

УДК 551.465

## О ПРОЦЕССАХ ЗАМЕРЗАНИЯ МОРСКОЙ ВОДЫ ПО ДАННЫМ ЛАБОРАТОРНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

© 2014 г. Н. А. Мельниченко<sup>1</sup>, П. А. Стунжас<sup>2</sup><sup>1</sup>Дальневосточный федеральный университет, Владивосток  
e-mail: melnichenko.na@dvfu.ru; melnichenko\_2014@mail.ru<sup>2</sup>Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва  
e-mail: pastunzhas@mail.ru

Поступила в редакцию 11.06.2013 г.

Приведены результаты измерений относительного содержания жидкой фазы ( $Q_m$ ) замороженной морской воды (МВ) и времени ядерной магнитной релаксации протонов ( $T_1$ ) в ней в температурных пределах от  $-2$  до  $-43^\circ\text{C}$  с варьированием скорости и направления изменения температуры. Для измерений использованы различные методики стационарного и импульсного метода ядерного магнитного резонанса. Приведены температурные зависимости  $Q_m$  в замороженной морской воде с добавлением NaCl. Во всех случаях в зависимостях содержания рассола  $Q_m$  и  $T_1$  обнаружен гистерезис, соответствующий диапазону кристаллизации NaCl, частично выпадающего в осадок в виде кристаллогидрата  $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  при температурах ниже  $-23^\circ\text{C}$ . Показано, что образованию кристаллогидратов  $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в рассоле предшествует полная сольватация ионов при солёности рассола порядка 85–90‰ и температуре  $-5 \dots -6^\circ\text{C}$ . По результатам определений  $Q_m$  рассчитана солёность рассола, которая хорошо согласуется с современными литературными данными.

DOI: 10.7868/S0030157414060082

### ВВЕДЕНИЕ

Исследованию процессов замерзания морской воды и других водных растворов посвящено достаточно большое количество работ, перечисленных в обзорных статьях и монографиях [1–7, 13, 14, 15–20, 22, 26, 27–29], а также в других публикациях, полностью привести которые в отдельной статье не представляется возможным.

Известно, что при охлаждении водных однокомпонентных растворов солей существуют так называемые температуры эвтектики ( $T_{\text{эвт}}$ ), выше которых в системе присутствует чистый лёд и раствор, а ниже смесь кристаллов льда и кристаллогидратов солей. Это, в частности, такие вещества, как  $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , для которых  $T_{\text{эвт}}$  находятся в узких температурных интервалах:  $-1.8 \dots -1.9$ ,  $-7.6 \dots -8.2$ ,  $-21.1 \dots -22.9^\circ\text{C}$  соответственно [2]. Отметим, что солёность этих кристаллогидратов, если выражать ее в ‰, имеет очень высокие значения: 480, 440 и 620‰ соответственно, существенно превышающие их растворимость в воде при близких температурах. Замерзание МВ дает более сложную картину, так как при этом до очень низких температур (ниже  $-50^\circ\text{C}$ ) в системе сохраняются чистый лёд, рассол и твердые кристаллогидраты. Причем из рассола морской воды указанные выше кристаллогидраты начинают выпадать при бо-

лее низких температурах, чем их  $T_{\text{эвт}}$ . Еще более осложняются процессы замерзания МВ в природных условиях, когда имеется обмен льда с окружающей водой, но их мы касаться не будем.

На начальном этапе был только один метод изучения замерзания МВ – анализ слитого при разных температурах рассола [5, 29]. Метод очень трудоемкий и в то же время, не безупречный из-за возможных потерь части жидкой фазы. Тем не менее, основоположниками исследований на этом пути достигнуты большие успехи. Обработка первичных данных, в частности, приведенных в [14, 15, 19, 20] и др. позволила создать единую, хотя несколько упрощенную (как будет видно из дальнейшего) картину физико-химических процессов при замерзании МВ (см. например, раздел в таблицах [16] по зависимости солёности рассола от  $T$ , а также описание свойств рассола в [1–3, 14, 15, 17–20]). В частности, так как при замерзании имеется только одна степень свободы – температура, то, согласно правилу фаз, при каждой  $T$  должно быть только одно количество рассола и только один его состав. Теоретическое изучение процессов замерзания МВ представляет собой довольно сложную задачу, связанную с необходимостью решения системы нелинейных уравнений теплопереноса и введения ряда ограничений, что справедливо было отмечено в [3].

Более удобным способом изучения процессов замерзания МВ является метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР). С его помощью без разрушения льда можно получить информацию о количестве в рассоле жидкой фазы на ядрах  $^1\text{H}$  (протонах) и на других ядрах, например,  $^{23}\text{Na}$  и  $^{35}\text{Cl}$ , по амплитуде сигналов ядерной индукции или по интенсивности линии поглощения в спектре ЯМР. Кроме того, этим методом можно получить дополнительную информацию и о некоторых других свойствах рассола, путем измерений времени спин-решеточной релаксации  $T_1$ , зависящего от интенсивности и видов молекулярных движений в веществе. Это достигается тем, что ширина ядерной спектральной линии в жидкой фазе на 5–6 порядков более узкая, чем в твердой, поэтому сигналы от последней практически не видны и не мешают изучению жидкой фазы. Этими исследованиями, которые проводятся как за рубежом, так и в нашей стране, были получены близкие величины одной из главных характеристик морского льда (МЛ) – относительного содержания в нем жидкой фазы в зависимости от температуры [11, 24, 27, 28]. Кроме того, в работах с участием одного из авторов этой статьи [11, 8], было установлено, что вблизи эвтектической точки  $\text{NaCl}$  ( $T_{\text{эвт. NaCl}}$ ) на температурной зависимости  $Q_1$  наблюдался гистерезис, когда  $Q_1$  ( $Q_{\text{ж}}$  в предыдущих обозначениях, использованных в [11]) зависело от скорости и направления изменения температуры. По правилу фаз гистерезиса быть не должно, но оно не учитывает возможность метастабильных состояний: например, МВ легко переохлаждается без образования льда не только в лабораторных условиях (до  $-18^\circ\text{C}$ ), но и в природе с продолжительностью примерно 20 минут [2, 3]. Этому может способствовать также то, что кристаллогидраты состоят из индивидуальных солей, а МВ состоит из гомогенной смеси разных ионов. Аналогичные исследования других авторов проведены исключительно в направлении повышения температуры льда, предварительно охлажденного до  $-60\dots-70^\circ\text{C}$ , что не давало возможности зафиксировать гистерезисный характер кривых. Считалось, что при таких низких температурах вся вода полностью заморожена. Однако методом ЯМР было установлено наличие жидкой фазы даже при столь низких температурах в экспериментах Ричардсона [27] и наших [11]. Заметим, что в естественных условиях формирование льда происходит в направлении понижения температуры, а не наоборот. Возможно, что в этом кроется причина расхождений данных, полученных разными авторами.

