

БИМОРФИЗМ ЖИДКОЙ ВОДЫ В ОСНОВЕ ФИЗИКИ ХОЛОДНЫХ ОБЛАКОВ**А. Н. Невзоров**

Центральная аэрологическая обсерватория

E-mail: an-nevzorov@yandex.ru

Подведены итоги авторских исследований по разрешению неопределенностей и противоречий, упорно сохраняющихся в науке о физике холодных (с температурами ниже 0°C) облаков (ХО). Попытка восполнить существующие пробелы основана на системном комплексном анализе различного рода экспериментальных сведений, включая полученные автором, касающихся малоизученных свойств естественных ХО и вещества H₂O при отрицательных температурах. В основу анализа положены известные положения структурной физической химии и современные представления о структуре воды. Экспериментально установлено, что смешанный фазовый состав имеют практически все ХО и жидкая дисперсная фаза в них представлена не только обычной переохлажденной водой-1 (с плотностью ~1 г·см⁻³), но и полиморфной формой H₂O, известной по лабораторным опытам как аморфная вода. Естественные ХО предоставили благоприятные возможности для уточнения ряда физических свойств этой альтернативной жидкой фазы – А-воды, резко отличающих ее от воды-1. Ее плотность составляет около 2,1 г·см⁻³ и теплота испарения примерно в 5 раз меньше, чем у воды-1. Дисперсная А-вода находится в конденсационном равновесии с ледяной фракцией, что обуславливает их стабильное сосуществование в облаке. Обсуждаются сравнительная роль обеих жидких фаз в генезисе облачного льда, механизмы и стадии фазово-дисперсной эволюции ХО.

1. ВВЕДЕНИЕ

В развитии науки о физике облаков с температурами ниже 0°C, или холодных облаков (ХО), упорно сохраняются неопределенности и противоречия в наиболее принципиальных вопросах.

Известно [1–4], что ХО преобладают в облачном покрове Земли. Особенности их эволюции, микрофизического строения и макрофизических свойств обусловлены неоднозначностью фазового состава, формы и свойств облачных частиц. В текущих представлениях физики облаков все ХО подразделяются по фазовому составу на водяные (переохлажденные), ледяные и смешанные по фазе. Такое разделение вытекает из классических установок Вегенера – Бергерона – Финдайзена [3,4], в соответствии с которыми каждое из ХО зарождается в жидкой водяной фазе, а ледяные частицы в нем образуются путем замерзания капель переохлажденной воды и растут за счет ее необратимой переконденсации на лед. Тем самым жидкой воде отводится роль промежуточной, временной субстанции в фазовой эволюции ХО, а конечным устойчивым состоянием облака считается чисто ледяная структура. При температурах ниже минус 40°C жидкое состояние воды признано физически запрещенным, и облака с такими температурами относятся к безусловно ледяным.

В действительности названные априорные концепции в физике ХО до сих пор не получили полного и объективного экспериментального подтверждения. Подобным исследованиям препятствует реально ограниченная способность существующих способов определения фазового состава облака в распознавании наличия в нем той или иной фазы. В практике наблюдений экспериментальные результаты принято трактовать в рамках

общепринятых взглядов, согласно которым обнаружение и даже сомнение в истинности обнаружения одной из дисперсных фаз автоматически рассматриваются как ее отсутствие. Ясно, что в сложившихся таким путем представлениях доля чисто водяных и чисто ледяных облаков оказывается неопределенно завышенной, а доля облаков смешанной фазы соответственно заниженной.

Но даже при таких ограничениях облачная структура, с полной достоверностью определенная как смешанная, обнаруживает аномальную жизнеспособность с позиции вышеуказанных концепций. Это наглядно демонстрирует приведенная на рис. 1 температурная диаграмма относительной повторяемости фазового состава облаков, полученная А. М. Боровиковым [2,5] на основе простейших самолетных наблюдений и господствующих концепций 1950-х годов и поныне фигурирующая в качестве справочной информации [2]. Согласно этой статистике, доля смешанных облаков (или среднее относительное время жизни слоистообразного облака в смешанном состоянии) достигает максимума (~40%) в области температур –20...–10°C. В то же время именно при этих температурах смешанная стадия должна быть самой быстротечной ввиду максимальной разности насыщенного давления пара над водой и льдом (рис. 1), а также преобладания в облаках ледяных кристаллов дендритной формы [1,2], отличающихся наиболее развитой поверхностью для стока пара. Рис. 1 показывает также, что смешанные облака встречаются даже при T < –40°C. Подобные же наблюдения отмечались и другими авторами [4,6,7].

О типичном присутствии сферических частиц (т.е. жидких или замерзших капель) в ХО свидетельствует обычное для них оптическое явление

глюрии [8], по всем соображениям возникающее на скоплении прозрачных сфер [9,10].

