%)	(0%)

Эти данные указывают на обеднение снеговых вод дейтерием и наоборот, на обогащение его тяжелым кислородом, причем обеднение дейтерием в несколько раз превышает рассчитанное Е. Н. Riesenfeld и Т. Л. Chang и К. Neumann и Tohmphor значение потери дейтерия за счет испарения ($= -1,3 \gamma$), а обогащение изотопом O¹⁸ прямо противоположно этому расчету. В настоящее время еще не представляется возможным полностью указать причины, от которых зависит этот своеобразный изотопный состав снега. Следует только упомянуть, что сходный изотопный состав (уменьшение количества дейтерия и увеличение O¹⁸) мы получали при вымораживании льда из жидкой воды для первых образующихся кристаллов; при

дальнейшем росте кристаллов в них увеличивалось содержание дейтерия и падало количество тяжелого кислорода.

В табл. 1 и 3 даны были плотности и изотопный состав свежевыпавшего снега. На земле снеговой покров подвергается ряду изменений (таяние, возгонка). В табл. 4 приведены данные для ряда снегов, подвергшихся в различной степени видоизменениям.

Таблица 4

№ п/п	Место и дата отбора	М а т е р и а л	Уплотнение, γ		
			Δd_S	Δd_D	$\Delta d_{O^{18}}$
1	Загорск, 6 IV 1939 г.	Вода из снеговой лужи в лесу	-3,0	—	—
2	Загорск 24 IV 1939 г.	Остаток большого растаявшего сугроба	+3,3	+2,5	+0,8
3	Загорск 24 IV 1939 г.	Вода из лужи около того же сугроба	+3,9	(+13,9%)	(+0,47%)
4	Ледник Гуль в Верхней Сванетии 3 VIII 1939 г.	Снег из громадного сугроба (от лавины), с поверхности сугроба (1-я стадия изменения)	-4,7	-0,7	-4,0
				(-3,9%)	(-2,4%)
5	Адиш-Чала в Верхней Сванетии 21 VII 1939 г.	Фирн из верховья Адиш-Чала. Снег зернистый, плотный	+1,0	+3,1	-2,1
				(+16,3%)	(-0,87%)

Уже по плотностям вод в табл. 4 можно было бы судить о более или менее глубоких видоизменениях в этих пробах снега. Сравнение № 1, где взята начальная стадия весеннего таяния, и № 3, где вода получилась в результате таяния остатков снега, дает довольно резкую картину. Резко выражена и разница плотности между рассыпчатым, начинающим подтаивать снегом в пробе № 4 и фирновым снегом № 5, подвергшимся более глубоким изменениям. Если же обратиться к рассмотрению доли дейтерия и тяжелого водорода в уплотнении, то во всех трех пробах (№№ 2, 4 и 5) можно обнаружить одну черту: везде процесс таяния связан с накоплением дейтерия и потерей изотопа O^{18} в твердой фазе по сравнению со свежим снегом. В противоположность окиси дейтерия для кислородно-тяжелой воды мы не имеем почти никаких установленных физических констант. В частности, очень мало известно относительно температуры плавления H_2O^{18} . Т. Л. Chang^(9, 10) расчетным путем нашел для точки плавления H_2O^{18} $+0,3^\circ$. Однако, Е. S. Gilfillan⁽¹¹⁾ на основании экспериментальных данных (меньшей степени изменения плотности вод при вымораживании, чем следовало по расчету) приблизительно вычислил температуру плавления, как равную $-0,1^\circ \pm 0,05$ и указал, что в твердой фазе должен накапливаться изотоп O^{18} по отношению к O^{16} .

Очевидно, вследствие этих двух, направленных противоположно один другому в смысле изменения плотности процессов (накопления дейтерия и потери O^{18}) мы не всегда получаем при таянии увеличение плотности воды твердой фазы. Например, проба № 4 с точки зрения плотности могла бы рассматриваться как снег совершенно не подвергшийся изменению, что противоречило бы и крупнозернистой, рассыпчатой структуре снега и условиям отбора—из лавины, лежащей ниже снеговой линии и подвергавшейся таянию в течение лета.

Температурные условия таяния и концентрация тяжелых изотопов в исходном материале обуславливают перевес того или другого процесса (накопление D или потери O¹⁸) и, следовательно, изменение суммарной плотности при таянии.

В ы в о д ы. 1) Систематические измерения плотностей вод свежее выпавшего снега дали ряд цифр, имеющих в значительном большинстве отрицательное значение, в среднем близкое к -2γ . 2) Определение доли дейтерия и тяжелого кислорода (O¹⁸) в этом уплотнении, проведенное двумя методами (фракционного электролиза и комбинацией интерферометрического и денсиметрического методов) показало отрицательное значение для дейтерия (порядка $-6 \div -8,5 \gamma$) и обогащение тяжелым кислородом. 3) Изучение изотопного состава видоизмененных снегов показало, что процессы таяния связаны с накоплением дейтерия и легкого кислорода в твердой фазе.

Биогеохимическая лаборатория
Академии Наук СССР

Поступило
21 IV 1940

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. H. Riesenfeld u. T. L. Chang, Ber. Dtsch. chem. Ges., **69**, 1305 (1936).
² K. Neumann u. G. Thomphor, ZS. phys. Chem. (A), **176**, 226—28 (1936).
³ E. Varoni u. A. Fink, Mh. Chem., **71**, 128—30 (1937). ⁴ P. В. Тейс, ДАН, XXIV, 779 (1939). ⁵ W. A. Alexander a. L. A. Munro, Canad. Journ. of Res., **14**, sect. B. 47 (1936). ⁶ M. Harada a. T. Titani, Bull. chem. Soc. Jap., **10**, 263—66 (1935). ⁷ H. D. Emelèus, F. W. James, A. King, T. G. Pearson, R. H. Purcell a. H. V. A. Briscoe, J. chem. Soc., 1207 (1934).
⁸ А. Бродский, О. Скарге, Е. Донцова и М. Слупкая, ЖФХ, **10**, 731 (1937). ⁹ T. L. Chang, Über die Wasserstoffisotopen, Kap. 5, Dissertat., Berlin (1936). ¹⁰ E. H. Riesenfeld u. T. L. Chang, Ber. Dtsch. chem. Ges., **69**, 1302 (1936). ¹¹ E. S. Gilfillan, J. Amer. chem. Soc., **56**, 2201 (1934).