Данные литературных источников по определениям содержания рассола достаточно хорошо согласуются между собой в температурном интервале от точки замерзания раствора до  $T_{\text{эвт. NaCl}}$ .

Однако в области температур  $-21\dots-30^\circ\text{C}$ , на которые приходится характерные изломы на графиках, точки  $T_{\text{эвт. NaCl}}$  существенно различаются (по [24]  $T_{\text{эвт. NaCl}}$  равна  $-21^\circ\text{C}$ , тогда как  $T_{\text{эвт. NaCl}}$  для  $\text{NaCl}$  и МВ по [2, 4, 7, 14, 17, 18] равны, соответственно,  $-21.9$  и  $-22.9^\circ\text{C}$ , а по [27, 28] –  $\sim -22^\circ\text{C}$ ). Весьма вероятно, что  $T_{\text{эвт. NaCl}}$  находится под влиянием суммарного солевого фона МВ. Именно по этой причине нами проведены дополнительные эксперименты с варьированием направления изменения температуры с захватом области переохлажденного состояния.

Цель статьи и проведенных дополнительных исследований заключается в подтверждении наличия гистерезиса на температурных зависимостях  $Q_m$  и  $T_1$ , установлении причин его проявления, а также причин расхождения значений относительного содержания рассола по данным различных экспериментов. Результаты проведенных экспериментов могут быть полезными для уточнения фазовой диаграммы морского льда.

#### МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Измерения относительного содержания жидкой фазы в замороженной МВ выполнены на когерентном импульсном спектрометре [11] в СПбГУ и аналогичном, собранном Мельниченко [8], по соотношению  $Q_1 = A_i/A_0$ , где  $A_0$  – величина сигнала ядерной индукции протонов МВ (или интенсивности линии поглощения в спектре ЯМР) в ее жидком состоянии при температуре, близкой к температуре замерзания, и  $A_i$  – в рассоле льда при температуре  $T$ .

В качестве объектов дополнительных экспериментов служили морская вода из залива Петра Великого с соленостью 31.809‰ и проба воды из Охотского моря с соленостью 33.566‰ массой в 75.759 г, в которую было добавлено 4.3829 г  $\text{NaCl}$  (осч –12). В предшествующих экспериментах были использованы пробы натуральной МВ из Атлантики и из Филиппинского моря с соленостью  $\approx 35\%$ . Растворенный и адсорбированный на стекле ампулы кислород, значительно влияющий на скорость релаксации, перед релаксационными измерениями тщательно удаляли многократным повторением цикла “замораживание – откачка вакуумным насосом – размораживание – прогрев ампулы”. В экспериментах по определению содержания рассола импульсным методом ЯМР подобная процедура не использовалась, так как интенсивность сигналов ядерной индукции после одиночных возбуждающих радиоимпульсов не зависела от времени релаксации. Как показали эксперименты с дегазированными и недегазированными образцами МВ, влиянием растворенного парамагнитного кислорода на интенсивность

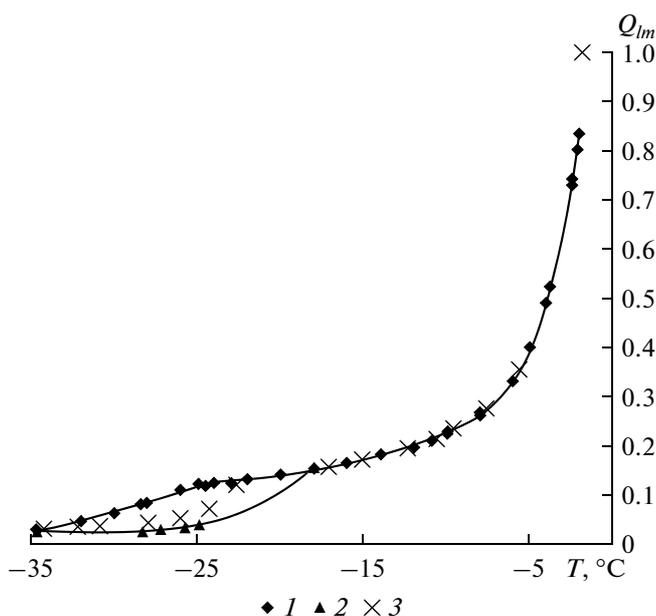


Рис. 1. Температурная зависимость относительного содержания жидкой фазы в замороженной МВ по данным экспериментов 1979 г., приведенных в [11].

1 – понижение температуры от  $-2.3^{\circ}\text{C}$ ; 2 – повышение температуры от  $-35^{\circ}\text{C}$ ; 3 – данные экспериментов Гиттермана [5].