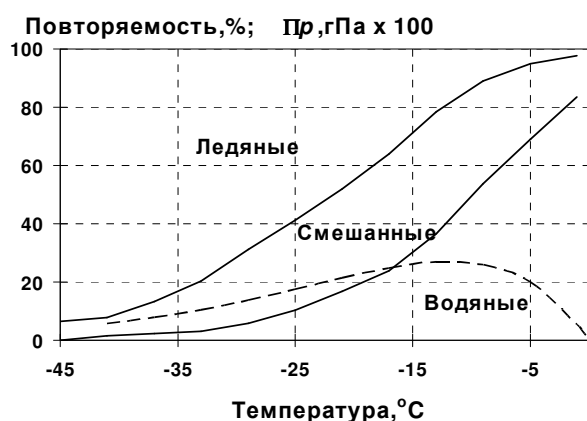


Рис. 1. Температурная диаграмма относительной повторяемости фазового состояния облаков, полученная А. М. Боровиковым из сетевых наблюдений 1950-х годов [5]. Пунктирная кривая – разность значений парциального давления насыщенного пара над водой и льдом.

Многочисленные натурные наблюдения выявляют другие тотальные несоответствия между существующими концепциями и реальными свойствами ХО, отчетливо выраженные в отношении облаков слоистых форм. Так, взамен ожидаемого полного испарения жидкой воды в смешанных облаках, в них, как правило, присутствуют необычно крупные (с размерами до сотен микрометров) капли, обнаруживаемые как прямыми и виртуальными пробами частиц [4,7,11,12], так и явлением “обзернения” ледяных кристаллов замерзшими каплями [4,13]. До сих пор не разгадана природа зимних жидких (гололед) и смешанных (снег с дождем) осадков. Популярная гипотеза о наличии зон таяния льда в соответствующих осадкообразующих ХО не получила практического подтверждения. К ряду несоответствий относятся и существенные различия между счетными концентрациями облачных ледяных частиц и естественных льдообразующих ядер (ЛЯ) как по порядкам величин, так и по температурной зависимости [2,14].

Возможность, подчеркнем, стабильного перманентного сосуществования в одном облаке неравновесных дисперсных фаз остается без убедительных доказательств по существу. Версия глубокой и регулярной модификации свойств воды растворенными примесями опровергается простым сравнением массовых концентраций атмосферного аэрозоля и облачной воды. Рассмотренная в [2] версия поддержания влажного пересыщения в восходящем потоке вступает в конфликт с реальными характеристиками слоистообразного облака, описанными там же, и кроме того, не учитывает их динамики.

2. ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВО-ДИСПЕРСНОГО СТРОЕНИЯ ХОЛОДНЫХ ОБЛАКОВ

Экстремальным выражением принципиальных противоречий между господствующими концепциями и эмпирическими фактами в физике ХО послужили результаты самолетных исследований,

выполненных в ЦАО в 1988-89 гг. [15–18]. Измерения микрофизических характеристик ХО слоистых форм производились в течение 49 полетных дней в пересечениях более 350 отдельных облаков с температурами от 0°C до –55°C, при суммарной протяженности порядка 20.000 км участков с непрерывными приборными записями. Эти цифры убеждают в достаточной репрезентативности полученных данных. В отличие от средств аналогичных измерений, использованный приборный комплекс ЦАО обеспечивал уникально высокочувствительное обнаружение обеих дисперсных фаз двумя независимыми методами – измерения фазовых компонент водности облака с чувствительностью $\sim 3 \text{ мг}\cdot\text{м}^{-3}$ и поляризационного анализа светорассеяния облачными частицами диаметром от 20 мкм. Такое дублирование обеспечило практически полную достоверность данных о фазовом строении как важнейшей характеристике ХО. Состав и функциональные возможности аппаратуры описаны в [15–18], а полученные данные в [15–21]. Здесь мы ограничимся сжатым изложением экспериментальных результатов, содержащих ключевые основания для выводов данной работы.

Наши измерения в облаках показали, что практически все ХО слоистых форм, в том числе при $T < -40^\circ\text{C}$, содержат одновременно обе – жидкую и ледяную – дисперсные фазы, т.е. являются смешанными по фазе. Различие между ними заключается в характеристиках дисперсности обеих фаз. По визуальным непрерывным записям показаний приборов с выборочным анализом данных стало возможным четко выделить следующие три типа смешанной фазово-дисперсной структуры ХО:

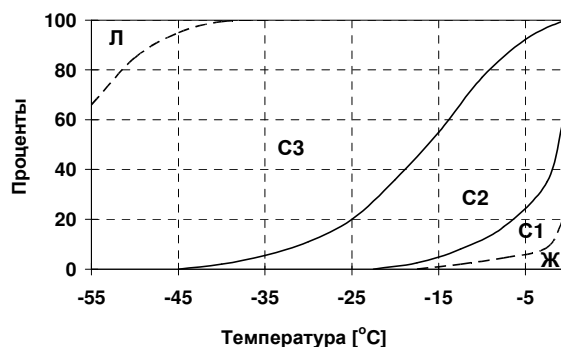


Рис. 2. Температурная диаграмма относительной повторяемости типов фазово-дисперсных структур облаков слоистых форм по инструментальным данным [18]. Здесь Ж и Л – соответственно водяная и ледяная структуры согласно приборным показаниям, С1, С2, С3 – выделенные типы смешанных структур.

