

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА

ПРИ ЗАМЕРЗАНИИ ВОДЫ

Р.В.Тейс и К.П.Флоренский

(Представлено академиком В.И.Вернадским 12.V.1941)

Параллельно с опытами по обогащению воды дейтерием при испарении были сделаны попытки получить обогащение и по способу фракционного замораживания.

Посвященные этому методу работы давали крайне противоречивые результаты: в то время как в одних случаях (¹⁻³) удавалось получить более или менее значительное увеличение плотности при замораживании, в других (⁴⁻⁵) не получалось никакого эффекта.

Во всех этих работах речь шла об обогащении именно дейтерием, а роль тяжелого изотопа кислорода O^{18} просто игнорировалась, тогда как критерием для контроля обогащения была выбрана плотность, которая является результатом воздействия двух факторов (D и O^{18}). В случае различного поведения этих двух компонентов при замерзании изменения плотности не могут отражать процесса и измерения дают сбивчивые результаты.

Кроме того, и условия замораживания воды у разных авторов также не идентичны.

В нашей работе мы стремились проследить поведение при замерзании воды изотопов водорода и кислорода отдельно в различных условиях замораживания. Для этого мы пользовались комбинацией денсиметрического и интерферометрического методов с точностью, указанной в нашей предыдущей работе (⁵) (т. е. $\pm 0,2\gamma$ для определения плотности по методу поплавка и $\pm 5 \cdot 10^{-8}$ для измерений показателя преломления). Замораживание велось при температурах от 0° до -3° . Количество замороженного льда обозначается нами в дальнейшем как отношение объема воды, полученной из образовавшегося льда, ко всему объему взятой воды (v/V). В большинстве случаев вымораживались малые относительные объемы (сотые, реже десятые, части общего объема). По окончании замораживания вода сливалась со льда, лед таял, и полученная из него вода подвергалась очистке по методу H.Emeleus (⁶) и пр., а затем измерению.

При замораживании на стенках сосуда возникали отдельные крупные пластические скелетные кристаллы, прорастающие жидкость. Они имели форму звезд [подобно рис. 74–77 в работе Б.П.Вейнберга (⁷)] или листьев папоротника и «пил» [подобно рис. 4, 7, 8 на табл. атласа W.A.Bentley и W.Y.Humphreys (⁸)].

При v/V — около 0,1 начинается образование пристеночного слоя льда.

Приведенные в табл. 1 цифры представляют результаты анализа воды от сливания 100–150 порций полученного таким образом и растаявшего льда. Во всех этих случаях не наблюдалось заметного переохлаждения.

Таблица 1

Относительный объем замороженной воды, v/V	Уплотнение γ		
	Суммарное Δd_S	Δd_D	$\Delta d_{O^{18}}$
0,026	+5,6	-7,0	+12,6
0,045	+6,3	-8,0	+14,3
0,078	+6,1	-5,7	+11,8
0,14	+1,3	-5,5	+6,8
0,33	-0,2	-2,2	+2,0

Из этой таблицы видно, что при образовании кристаллов льда получается своеобразная картина распределения изотопов, напоминающая изотопный состав снега (^{5, 9}): дейтерий как бы выталкивается из твердой фазы, в то время как тяжелый изотоп кислорода концентрируется там. По мере увеличения относительного объема льда количество дейтерия во льду возрастает, количество кислорода падает, т. е. изотопный состав твердой фазы приближается к изотопному составу исходной стандартной воды. Таким образом, первые стадии замерзания связаны с различным поведением тяжелых изотопов водорода и кислорода.

Такой же изотопный состав, лишь немного менее резко выраженный, чем в табл. 1, мы получали и при замораживании с переохлаждением.

При замораживании разбавленных растворов тяжелой воды (0,5 и 0,05 г D₂O в литре стандартной воды) мы получили то же явление.

Табл. 2 показывает влияние перемешивания на изотопный состав образующегося льда.

Таблица 2

Способ замораживания	v/V	Уплотнение γ		
		Δd_S	Δd_D	$\Delta d_{O^{18}}$
Без перемешивания	0,045	+6,3	-8,0	+14,3
С перемешивание	0,047	+6,4	-0,7	+7,1
Без перемешивания	0,026	+5,6	-7,0	+12,6
С перемешивание	0,026	+1,7	+0,6	+1,1

Из таблицы видно, что **перемешивание** в наших условиях сильно снижает эффект разделения изотопов при замерзании.

Параллельно способу замораживания, описанному перед табл. 1, мы замораживали водопроводную воду при различных температурах, помещая стакан в сосуд, наполненный замерзающими растворами различных эвтектических смесей. Результаты приведены в табл. 3.

Таблица 3

t замораживания	v/V	Уплотнение γ		
		Δd_S	Δd_D	$\Delta d_{O^{18}}$
В воздухе*	0,045	+6,3	-8,0	+14,3
-0,2	0,040	+5,0	-7,3	+12,3
-2,1	0,044	+3,1	-5,9	+9,0
В воздухе*	0,026	+5,6	-7,0	+12,6
-0,2	0,028	+1,1	-5,0	+6,1
-2,1	0,024	+2,1	-4,6	+6,7

* Замораживание без эвтектических смесей, в тех же условиях, как в табл. 1 и 2.

Из таблицы видно, что снижение температуры замораживания несколько снижает эффект разделения изотопов при замерзании, хотя зависимость здесь менее ярка, чем в предыдущей таблице.

Мы пытались углубить эффект распределения изотопов последовательным замораживанием по **стадиям**, т. е. подвергали **вторичному** замораживанию воду изо льда, полученного в результате первого замораживания. Чтобы дать представление о влиянии вторичного замораживания, мы приводим в табл. 4 сравнительный изотопный состав льда первого и второго замораживания с одинаковым относительным объемом замороженной части. Из таблицы видно, что во II ст. получается тот же эффект разделения, как и в I, но в значительно ослабленной степени.