сигналов ядерной индукции (ССИ) протонов в жидкой фазе замороженной МВ в пределах указанной погрешности измерений можно было пренебречь. Погрешности определения амплитуды сигналов ССИ и времени релаксации равнялись 1 и 2% соответственно, а температуры 0.2–0.5 К. Образец охлаждали с помощью паров жидкого азота, которые омывали ампулу с пробой сверху и снизу для устранения температурного градиента вдоль пробы. Температура пробы принималась равной температуре теплоносителя в стеклянном сосуде Дьюара, в который помещалась ампула с пробой. Измерение температуры осуществлялось с помощью калиброванной термомпары, расположенной в непосредственной близости от нижнего торца ампулы. Измерения амплитуды сигналов ССИ и времени релаксации  $T_1$  после каждого изменения температуры производили только после установления равновесия, когда значения амплитуды сигналов не менялись во времени (примерно через 15–20 минут). Методика измерений и обоснование точности определений  $T_1$  приведена в [8–10, 12].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты химических опытов обычно сравниваются по величине солёности рассола, хотя можно определять и другие характеристики: вес и

объем рассола, его ионный состав. Метод ЯМР определяет один параметр  $Q_l$ , который можно связать с солёностью рассола, если пренебречь выпадением кристаллогидратов, по следующей приближенной формуле, справедливой примерно до  $-20^{\circ}\text{C}$ :

$$S_{br} = 1000Ms / (Ms + (1000 - Ms)Q_l), \quad (1)$$

в которой  $Ms$  – масса солей в килограмме МВ, численно равная ее солёности.

Эта формула удобна также тем, что позволяет сравнивать результаты определенной содержания рассола для МВ с разной начальной солёностью, с учетом того, что солёность рассола не зависит от солёности замораживаемой МВ, а определяется только температурой льда.

В отличие от предыдущих экспериментов, результаты которых приведенных в [11], содержание жидкой фазы (количество молекул воды в объеме пробы)  $Q_l$  пересчитывалось в относительную массу рассола  $Q_m = M_{br}$  на 1 кг льда по формуле, которая легко выводится и уже приводилась в [28]:

$$Q_m(T, S) = Q_l[(1000 - S_w)/(1000 - S_{br})], \quad (2)$$

где  $S_w$  и  $S_{br}$  – солёности исходной замораживаемой морской воды и рассола, соответственно.

На рис. 1 приведен фрагмент температурной зависимости относительного содержания рассола в замороженной МВ с солёностью 35‰, ранее приведенной в [11] с пересчетом количества жидкой фазы  $Q_l$  в массу рассола  $Q_m$ .

Главная особенность результатов этих экспериментов заключается в обнаруженном гистерезисе, когда содержание рассола в температурной области  $-20 \dots -35^{\circ}\text{C}$  при понижении температуры от точки замерзания и при ее повышении от  $-35^{\circ}\text{C}$  не совпадали. В то же время результаты определений  $Q_m$  при температурах выше  $-20^{\circ}\text{C}$  совпадали в обоих направлениях изменения температуры в пределах указанной погрешности определений. Подобные закономерности наблюдались и в дополнительных экспериментах. Полученные величины  $Q_m$  до  $-22^{\circ}\text{C}$  [11], оказались более близки к результатам химических анализов Гиттермана [5], Назинцева [14, 15], Цурикова [19, 20] и других авторов с учетом различий в исходных солёностях замораживаемой МВ, но сравнительно сильно отличаются от данных в [27] и [28]. Одной из возможных причин этих расхождений являются погрешности пересчета  $Q_l$  в  $Q_m$ , а также погрешности аппроксимации экспериментальных данных, в особенности, вблизи точки замерзания. В указанных работах [27] и [28] для такого пересчета использовались результаты определений солёности рассола  $S_{br}$  Томсона и Нельсона [29]. По этой причине результаты определений не были полностью самостоятельными, а зависели от точности определения солёности рассола при

Таблица 1. Содержание рассола во льду по данным ЯМР и литературным сведениям

$T, ^\circ\text{C}$	Содержание рассола, отн. единицы										
	$Q_l$	$Q_m$	$Q_m$	$Q_{m\text{table}}$	$Q_{m\text{Asr.}}$	$Q_{m\text{Rich.}}$	$Q_{m(\text{Ts-Nz})}$	$Q_l$	$Q_m$		
								масса		(новые данные)	
	охлаждение			нагрев							
	соленость, ‰										
	35	35	35	35	35	33.34	33.32	31.809			
-2	0.832	0.833	—	0.982	0.913	0.874	0.902	0.790	0.788		
-4	0.489	0.500	—	0.491	0.486	0.496	0.458	0.504	0.514		
-6	0.330	0.372	—	0.327	0.344	0.340	0.327	0.337	0.355		
-8	0.256	0.303	—	0.254	0.271	0.251	0.259	0.248	0.272		
-10	0.229	0.260	—	0.221	0.228	0.200	0.219	0.206	0.187		
-12	0.198	0.235	—	0.195	0.201	0.176	0.195	0.185	0.233		
-14	0.180	0.217	—	0.175	0.182	0.157	0.177	0.170	0.214		
-16	0.161	0.205	—	0.158	0.168	0.142	0.161	0.152	0.200		
-18	0.146	0.192	—	0.145	0.157	0.129	0.148	0.133	0.183		
-20	0.135	0.177	0.171	0.133	0.146	0.118	0.138	0.131	0.162		
-22	0.128	0.167	0.116	—	0.138	0.107	0.134	0.113	0.146		
-24	0.124	0.157	0.080	—	0.099	0.077	0.094	0.110	0.150		
-26	0.102	0.140	0.057	—	0.064	0.052	0.066	0.099	0.125		
-28	0.080	0.113	0.045	—	0.048	0.039	0.047	0.082	0.104		
-30	0.061	0.083	0.040	—	0.035	0.032	0.036	0.067	0.085		
-32	0.043	0.050	0.037	—	0.029	0.027	0.031	0.043	0.069		
-34	0.028	0.033	0.033	—	0.027	0.023	0.027	0.035	0.056		

Примечание.  $Q_l, Q_m$  — относительное весовое содержание жидкой фазы в объеме пробы льда: воды и рассола соответственно, по данным авторов:  $Q_{m\text{Asr.}}$  — данные из [22];  $Q_{m\text{Rich.}}$  — по данным [28];  $Q_{m(\text{Ts-Nz})}$  — по данным [14, 20];  $Q_{m\text{tabl}}$  — по табличным данным [16].