- К типу С1 отнесены облака, в которых размеры всех частиц – капель и кристаллов – не превосходят 20...30 мкм.
- Тип С2 составляют облака, в которых максимальные размеры кристаллов превосходят 200 мкм, диаметры капель достигают многих десятков микрометров, в то время как основной вклад в оптическую плотность облака вносят фракции частиц с размерами до 20 – 30 мкм.

– Тип С3 отличается от С2 лишь тем, что наличие фракций частиц с размерами менее 20 – 30 мкм не обнаруживается в приборных показаниях.

Для удобства объединим типы С2 и С3 под термином "льдосодержащие облака" (ЛСО), чтобы отличать их от облаков "латентно-смешанной" структуры типа С1, в которых ледяная фаза не поддается прямому обнаружению современными стандартными методами.

На рис. 2 приведена температурная диаграмма относительной повторяемости структурных типов ХО, аналогичная диаграмме рис. 1. Данные о повторяемости чисто водяной (Ж) и чисто ледяной (Л) структур, определенных по приборным показаниям, заведомо завышены из-за остающихся, пусть и уникально низких порогов обнаружения второй фазы. Промежуточная структура между С1 и С2, где самые крупные кристаллы имеют размеры от 20 до 200 мкм, занимает около 0.7% повторяемости и на диаграмме не показана. Структуры С2 и С3 в большинстве случаев различались достаточно четко, так что случаи неопределенной классификации не оказали существенного влияния на положение границы между ними. Смежные типы структур по рис. 2 часто перемежаются в одном и том же облаке.

В качестве объяснения длительного сосуществования обеих дисперсных фаз в одном облаке в ряде работ, например [3], выдвинута версия их пространственной обособленности. Между тем, на полученных в ЛСО записях типична не обратная, как следовало бы ожидать в этом случае, а положительная корреляция между жидкой и ледяной компонентами водности и между концентрациями капель и кристаллов [17,19]. Также вопреки эффекту механизма Бержерона – Финдайзена, жидкие капли, сосуществующие в ЛСО с ледяными кристаллами, в целом намного крупнее, чем в чисто водяных (теплых) облаках.

Если исключить маловероятную случайность, то все вышеизложенное содержит полный набор признаков конденсационного равновесия в ЛСО между жидкой и ледяной дисперсными фазами. Параллельные измерения влажности в конкретных исследованных облаках [22] показали, что это равновесие имеет место при насыщении пара над льдом и недосыщении над водой. Все это привело к выводу о том, что жидкокапельная фракция в ЛСО представлена не переохлажденной обычной водой, как это принято считать, а некоторой полиморфной модификацией (или формой) H_2O , отличающейся по свойствам от обычной воды. В доказательство этого были экспериментально оценены некоторые физические характеристики жидкой воды в ЛСО путем сравнения синхронных данных, полученных разными физическими методами [15,19,23], а также из анализа оптического явления глории вокруг солнечной тени самолета на границе холодного облака [24,25]. Получены следующие результаты:

– Показатель преломления в желтом свете – $1.81 \div 1.82$;

– Плотность $\sim 2.1 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, получена из показателя преломления по формуле Лоренц–Лорентца [26];

– Удельная теплота испарения $550 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1} \pm 20\%$ при -30°C , что приблизительно в 5 раз меньше, чем у обычной воды при той же температуре [2].

В работах [20,21,23,27] со ссылками на известные лабораторные опыты [28–30] и положения структурной физической химии [31,32] доказывалось, что вода с такими свойствами представляет собой неводородосвязанную, или аморфную структурную форму вещества H_2O , находящуюся в жидком состоянии в области температур от 0°C до -120°C . Аморфная фаза H_2O пока известна лишь по лабораторным опытам и еще мало изучена. Ее жидкая форма названа в [15,23] А-водой. В следующем разделе приводится ее физико-химическое описание, основанное как на литературных данных, так и на собственном анализе.

3. ПРИРОДА И СВОЙСТВА АМОРФНОЙ ФАЗЫ ВОДЫ

Как известно [26,31,33], обычный кристаллический лед I_h и обычная жидкая вода с плотностью $1 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ (далее вода-1) обладают внутренней структурой, образованной межмолекулярными водородными связями. Структура кристаллического льда организована всеми четырьмя водородными связями каждой молекулы в виде жесткой объемной тетраэдрической решетки. В воде-1 подобная же система связей страдает пространственно-временной незавершенностью и каждая молекула может участвовать в любом возможном числе мгновенных связей – от нуля до четырех [33] (отсюда ее свойство текучести). Замечательно, что при этом плотность воды-1 оказывается больше плотности льда I_h , равной $0.92 \dots 0.94 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$. Эта уникальная особенность воды обусловлена тем, что расстояние между водородосвязанной парой молекул превосходит масштаб колебательных связей в жидкой воде. Отсюда вытекает закономерность, очень важная для понимания аномальных свойств воды-1, а именно – ее плотность находится в обратной зависимости от удельной концентрации водородных связей. Согласно оценке [31], при полном отсутствии водородных связей, т.е. в аморфной форме плотность воды должна достигнуть максимального значения порядка $2 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$.