Таблица 4

Из какой воды	Стадия	v/V	Уплотнение γ		
			Δd_S	Δd_D	$\Delta d_{O^{18}}$
Стандарт	I	0,078	+6,1	-5,7	+11,8
Вода изо льда 0,045	II	0,079	+5,5	-6,6	+12,1
Стандарт	I	0,026	+5,6	-7,4	+12,6
Вода изо льда 0,045	II	0,027	+5,2	-8,4	+13,6

Чтобы показать, что в начальных стадиях замерзания природных вод получается подобный же изотопный состав льда, нами были собраны пробы вод и льдов, подвергавшихся замерзанию в течение ночи ранней весной 1940 г. Для этого был собран материал по сериям: 1) вода, из которой получился лед, и 2) лед из нее. В табл. 5 наряду с изотопным составом льда по отношению к стандарту приведен состав и по отношению к исходной воде для большей наглядности направления процесса.

Таким образом, и природный лед в первых стадиях замерзания также имеет ярко выраженный своеобразный изотопный состав, сходный с изотопным составом снега и резко отличающийся от тающих снегов и льдов, характеризующихся, наоборот, накоплением дейтерия (δ).

Выводы. 1. В процессе замерзания воды в твердой фазе происходит накопление O^{18} и недостаток D.

2. Этот процесс весьма ярко выражен в первых стадиях замерзания и сглаживается по мере увеличения объема твердой фазы.

3. Условия, в которых происходит замерзание, меняют степень выраженности процесса, но не меняют его сущности.

4. Аналогичный процесс идет в природе в начале образования поверхностного льда.

5. Детальное изучение процессов замерзания (и таяния) дает возможность подойти к изучению природных льдов методом изотопного анализа.

Таблица 5

Серия	По отношению	Название и дата	Описание материала	Уплотнение γ		
				Δd_S	Δd_D	$\Delta d_{O^{18}}$
I	К стандарту	Снеговая лужа 12.IV	Яма глубиной до 0,75 м, дно и берега которой сложены еще не растаявшим снегом. Заполнена водой от таяния снега	-0,6	-3,7	+3,1
	К стандарту	«Пилы» и «звезды» из нее	Вечером, сразу после захода солнца, начинается кристаллизация льда, в разных частях лужи дающего различные морфологические образования	-1,5	-6,8	+5,3
	К стандарту	«Звезды» из нее		+3,3	-9,3	+12,6
	К исходной воде	«Пилы» и «звезды» «Звезды»	«Звезды» представляют отдельные сложные (скелетные) кристаллы длиной 10–15 мм на поверхности воды, а «пилы» — сильно развитые отдельные лучи «звезд» до 20–30 мм длиной. t воздуха около -3°	-0,9 +3,9	-3,1 -5,6	-2,2 +9,5
II	К стандарту	Весенняя речушка 3.V	Ручей, образованный тающим снегом, вечером теплого дня	+1,6	-1,3	+2,9
		Зеркальный (тонкий) лед из нее	Гладкий лед, толщиной 0,5–1 мм, утром 4.V. Кое-где видно, что он образован отдельными крупными кристаллами до 20–30 см длиной. t воздуха ночью до -7°	+4,3	-4,6	+8,9
	К исходной воде			+2,7	-3,3	+6,0
III	К стандарту	Снеговая лужа 1.V.	Снеговая лужа на поляне в лесу. Глубина около 10 см	+3,9	-1,0	+4,9
		Лед из нее	Гладкая пластинка 1,5–2,5 мм толщиной. Весь лед образован очень крупными кристаллами с лучами до 20–30 см	+4,4	-6,2	+10,6
	К исходной воде	» » »		+0,5	-5,2	-5,7
IV	К стандарту	Ручей на дороге 6.IV	Снеговой ручеек, отражающий начало таяния	-2,2	-4,3	+2,1
		Лед из него	Скелетный, игольчатый с иглами в 1,5–3 см, образующийся ночью при убывающей воде в ручье	-0,5	-8,5	+8,6
	К исходной воде	» » »		+1,7	-4,2	+5,9

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *G.Bruni e Strada*, Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. (6), 19, 433 (1934); *ibid.*, 20, 73 (1934).
2. *A.Eueken u. K.Schäfer*, Nachr. Gesell. Wiss., Gottingen, Neue Folge, 1, №11.
3. *E.Gilfillan*, Journ. Amer. Chem. Soc., 56, 2201 (1934).
4. *G.Bruni*, Journ. Amer. Chem. Soc., 56, 2013 (1934); Atti d. reale Accad. Nazion. dei Lincei, 331 (1934) (XII); Ser. sesta Rendiconti, 73.
5. *Р.В.Тейс и К.П.Флоренский*; ДАН, XXVIII, №1, 70 (1940).
6. *H.D.Emeleus, F.W.James, A.King, T.G.Pearson, R.H.Purcell a. H.V.A.Briscoe*, Journ. Chem. Soc., 1207 (1934).
7. *Б.П.Вейнберг*, Снег, иней, град, лед и ледники, ОНТИ (1936); а также см. *Б.П.Вейнберг*, Лед, Гостехиздат (1940), рис. 40 и 45.
8. *W.A.Bentley a. W.J.Humphreys*, Snow Crystals (1931).
9. *А.И.Бродский, О.К.Скарре, Е.И.Донцова, М.М.Слуцкая*, ЖФХ, 10, 731 (1937).

Биогеохимическая лаборатория
Академии Наук СССР. Москва

Поступило
13.V.1941