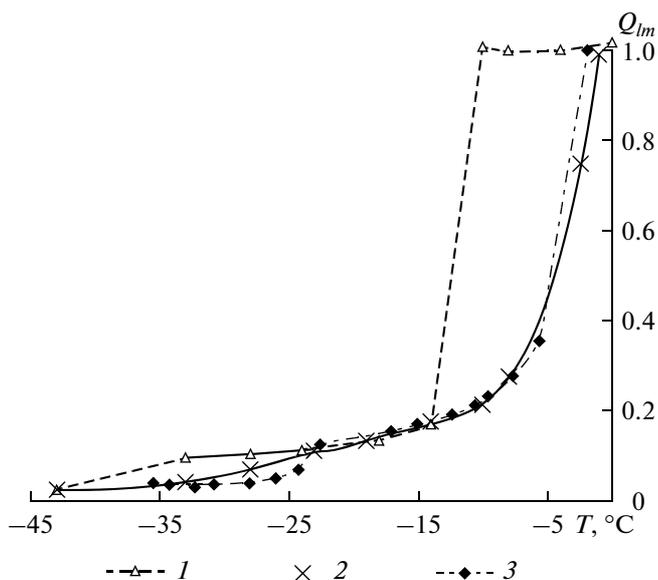
разных температурах, приведенных в [29], что справедливо было отмечено в статье Цурикова и Цуриковой [20]. В этой же работе приведено сравнение непосредственных экспериментальных данных разных авторов по результатам химических опытов, из которых видно их существенное различие.

В табл. 1 приводится сравнение  $Q_m$ , полученных разными авторами. Видно, что наши данные достаточно хорошо согласуются с наиболее известными данными, за исключением малонадежной области вблизи точки замерзания. Последнее представляется вполне естественным из-за трудностей проведения экспериментов в этой температурной области в связи с проявлениями эффектов переохлаждения. Здесь же приведены значения содержания рассола, полученные из данных по солености рассола из океанографических таблиц [16] с использованием соотношения (2). Наибольшее различие получено с данными из [28] по причинам, указанным выше. Кроме того, пересчет

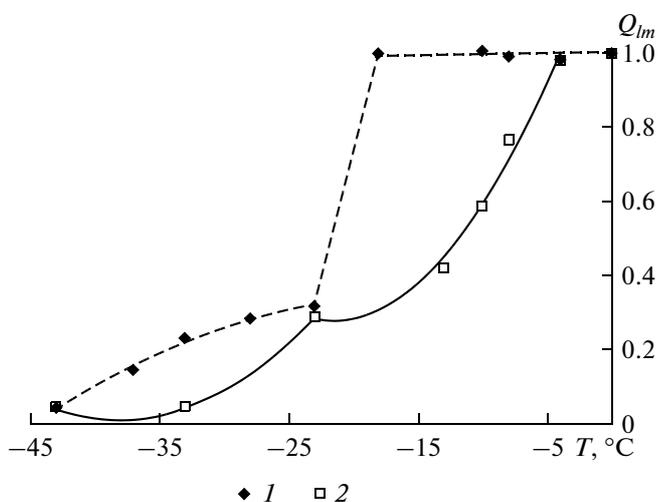
$Q_l$  в  $Q_m$  при температурах выше эвтектических точек базовых солей МВ при отсутствии их значительного выпадения в осадок может быть нецелесообразным и ошибочным. Это также может быть одной из причин различий с данными ЯМР определений, приведенных в [28].

Другие отличия наших предыдущих и дополнительных экспериментов от известных данных заключаются не только в гистерезисном характере температурных зависимостей содержания рассола, но и в разной крутизне графиков этих зависимостей при температурах ниже  $-23^\circ\text{C}$ . Это наглядно видно из рис. 2, на котором представлены результаты дополнительных экспериментов (эксперимент (2)) с пробой МВ с исходной соленостью 31.809‰ в сравнении с литературными данными (например [14, 20]).

По нашим данным, изменение содержания  $Q_m$  с понижением температуры, ниже указанной  $T$ , также как и по данным из [27, 28] происходит более плавно, что является вполне естественным.



**Рис. 2.** Температурные зависимости относительного содержания рассола в замороженной МВ по результатам дополнительных экспериментов в сравнении с литературными данными. 1 и 2 – температурные зависимости относительного содержания рассола во льду в пробе МВ с исходной соленостью 31.809‰ при понижении и повышении температуры, соответственно; 3 – пересчитанные в [20] данные Гиттермана.



**Рис. 3.** Температурные зависимости относительного содержания рассола в замороженной МВ с добавлением NaCl.

1 – понижение температуры, 2 – повышение температуры.

Подобное различие также наблюдается и по сведениям, приведенным в [15] (рис. 2 в [15]). В наибольшей степени это различие наблюдается в результатах определений концентраций отдельных ионов в рассоле льда по сведениям из [20], в сравнении с данными [27]. Резкое уменьшение кон-

центрации ряда ионов при  $T$  ниже  $-23^{\circ}\text{C}$ , не согласуется не только с фазовой диаграммой Ассур-ра, но и с результатами определений содержания натрия методом ЯМР на ядрах натрия [23]. Даже при температуре  $-27.6^{\circ}\text{C}$  его количество в рассоле составляет  $\approx 22\%$ . Следует отметить, что и размах петли в петле гистерезиса на температурной зависимости  $Q_m$  в экспериментах (2) заметно уменьшился в сравнении с экспериментами с МВ с исходной соленостью 35‰.