В работе [30] исследована твердая форма воды, полученная путем конденсации водяного пара при $\sim 100 \text{ К}$. Ее плотность, определенная путем прямых измерений объема и массы, составила около $2.3 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$. Подобный же способ получения низкотемпературного твердого конденсата воспроизведен во множестве лабораторных опытов [28,34], в которых структурно-чувствительный анализ неизменно указывал на полностью неупорядоченную, или аморфную структуру конденсата. В этих опытах его плотность определялась по изменению объема при кристаллизации в лед I. Полученные результаты испытывали разброс от $0.94 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ до $\sim 1.6 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$. Как показано в [27,35], неучет эффекта

выделения водяного пара при кристаллизации конденсата привел к общему занижению оценки его плотности, а разброс оценок от опыта к опыту явился следствием обратной конденсации на кристаллическую фазу неодинаковой доли выделившегося пара.

Изложенные и другие соображения [23,27] привели к заключению об идентичности физико-химической природы облачной А-воды и лабораторного аморфного конденсата. А именно, А-вода физически представляет собой "высокотемпературный" расплав аморфного конденсата, или аморфного льда. Различие экспериментальных значений плотности $\sim 2.3 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ при -170°C и $\sim 2.1 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ при -30°C укладывается в представление о положительном коэффициенте объемного расширения, свойственном обширному классу веществ с неводородосвязанной структурой. Лабораторные исследования аморфного конденсата ограничивались верхним пределом температуры 150...160 К, при котором он переходит в текучее состояние и не удерживается на подложке, одновременно теряя устойчивость к спонтанной кристаллизации [28,34]. Неопределенно длительное метастабильное существование жидкокапельной аморфной воды в ЛСО при значительно более высоких температурах обязано высокой вероятности отсутствия центра кристаллизации в отдельной капле, а также ее конденсационному равновесию с ледяной фазой. По этой причине атмосферные облака предоставили максимально благоприятные возможности для изучения свойств аморфной воды в жидком состоянии, а также ее роли в процессах фазовой эволюции облаков.

В **таблице 1** подытожены известные и вновь полученные экспериментальные данные о физических свойствах аморфной воды в сравнении с переохлажденной водой-1.

Рассмотренные свойства А-воды относятся исключительно к отрицательным температурам. В области положительных температур парциальное давление насыщенного пара над А-водой становится выше, чем над водой-1, как это следует из гладкой экстраполяции температурной зависимости этой величины для льда [2]. Это означает, что при $T > 0^\circ\text{C}$ равновесное существование взвешенных капель А-воды в реальной воздушной среде, содержащей ядра конденсации либо капли воды-1, становится невозможным, поскольку не может быть достигнуто устойчивое насыщение пара над нею.

4. СРАВНИТЕЛЬНАЯ РОЛЬ ЖИДКИХ ФОРМ ВОДЫ В ГЕНЕЗИСЕ ОБЛАЧНОГО ЛЬДА

При $T < 0^\circ\text{C}$ обе жидкие полиморфные формы H_2O – вода-1 и А-вода – могут зарождаться только конденсационным способом, а также спонтанно превращаться в одну и ту же форму кристаллического льда или оставаться в метастабильном состоянии. Различия между ними касаются взаимодействий между собой и со льдом.

Отмеченное выше конденсационное равновесие А-воды с кристаллическим льдом означает, что так называемая "квазижидкая" пленка, покрывающая поверхность льда и в действительности проявляющая свойства жидкости [36], состоит из А-воды. Тем самым подтверждается предположение Флетчера [37] о неводородосвязанной молекулярной структуре этого промежуточного слоя между льдом и паром, существование которого закономерно обусловлено обрывом водородных связей на границе собственно ледяной структуры. Неиспользованные связи образуют поверхностный электрический заряд, который притягивает к себе свободные полярные молекулы H_2O . Эти молекулы сосредоточены в виде пленки аморфного, в отличие от льда, конденсата, благодаря чему обладают всеми степенями свободы, присущими простой жидкости. Молекулы в пленке ориентированы в таком преимущественном направлении, чтобы их суммарное электрическое поле нейтрализовало поле поверхностного заряда льда. Наблюдаемое увеличение толщины пленки с ростом температуры компенсирует нарушение упорядоченной ориентации молекул вследствие их теплового движения.

С другой стороны, переходный слой А-воды на разделе лед – пар образует энергетически и структурно оптимальную промежуточную среду для массообмена льда с окружающим паром в процессах его конденсации (отложения) и испарения (сублимации). Его существование приводит к однозначному выводу о том, что именно А-вода, а не вода-1 по [4] служит субстанцией промежуточного фазового "скачка" в процессе отложения пара на лед в соответствии с правилом "ступенчатых переходов" Оствальда [32]. Это правило устанавливает, что "при любом процессе необратимого перехода сначала возникает не наиболее устойчивое состояние с наименьшей свободной энергией, а наименее устойчивое и наиболее близкое по величине свободной энергии к исходному состоянию". Отмеченные выше свойства (табл.1) и поведение А-воды в точности соответствуют определению промежуточного между паром и льдом состояния в процессе конденсационного льдообразования. Самостоятельное существование А-воды в виде облачных капель отображает такое общее свойство промежуточной фазы [32], как способность более или менее длительно сохранять метастабильную устойчивость.

