

**Р.В.ТЕЙС и К.П.ФЛОРЕНСКИЙ**

**ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ СНЕГА**

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

Теоретический расчет, произведенный E.H.Riesenfeld и T.L.Chang (1) и K.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 E.Varoni и A.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 E.Varoni и A.Fink (l.c.)<sup>\*</sup>, применявших метод двойных пикнометров; в двух случаях ими были получены

---

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

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.Narada и T.Titani (6) для снеговых вод Японии (г. Осака).

Мы произвели ряд измерений плотности снеговых вод для снега, выпавшего в разные месяцы 1938–1939 гг. Измерялась плотность воды свежеснегов, собранных, 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 H.D.Emelèus, F.W.James, A.King, T.G.Pearson, R.H.Purcell и H.V.A.Briscoe (7) (табл. 1).

Таблица 1

№ п/п	Место отбора	Дата	Описание материала и условия отбора	Уплотнение $\gamma$
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

Эти цифры довольно близко совпадают с упоминавшимися выше данными других авторов, а также с расчетами E.H.Riesefeld и T.L.Chang (1. с.) и K.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 различное 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.Слущкой (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–Lowe (переносная модель) при температуре  $20^\circ$ , в белом свете лампочки накала. Оптический центр тяжести длины волн предварительно находился в монохроматическом свете Na-лампы и оказался равным  $585 \text{ м}\mu$ . 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 сжжения 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. ).

Таблица 2

Метод	Уплотнение, $\gamma$		
	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

№ п/п	Место и дата	Уплотнение, $\gamma$		
		$\Delta d_S$	$\Delta d_D$	$\Delta d_{O^{18}}$
1	Болшево, 12.I.1938 г.	-3,4	-5,8	+2,4

	Снег.....		(-30,5%)	(+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 E.H.Riesefeld и T.L.Chang и K.Neumann и Tohmphor значение потери дейтерия за счет испарения ( $= -1,3 \gamma$ ), а обогащение изотопом  $O^{18}$  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  $O^{18}$ ) 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 свежеснежавшего 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	Материал	Уплотнение, $\gamma$		
			$\Delta d_S$	$\Delta d_D$	$\Delta d_{O^{18}}$
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 (+13,9%)	+0,8 (+0,47%)
3	Загорск, 24.IV.1939 г.	Вода из лужи около того же сугроба	+3,9	—	—
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 (-3,9%)	-4,0 (-2,4%)
5	Адиш-Чала в Верхней Сванетии 21.VII.1939 г.	Фирн из верховья Адиш-Чала. Снег зернистый, плотный	+1,0	+3,1 (+16,3%)	-2,1 (-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  $H_2O^{18}$ . T.L.Chang (9, 10) расчетным путем нашел для точки плавления  $H_2O^{18} +0,3^\circ$ . Однако, E.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  $O^{16}$  по отношению к  $O^{18}$ .

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  $O^{18}$ ) и, следовательно, изменение суммарной плотности при таянии.

В ы в о д ы .

1) Систематические измерения плотностей вод свежеснежавшего снега дали ряд цифр, имеющих в значительном большинстве отрицательное значение, в среднем близкое к  $-2 \gamma$ .

2) Определение доли дейтерия и тяжелого кислорода ( $O^{18}$ ) в этом уплотнении, проведенное двумя методами (фракционного электролиза и комбинацией интерферометрического и денсиметрического методов) показало отрицательное значение для дейтерия (порядка  $-6 - -8,5 \gamma$ ) 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

Поступила  
21.IV.1940

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. E.H.Riesenfeld u. T.L.Chang, Ber. Dtsch. chem. Ges., 69, 1305 (1936).
2. K.Neumann и. G.Tohmphor, ZS. phys. Chem. (A), 176, 226–28 (1936).
3. E.Baroni u. A.Fink, Mh. Chem., 71, 128–30 (1937).
4. P.B.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.Скарре, Е.Донцова и М.Слущкая, 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).