С целью установления влияния солевого фона на закономерности температурной зависимости содержания рассола в замороженной МВ нами проведены эксперименты с пробой морской воды, в которой было растворено дополнительное количество NaCl. В результате соленость МВ увеличилась примерно до 86.81‰. Температурные зависимости  $Q_m$  в этой пробе представлены на рис. 3 (эксперимент 3). Из графика видно, что температура замерзания в МВ с соленостью 86.81‰ понизилась в соответствии со вторым законом Рауля, связывающим между собой температуру замерзания раствора и его концентрацию. Как и следовало ожидать, содержание жидкой фазы в порах замороженной МВ увеличилось примерно в два раза, пропорционально исходной солености (86.81 и 35‰). Таким же образом увеличился размах петли гистерезиса, а вот положение эвтектической точки для NaCl практически осталось неизменным. Сравнивая результаты трех независимых экспериментов, мы можем сделать вывод о том, что эвтектическая точка NaCl в МВ не зависит от исходной солености замораживаемой МВ и равна примерно  $-23^{\circ}\text{C}$ , что практически совпадает со значением  $-22.9^{\circ}\text{C}$  в таблицах [16].

Установленные закономерности изменения содержания рассола во льду при различных температурах и соленостях замораживаемой МВ показали, что формула (1) для расчета солености рассола по его содержанию, определенному методом ЯМР, справедлива. С учетом этого была рассчитана температурная зависимость солености рассола. Результаты вычислений приведены на рис. 4 и в табл. 2. В этой же таблице приведены пересчитанные нами значения  $Q_l$  и  $Q_m$  по табличным значениям солености рассола с использованием соотношений (1) и (2) для замороженной МВ с соленостью 35‰.

Полученные результаты не противоречат данным из [25], а также данным океанографических таблиц [16] до температур  $-20\dots-22^{\circ}\text{C}$ . При более низких температурах необходимо учитывать выпадение солей в осадок, и формула (2) уже несправедлива.

Дополнительные сведения о свойствах рассола морского льда могут быть получены из релаксационных измерений и, в частности, из времени протонной спин-решеточной релаксации  $T_1$ . Из

теории ЯМР следует [21], что скорость релаксации ( $1/T_1$ ) в маловязких жидкостях, к которым относится и МВ, пропорциональна времени корреляции, разделяющего соседние переориентации молекул воды. Соответственно, обратная величина, т.е. время релаксации  $T_1$ , пропорциональна подвижности молекул воды. С понижением температуры из-за уменьшения интенсивности молекулярных движений уменьшается и  $T_1$ . Это же происходит и при увеличении солености вследствие связывания все большей доли молекул воды в гидратные оболочки вокруг ионов, и этот параметр достаточно чувствителен к изменениям микроструктуры раствора на молекулярном уровне.  $T_1$  можно представить как функцию двух аргументов, а именно температуры и солености  $T_1 = f(T, S)$ . Причем влияние солености на  $T_1$  довольно значительное, что видно из сопоставления температурных зависимостей  $T_1$  в рассоле замороженной МВ и в переохлажденной МВ ( $S \sim \text{const} = 35\%$ ) (рис. 5). Последняя кривая фактически является плавным продолжением уменьшения  $T_1$  при положительных температурах [10], что свидетельствует о том, что числа гидратации ионов в переохлажденной МВ не увеличиваются.

Известно [21], что вклады в измеряемую скорость релаксации от различных каналов релаксации протонов складываются:

$$1/T_1 = 1/T_{10} + 1/T_1s. \quad (3)$$

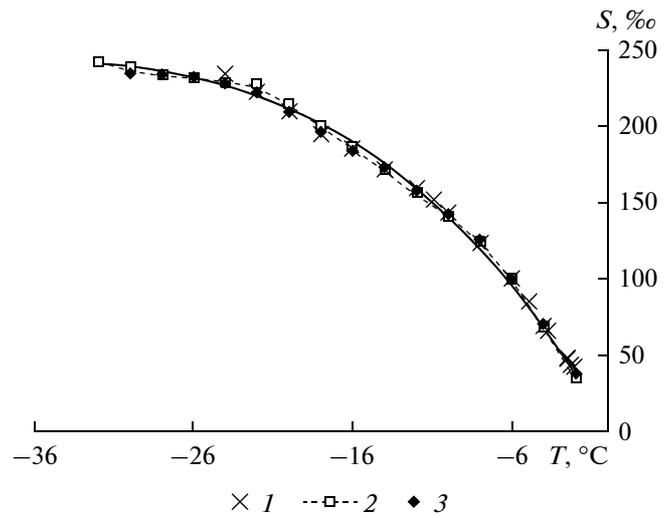


Рис. 4. Температурная зависимость солености рассола, рассчитанной по относительному содержанию жидкой фазы в замороженной SW по данным различных авторов.

1 – по содержанию рассола из данных ЯМР определений; 2 – данные океанографических таблиц; 3 – по данным [25].

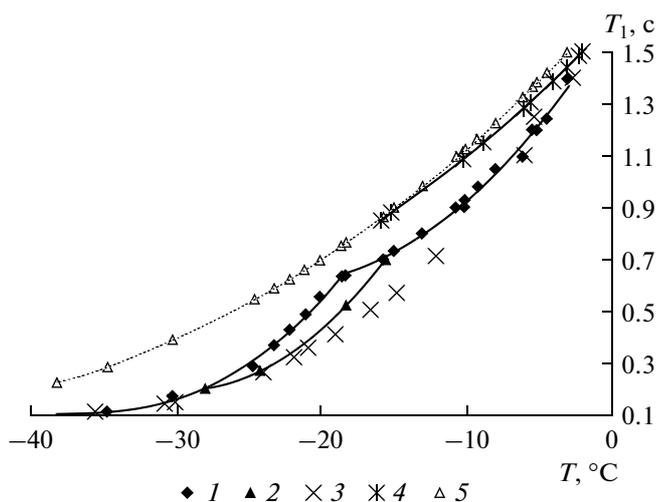
Здесь  $1/T_{10}$  – скорость релаксации протонов чистой воды, а  $1/T_1s$  – вклад, обусловленный уменьшением подвижности молекул воды, связанных в гидратные оболочки ионов МВ (вклад от солености). Результаты измерений темпера-