Что касается капель воды-1, то для их равновесного существования требуется более высокая относительная влажность, чем для льда I и А-воды, поэтому вода-1 способна превращаться в лед не только путем замерзания, но и посредством переконденсации через пар (процесс Бергерона-Финдайзена). Причем перегонка пара с воды-1 происходит не только на лед, но и на свободную А-воду.

5. ОБЩИЙ ХАРАКТЕР МИКРОСТРУКТУРЫ ХОЛОДНЫХ ОБЛАКОВ

По имеющимся представлениям [1–5], известная часть холодных облаков состоит исключительно из капель переохлажденной (метастабильной) воды-1. Однако наши измерения [15–17] показали, что не менее 70% пространства тех ХО, которые по всем признакам считаются чисто водяным, наряду с жидкой содержат мелкодисперсную ледяную фракцию, т.е. являются смешанными типа С1 (рис.2). Вклад ледяной фракции в полную водность облака достигал 30%, хотя размеры ее частиц не превосходили инструментально обнаружимого предела 20÷25 мкм. Косвенно оцененные значения концентраций ледяных частиц значительно превышали 3 см^{-3} , т.е. по порядку величины были сравнимы с типичными концентрациями капель в водяных облаках. Поскольку методический нижний предел обнаружения ледяной фазы составлял 10÷15% от полной водности, то не исключено, что подобную "латентную" ледяную фракцию могут содержать также "чисто водяные" по приборным показаниям ХО. Обсуждаемая ниже физика формирования и эволюции облачной микроструктуры типа С1 склоняет к тому же выводу.

С "латентно-смешанной" структурой типа С1 резко контрастирует фазово-дисперсное строение заведомо льдосодержащих облаков (ЛСО), в которых ледяные кристаллические частицы много крупнее 200 мкм по максимальным размерам и легко обнаруживаются с самолета существующими средствами, вплоть до визуальных наблюдений. Спектры размеров кристаллов простираются до сотен и тысяч микрометров [2]. Как указывалось выше, в таких облаках содержатся жидкие капли, состоящие из А-воды и достигающие размеров в десятки и сотни [12] микрометров.

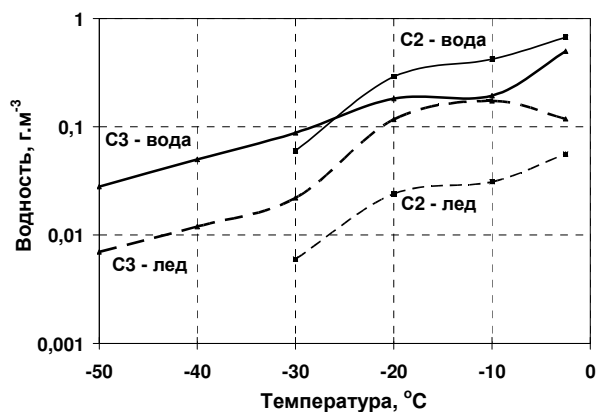


Рис. 3. Средние значения фазовых составляющих водности слоистообразных облаков структурных типов С2 и С3 в зависимости от температуры.

Результаты выполненных нами измерений отдельных характеристик микроструктуры ЛСО в зависимости от локальной температуры облака на трассе полета обобщены на рисунках 3 – 5 для выделенных структурных типов С2 и С3 по отдельности. На рис. 3 приведены температурные зависимости осредненных значений фазовых компонент водности. Характерно, что в облаках обоих типов содержание А-воды значительно превосходит содержание льда при всех температурах. В структуре С2 это различие составляет чуть больше

порядка, а в структуре С3 около 4 раз, сохраняясь на этом уровне вплоть до минимальной достигнутой температуры -55°C .

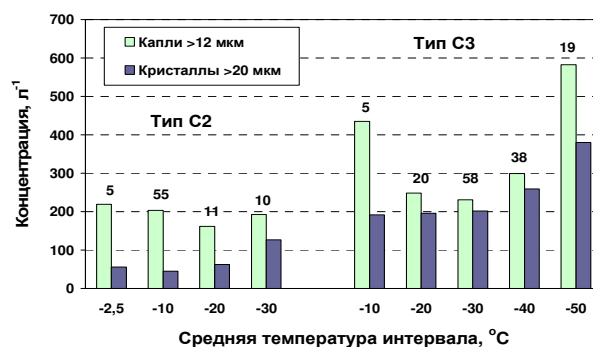


Рис. 4. Средние концентрации капель А-воды крупнее 12 мкм и ледяных кристаллов крупнее ~20 мкм в слоистообразных облаках структурных типов С2 и С3 при различных температурах. Цифры над столбцами означают число исследованных случаев пересечений облаков.

На рис. 4 показаны соотношения осредненных счетных концентраций капель А-воды и ледяных кристаллов. Главный вывод – концентрации тех и других частиц в среднем имеют общий порядок и наиболее сближены в структуре С3, замещающей собой чисто ледяные, по прежним представлениям, облака (ср. рис. 1 и рис. 2).

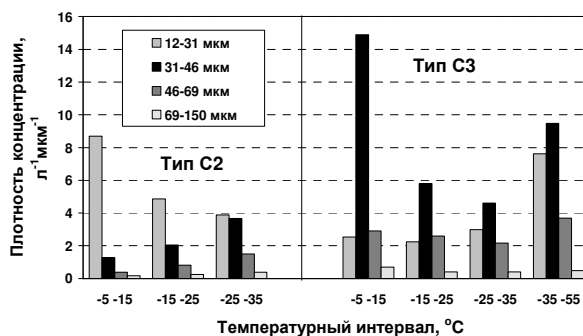


Рис. 5. Объединенные спектры размеров капель А-воды в облаках структурных типов С2 и С3 в выборках по рис. 4.

На рис. 5 построены спектры размеров капель А-воды, полученные путем объединения выборочных распределений с одинаковым весом и рассчитанные по методике, изложенной в [21,23]. Здесь различие между структурами С2 и С3 проявляется с полной отчетливостью и заключается в том, что в структуре С2 мода распределения капель лежит ниже инструментального порога чувствительности 12 мкм, в то время как в С3 мода заключена преимущественно в пределах 30 – 50 мкм.

6. ПРОЦЕССЫ И СТАДИИ ФАЗОВОЙ ЭВОЛЮЦИИ ХОЛОДНЫХ ОБЛАКОВ

6.1. Механизм зарождения А-воды в атмосфере

Как уже указывалось, конденсация из пара является единственным возможным механизмом зарождения капель А-воды. Ее перманентное и

значительное присутствие в ЛСО служит прямым свидетельством неотъемлемой роли этого механизма в формировании фазового строения ХО. Однако вопрос об образовании облачной А-воды оказывается не столь простым, как для воды-1.

Конденсационное зарождение воды-1 происходит на облачных ядрах конденсации (ОЯК) при достижении 100%-ной относительной влажности воздуха. Таким путем образуются облака переохлажденной воды-1. Но при этом возникает вопрос – почему при $T < 0^{\circ}\text{C}$ прежде, чем вода-1, не появляются А-вода и лед, относительно которых пересыщение наступает при более низкой относительной влажности? Ведь известно, что в атмосфере при отрицательных температурах постоянно возникают и неопределенно долго сохраняются прослойки, в которых при недосыщении пара над водой имеет место пересыщение относительно льда и тем не менее отсутствуют какие-либо облачные образования. Это, например, слои под основаниями переохлажденных водяных облаков, а также слои верхней тропосферы, в которых образуются устойчивые конденсационные следы за самолетами [1].

Единственно возможное объяснение указанного феномена состоит в том, то, что ядра конденсации А-воды (ЯКАВ) отсутствуют в изначально сухом (внеоблачном) воздухе и зарождаются только в облаке воды-1. Экспериментальным фактом, проясняющим механизм зарождения ЯКАВ, служит обнаруженное Rosinski и др. [38] появление ледяных кристаллов на месте только что испарившихся капель переохлажденной воды-1. Как следует из всего вышесказанного, в данном случае возникновению льда должно предшествовать возникновение хотя бы следов А-воды. Таким образом, функции ЯКАВ приобретают гетерогенные примеси, присутствовавшие в первоначальных каплях воды-1 и обезвоженные при пересыщении пара над льдом.

6.2. Образование и эволюция структуры типа С1

Можно назвать ряд причин коллективного испарения облачных капель, способного инициировать образование структуры С1. Это может быть скачок влажности на верхней границе облака, вовлечение в облако сухого воздуха с турбулентными и конвективными движениями и др. Однако, наиболее общим и эффективным представляется механизм формирования ЯКАВ в процессе облакообразования в восходящей воздушной среде. В первичной стадии этого процесса возрастающее пересыщение пара по отношению к воде-1 не успевает компенсироваться его стоком на еще мельчайшие капли. В результате оно достигает такого значения, при котором одновременно с конденсационным зарождением капель воды-1 на гигроскопических ядрах происходит адсорбционное обводнение негигроскопических частиц (ядер Айткена) [1,2]. По мере роста облачных капель и ускорения стока пара, в первую очередь испаряется водный конденсат с негигроскопических частиц. По меньшей мере часть осушенных частиц опре-

деленной физико-химической природы приобретает свойства ЯКАВ, активных при данном пересыщении пара.

В пользу рассмотренного механизма свидетельствует тот ранее отмеченный факт, что оцененные концентрации мелких ледяных частиц в облаках структуры С1 на порядки превосходят концентрации известных ядер замерзания воды-1. Вместе с тем, физика их образования при температурах ниже -40°C остается не вполне ясной. Можно предположить, что здесь протекание описанного адсорбционно-испарительного механизма обусловлено подогревом образующейся воды-1 выделяющейся теплотой конденсации до температуры выше -40°C .