Таблица 2. Соленость рассола ( $S_{br}$ ) при различных температурах

$T, ^\circ\text{C}$	$S_{br}$	$S_{br}^*$	$S_{br \text{ table}}$	$Q_{l \text{ table}}$	$Q_{m \text{ table}}$	$S_{br \text{ Rich}}^*$	$S_{br \text{ avr}}^{**}$
-2	41.9	37.6	35.6	0.9825	0.9831	39.052	37.42
-4	69.1	70.6	68.8	0.4909	0.5087	66.752	68.72
-6	99.0	99.8	99.8	0.3272	0.3507	94.455	98.02
-8	124.0	126.5	125.0	0.2206	0.2800	122.135	124.54
-10	139.9	142.8	141.2	0.1950	0.2479	143.952	142.6
-12	154.7	157.6	156.8	0.1748	0.2232	157.728	157.4
-14	168.5	171.5	171.8	0.1584	0.2037	171.49	171.6
-16	183.9	184.4	186.3	0.1448	0.1878	184.839	185.2
-18	198.4	197.0	200.3	0.1333	0.1747	198.286	198.5
-20	211.1	209.9	213.9	0.1235	0.1636	211.685	211.8
-22	220.8	222.6	227.0	—	—	225.655	225.1
-24	226.3	230.5	229.0	—	—	231.675	230.4
-26	262.3	232.7	231.5	—	—	233.995	232.7
-28	311.9	234.1	234.4	—	—	234.57	234.4
-30	372.9	235.6	238.3	—	—	235.996	236.6
-32	457.5	—	243.5	—	—	245.677	243.0
-34	564.3	—	—	—	—	252.93	—

\*  $S_{br \text{ Rich}}$ . – данные из [28].

\*\* В последнем столбце приведены значения солености рассола ( $S_{br \text{ avr}}$ ), рассчитанные по средним значениям  $Q_m$  из данных наших экспериментов и литературных источников.



**Рис. 5.** Температурная зависимость  $T_1$  в рассоле замороженной морской воды и в переохлажденной морской воде.

1 –  $T_1$  в рассоле льда при плавном понижении температуры от  $-2^\circ\text{C}$ ; 2 –  $T_1$  в рассоле после резкого понижения температуры от  $0^\circ\text{C}$  до  $-16^\circ\text{C}$ ; 3 –  $T_1$  в рассоле льда при повышении температуры от  $-60^\circ\text{C}$ ; 4 –  $T_1$  в переохлажденной МВ при понижении температуры; 5 – теоретические значения  $T_1$ , вычисленные по параметрам температурных зависимостей для МВ, приведенных в [12].

турной зависимости  $T_1$  в рассоле замороженной МВ от  $-2$  до  $-38^\circ\text{C}$  также представлены на рис. 5. По данным [10] при температурах порядка  $-16^\circ\text{C}$  в рассоле льда относительный вклад  $1/T_1s$  – составляет  $\approx 20\%$ , что примерно в четыре раза превышает аналогичный солевой вклад МВ с соленостью  $35\%$  в сравнении с вкладом  $1/T_1s$  при положительных температурах.

В [9] при изучении зависимости  $T_1$  от концентрации соли было показано, что граница полной гидратации основных ионов МВ находится в интервале  $80\text{--}90\%$  или при температуре  $\sim -5^\circ\text{C}$ . (Близкое значение точки излома  $T_1 - 84\%$  получается при расчете в предположении, что гидратные оболочки вокруг основных ионов МВ – ионов хлора являются двухслойными.) После достижения этих концентраций крутизна графиков зависимостей скорости релаксации в концентрированной МВ значительно уменьшается. При этом уже происходит “конкуренция” между ионами за “обладание” молекулами воды, в которой побеждают ионы с более сильной гидратирующей способностью [9]. Частичное выпадение в осадок мирабилита при  $-8.2^\circ\text{C}$ , как было отмечено выше, практически не влияет на соленость и, соответственно, на величину  $T_1$ . Поэтому излом графика температурной зависимости  $T_1$  вблизи эвтектической точки  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  практически не заметен.

Показательно, что значения  $T_1$  в жидкой фазе замороженной МВ (как и содержание рассола) зависят не только от скорости изменения температуры, но и от направления ее изменения (понижение – повышение), что приводит к гистерезису на температурной зависимости  $T_1$ . При плавном понижении температуры получены более высокие значения  $T_1$  (верхняя кривая) с характерными изменениями при  $-18\text{--}-20^\circ\text{C}$  в отличие от резкого охлаждения (внутренняя кривая), но при повышении температуры от  $-60^\circ\text{C}$  наблюдалось плавное изменение  $T_1$  (нижняя кривая).

Появление излома на кривых температурной зависимости  $T_1$  с учетом значительного влияния солености можно объяснить сильным снижением подвижности молекул воды, удерживаемых ионами МВ в рассоле льда. С увеличением солености рассола и увеличением доли связанных ионами молекул воды значительно уменьшаются и кривизны кривых температурных зависимостей  $T_1$ . При повышении температуры от  $-60^\circ\text{C}$  (или от  $-38^\circ\text{C}$ ) начинается обратный процесс увеличения количества рассола и уменьшения его концентрации, но из-за слабого растворения кристаллогидратов в рассоле он протекает гораздо медленнее. Поэтому кривые зависимостей  $T_1$  при обратном ходе температуры на графиках находятся ниже и не имеют изломов в области  $T_{\text{экв.NaCl}}$ .