Пока ледяная фаза представлена достаточно мелкими (до 20 мкм) частицами, она не обнаруживает себя в заметных признаках и эффектах, и поэтому стандартные наблюдения с позиций традиционных взглядов относят ХО структуры С1 к чисто водяным облакам. Время жизни такого “водяного” слоистообразного облака по массовым наблюдениям [2–4] достигает многих часов и в соответствии с рис. 2 быстро сокращается с понижением температуры. Необычная в целом жизнеспособность структуры С1 как неравновесной дисперсной системы легко объяснима. Пока частицы настолько малы, что практически неподвижны относительно окружающего воздуха, их массообмен с окружающим паром происходит практически в весьма медленном режиме молекулярной диффузии. По мере укрупнения частиц А-воды и льда их рост ускоряется вследствие развития эффекта обдува при гравитационном осаждении. Однако первоначально более существенную роль может играть замерзание капель воды-1, вероятность которого возрастает с их укрупнением, а результатом является высокоскоростной выброс пара из капли, формирующий вокруг нее “вспышку” микромасштабной турбулентности [27,35]. Влияние динамического эффекта замерзания капель на время жизни облака типа С1 и на формирование его микроструктуры детально рассмотрены в [35]. В частности там показано, что замерзанию капель воды-1 принадлежит лишь второстепенная роль в генерации облачного льда, основная же его роль сводится к развитию конвективного массообмена облачных частиц с паром через возбуждение и усиление микромасштабной турбулентности.

Частицы А-воды и льда, попадающие в микротурбулентные зоны вокруг замерзающих капель, испытывают опережающий рост. Хотя доля таких частиц невелика, их укрупнение до размеров более 20 – 30 мкм и соответственно ускорение гравитационного осаждения усиливают микромасштабное перемешивание в облаке и делают его необратимым. Процессы фазовых переходов приобретают прогрессивный, лавинообразный характер и сохраняют его до тех пор, пока не испарятся капли воды-1 и парциальное давления пара не снизится до насыщающего над льдом. Эта конечная стадия эволюции структуры С1 характеризуется максимально быстрым ростом частиц А-воды и льда, в которой максимальные размеры ледяных частиц

составляют от 20 до 200 мкм. Кратковременность этой стадии удостоверяется ничтожной относительной повторяемостью промежуточной с С2 структуры, как отмечено ранее. Таким образом, эволюция облака структуры С1 завершается его превращением в ЛСО, состоящее только из капель А-воды и ледяных частиц.

6.3. Процессы формирования микроструктуры ЛСО

Образовавшееся, как описано, облако А-воды и льда может быть определено в различных приложениях либо как конденсационно равновесное двухфазное облако, либо как "квазиледяное" облако, в котором часть "потенциального" льда остается в переходной метастабильно жидкой форме.

Микроструктура ЛСО формируется под влиянием таких общих физических факторов, как динамический дисбаланс между насыщающим и фактическим парциальным давлением пара и обратная зависимость равновесного пересыщения пара от размеров частиц [3]. Благодаря низкой энтальпии конденсации А-воды (таблица), ее тепловое сопротивление процессам массообмена с паром намного ниже, чем у льда, отчего дисперсная А-вода быстрее реагирует на динамику относительной влажности и поэтому служит более эффективным "стабилизатором" фазового равновесия в облаке.

Условием существования структуры типа С2 является достаточно высокое пересыщение пара для равновесного существования мелкодисперсных фракций частиц обоих фазовых состояний. Такое динамическое пересыщение образуется, в частности, в процессе адиабатического охлаждения воздуха в восходящем движении, поддерживаемом за счет выделения теплоты при конденсации пара на частицы. По мере роста частиц сток пара на них усиливается и его пересыщение снижается до такой величины, при которой начинается испарение относительно мелких частиц. Затраты тепла на их испарение приводят к понижению температуры воздуха и тем самым к замедлению восходящего движения, что способствует дальнейшему снижению пересыщения. Испарение частиц левого крыла спектра размеров и рост более крупных частиц происходят до тех пор, пока в облаке не установится равновесное насыщение пара над частицами. Это конечное состояние соответствует структуре типа С3.

Обратим внимание на то обстоятельство, что область существования структуры С2 ограничивается температурами выше -40°C (рис.2). Это дает основание заключить, что при $T > -40^{\circ}\text{C}$ структура С2 возникает из С1, как описано в предыдущем разделе. Очевидно, что при этом мелкодисперсная фракция частиц, характерная для структуры С2, зарождается на гетерогенных остатках последних из испарившихся капель воды-1.

При температурах ниже -40°C процесс облакообразования начинается, очевидно, с возникновения мельчайших частиц, образующих структуру типа С2. Однако превращение этой структуры в С3

совершается за такое короткое время, что стадия С2 практически не отображается в статистике данных по рис.2. Ее быстротечность подтверждается в наблюдениях, относящихся к перистым облакам типично волокнистого визуального строения. Установлено, что повышенная оптическая плотность зоны обусловлены присутствием в них мелких частиц с размерами менее ~ 20 мкм, тогда как вклад со стороны частиц с размерами более 200 мкм никогда не превосходит единиц процентов. Отсюда следует, что визуальная структура перистых облаков образована не полосами падения осадков, как обычно утверждается, а турбулентными либо восходящими воздушными струями, заполненными гораздо более мелкодисперсными образованиями. Действительно, наземные наблюдения позволяют проследить, как первоначально контрастные волокна бледнеют и затем растекаются в слабую пелену, превращаясь в структуру типа С3, за считанные минуты после своего возникновения.