Разный характер температурных зависимостей  $Q_1$  и  $T_1$  в области  $T_{\text{экв.NaCl}}$  можно также объяснить, согласно [24], метастабильным состоянием  $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в квазирассоловом слое (Quasi-brine layer). Метастабильность является одной из возможных причин расхождений в положении эвтектической точки  $\text{NaCl}$  в МВ. Более логично относить процесс выпадения солей в осадок не к одной фиксированной температуре, а к некоторому температурному интервалу. Естественно, что процессы, происходящие в ионной системе рассола на стадиях формирования кристаллогидратов и их растворения, в действительности могут иметь более сложный характер, чем нами предложенный. Например, содержание натрия в рассоле замороженной МВ по данным определений методом ЯМР на ядрах  $^{23}\text{Na}$  составляет примерно  $22\%$  при температуре  $27.6^\circ\text{C}$  [23].

На рис. 6 приведены зависимости скорости релаксации ( $V_1 = 1/T_1$ ) в координатах уравнения Аррениуса ( $\ln V_1 = f(1/x)$ ). Видно, что на кривой температурной зависимости  $\ln V_1$  при охлаждении можно уверенно выделить три линейных участка, соответствующих экспоненциальному закону, подобно экспоненциальному изменению  $1/T_1$  при понижении температуры в переохлажденной МВ (прямая с крестами).

Как видно, температуры, соответствующие изменениям наклонов графиков на этом рисунке,

не совпадают с известными положениями эвтектических точек для кристаллогидратов, выпадающих в этом температурном интервале. В этом нет ничего удивительного, так как на этапах, предшествующих выпадению кристаллогидратов в осадок, в концентрированном растворе МВ (рассоле льда), в его структуре происходят существенные перестройки и появляются “прекурсоры” этих молекулярных перестроек. То же самое происходит и при обратном переходе при растворении кристаллогидратов. Поэтому отклонения от экспоненциальной зависимости  $T_1$  при повышении температуры практически не видны.

Этим же можно объяснить и увеличение протяженности петли гистерезиса температурной зависимости  $T_1$  в сравнении с аналогичной петлей для  $Q$ . Оно обусловлено изменением подвижности молекул воды и ионов вследствие полной сольватации (или “кинетических эффектов”, как это названо в [24]), что примерно аналогично проявлениям эффекта перекрестной термодиффузии, известного как эффект Дьюфура и Суаре.

Таким образом, механизмы замерзания МВ определяются не только эффектами, связанными с образованием кристаллогидратов, с последующим их выпадением в осадок, но и с существенными перестройками микроструктуры рассола, имеющими метастабильный характер.

Данные по содержанию жидкой фазы во льду в натуральных условиях будут приведены в специальном сообщении.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Главной особенностью механизма замерзания морской воды и формирования солевого состава рассола льда является полная сольватация ионов и образование кристаллогидратов солей, преимущественно  $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Полная сольватация ионов происходит при температуре  $-5^\circ\text{C}$  и солёности  $\sim 84\%$ . Частичный переход  $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в осадок совершается при температурах ниже  $-23^\circ\text{C}$ . Содержание жидкой фазы и крутой излом кривых температурных зависимостей ниже указанной температуры в значительной степени зависят от исходной солёности, скорости и направления изменения температуры. Базовая соль МВ ( $\text{NaCl}$ ) является причиной гистерезисного хода кривых температурных зависимостей содержания рассола в порах морского льда, что связано с метастабильностью кристаллогидратов и возможностью частичного закупоривания каналов льда выпадающими в осадок солями. Температура характерного излома при  $-23^\circ\text{C}$  на графиках для морской воды находится ниже эвтектической точки однокомпонентного раствора  $\text{NaCl}$  ( $21.9^\circ\text{C}$ ) на один градус за счет влияния солевого фона и соосаждения солей вместе с  $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . С учетом

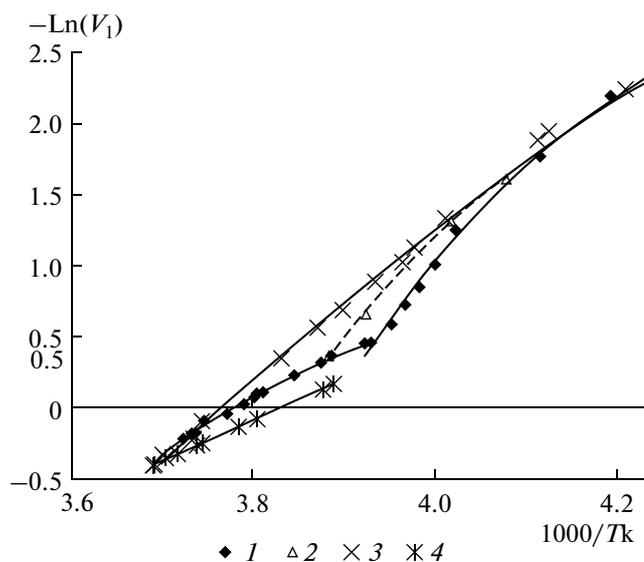


Рис. 6. Зависимости скорости релаксации в рассоле льда в координатах уравнения Аррениуса.

1 – плавное понижение температуры; 2 – быстрое понижение температуры; 3 – повышение температуры; 4 – в переохлажденной МВ.

метастабильности формирования кристаллогидратов при понижении температуры и их растворения при ее повышении возможно ограничение границ применимости фазовой диаграммы морского льда до температур  $-23 \dots -24^\circ\text{C}$ .

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Блинов Л.К. Солевой состав морской воды и льда // Тр. ГОИН. 1965. Вып. 83. С. 5–56.
2. Богородский В.В., Гаврило В.П. Лед. Л.: Гидрометеоздат, 1988. 788 с.
3. Богородский П.В., Пнюшков А.В. Простая модель кристаллизации морской воды в спектре температур // Океанология. 2007. Т. 47. № 4. С. 539–545.
4. Вода и водные растворы при температурах ниже  $0^\circ\text{C}$  / Под ред. Франка Ф. Киев.: Наукова Думка, 1985. 387 с.
5. Гиттерман К.Э. Термический анализ морской воды // Тр. Соляной лаборатории АН СССР. 1937. Ч. 1. Вып. 15. С. 5–23.
6. Доронин Ю.П., Хейсин Д.Е. Морской лед. Л.: Гидрометеоздат, 1975. 318 с.
7. Зелинская Е.В., Воронина Е.Ю. Теоретические аспекты использования гидроминерального сырья. М.: Изд-во Академия естествознания, 2009. 417 с.
8. Мельниченко Н.А. Ядерная магнитная релаксация в морской воде и водных растворах электролитов. Владивосток: Изд-во ДВГУ, 2002. 187 с.
9. Мельниченко Н.А. Числа гидратации основных ионов морской воды по данным импульсного метода ЯМР на протонах // Журн. структурн. химии. 2007. Т. 48. № 3. С. 509–514.

10. Мельниченко Н.А., Выскребенцев А.С. Параметры температурной зависимости скорости магнитной релаксации протонов с различными способами их функционального представления в воде и ее растворах, включая морскую воду // Журн. структурн. химии. 2009. Т. 50. № 3. С. 470–479.
11. Мельниченко Н.А., Михайлов В.И., Чижик В.И. Изучение температурной зависимости относительно содержания жидкой фазы в замороженной морской воде импульсным методом ЯМР // Океанология. 1979. Т. 19 № 5. С. 811–814.
12. Мельниченко Н.А., Чижик В.И., Выскребенцев А.С., Тюевев А.В. Температурные зависимости и способы функционального представления скорости магнитной релаксации протонов в водных растворах электролитов // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 8. С. 1307–1314.
13. Нагурный А.П. О роли льда Северного Ледовитого океана в сезонной изменчивости концентрации двуокси углерода в северных широтах // Метеорология и гидрология. 1998. № 1. С. 65–71.
14. Назинцев Ю.Л. Количественные соотношения в фазовом составе морского льда // Проблемы Арктики и Антарктики. 1974. Вып. 45. С. 62–67.
15. Назинцев Ю.Л., Панов В.В. Фазовый состав и теплофизические характеристики морского льда. СПб.: Гидрометеиздат, 2000. 83 с.
16. Океанографические таблицы. Государственный океанографический институт. Л.: Гидрометеиздат, 1975. 477 с.
17. Паундер Э. Физика льда. М.: Мир, 1967. 189 с.
18. Савельев Б.А. Строение и состав природных вод. М.: МГУ, 1980. 280 с.
19. Цуриков В.Л. Жидкая фаза в морских льдах. М.: Наука, 1976. 210 с.
20. Цуриков В.Л., Цурикова А.П. О содержании рассола в морском льду (Состояние вопроса) // Океанология. 1972. Т. 12. № 5. С. 792–802.
21. Чижик В.И. Ядерная магнитная релаксация. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2004. 385 с.
22. Assur A.V. Composition of sea ice and its strength // Arctic Sea Ice. Nat. Acad. Sci., Nat. Res. Council USA. 1958. № 598. P. 106–138.
23. Bock C., Eicken H., Witting R.M.  $^{23}\text{Na}$  NMR spectroscopy and diffusion weighting MRI studies on sea-ice at different temperatures. The influence of environment effect on ice grown // Proc. Intl. Soc. Magn. Res. Med. 2003. V. 11. P. 883.
24. Cho H., Shepson P.B., Barrie L.A. et al. NMR investigation of the quasi-brine layer in ice/brine mixtures // J. Phys. Chem. 2002. B 106. P. 11226–11232.
25. Cox G.F.N., Weeks W.F. Equations for determining the gas and brine volumes in sea-ice Samples // J. Glaciology. 1983. V. 29. № 102. P. 306–316.
26. Edelstein W.A., Sculson C. NMR imaging of salt-water ice // J. Glaciology. 1991. V. 37. № 125. P. 177–180.
27. Richardson C. Phase relations in sea ice as a function of temperature // J. Glaciology. 1976 V. 17. № 77. P. 507–519.
28. Richardson C., Keller E.E. The brine content in sea ice measured with nuclear magnetic resonance spectrometer // J. Glaciology. 1966. V. 6. № 43. P. 89–100.
29. Thomson T.G., Nelson K.N. Concentration of brines and bridged conditions // Amer. J. Sci. 1956. V. 256. № 4. P. 227–238.

## About Processes of Freezing Sea Water on Base Nuclear Magnetic Resonance Method

N. A. Melnichenko, P. A. Stunzhas

Results of measurements of relative brine content ( $Q_m$ ) and proton magnetic relaxation time ( $T_1$ ) in liquid phase of freezing sea water (SW) at temperatures between  $-2^\circ\text{C}$  and  $-43^\circ\text{C}$  with variations of direction of temperature changes and with using different of pulse and stationary methods NMR, which were compared with analogous results in known literatures dates are presented. Results of temperature dependences of  $Q_m$  with adding NaCl in SW are shown. The hysteresis loops on temperature dependencies of  $Q_m$  and in analogous dependence of  $T_1$  in brine are corresponding to the crystallization of main salt of SW (NaCl), which partially precipitates in crystalline hydrate form  $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  at temperatures lower  $-23^\circ\text{C}$ , were detected. Main reasons of hysteresis appearance are analyzed. The explanation of differences in extending of hysteresis loops boundary on temperature dependencies of  $Q_m$  and  $T_1$  are given. Crystalline hydrates start after complete salivation of basic sea water salts at temperature  $\sim -5^\circ\text{C}$ . Brine salinity in pores ( $S$ ) was founded on base of brine content determinations, which are in good agreement with well known literature dates in wide temperatures ranges.