Может ли в структуре С3 возрождаться мелкодисперсная фракция частиц, преобразующая ее обратно в С2? Рассмотрение особенностей естественного генезиса ЯКАВ в разделе 6.1 приводит к заключению о том, что осушенные остатки капель А-воды и ледяных частиц способны вновь превратиться в ЯКАВ лишь в результате повторного цикла конденсации и испарения воды-1. Таким образом, превращение структуры С3 в С2 возможно только при условии возникновения в облаке достаточного пересыщения пара относительно воды-1, в противном случае переход С2 – С3 необратим.

Когда относительная влажность в ЛСО становится ниже насыщающей надо льдом или А-водой, например, в случае нисходящего движения, капли А-воды испаряются в первую очередь благодаря низкой энтальпии ее испарения. Таким образом, диссипация ЛСО совершается через стадию чисто ледяной структуры. В соответствии со сказанным выше, чисто ледяная структура облака сохраняется и после восстановления пересыщения пара надо льдом, если только оно не достигнет пересыщения над водой-1. Таким образом, появление чисто ледяного облака в атмосфере в принципе возможно, хотя и маловероятно в свете наших данных (рис. 2).

По всем очевидным соображениям, смешанные и жидкие осадки при отрицательных наземных температурах, так называемые снег с дождем и гололед, содержат крупные капли А-воды. Эти капли достигают земной поверхности при условии достаточно высокой влажности подоблачного воздуха, поддержанию которой способствует и их частичное испарение. При соприкосновении с поверхностью при $T < 0^{\circ}\text{C}$ А-вода превращается в такой же обычный лед, как и вода-1. В общем случае испарение капель А-воды в подоблачном воздухе помогает достигнуть земной поверхности ледяным осадкам.

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Содержанием данной работы явились обоснование и развитие новых концепций в физике облаков с отрицательными температурами, или холодных облаков (ХО). Полученные выводы базируются на разнообразном экспериментальном материале и в первую очередь на уникальных по информативности данных о фазово-дисперсном строении ХО, полученных в исследованиях ЦАО с помощью комплекса самолетной аппаратуры с расширенными функциональными возможностями. Эти данные не только существенно дополняют накопленный ряд наблюдений, систематически расходящихся с априорными базовыми концепциями в физике ХО, но и содержат ключевые основы для выяснения причин таких расхождений. Физическая интерпретация всей совокупности данных потребовала привлечения современных знаний по структурной физической химии, в том числе относящихся к воде и включающих в себя результаты лабораторных исследований ее альтернативных фазовых состояний.

В результате анализа комплексных данных установлен факт перманентного присутствия в заведомо льдосодержащих облаках (ЛСО) жидкой капельной воды в аморфном фазовом состоянии (А-вода), отличающейся по физическим свойствам от обычной переохлажденной воды. Такая структурная модификация, или полиморфная форма H_2O была известна ранее по лабораторным экспериментам как аморфный лед и его расплав, принимающий агрегатное состояние от консистентного до жидкого. Наши исследования позволили уточнить и расширить перечень эмпирически установленных физических характеристик этой фазы в жидком состоянии. Выявлены такие свойства А-воды, как роль промежуточной фазы в конденсационном отложении (десублимации) кристаллического льда, способность оставаться в метастабильном свободном состоянии, конденсационное равновесие со льдом, сохранение жидкого состояния при температурах значительно ниже $-40^\circ C$ и предельно низкая энтальпия испарения по сравнению с другими конденсированными фазами воды. Эти свойства обуславливают такие особенности двухфазной микроструктуры ЛСО и ее эволюции, которые не получили адекватных объяснений в рамках утилитарных знаний по физике воды. Перманентное присутствие А-воды в ЛСО доказывает первичную роль конденсационного процесса в их формировании.

Обнаружено, что в тех ХО, которые принято считать чисто водяными, фактически с каплями переохлажденной обычной воды-1, как правило, сосуществует мелкодисперсная ледяная фракция, не обнаружимая обычными стандартными методами. Подобное “латентно-смешанное” состояние ХО в первичной стадии эволюции проливает определенный свет на естественный механизм генезиса ядер конденсации и кристаллизации А-воды и, с учетом свойств А-воды, процессы формирования фазово-дисперсного строения ЛСО.

В справедливости полученных в работе выводов убеждает тот факт, что на их основе, опираясь на элементарные физические понятия, находят простые объяснения все малопонятные особенности физического строения и эволюции ХО, как и природа связанных с ними явлений. Отпадает необходимость в целом ряде умозрительных предположений и гипотез, обсуждаемых в настоящее время в физике облаков. Предложены более адекватные, чем известные гипотезы, объяснения природы “квазижидкой” пленки на поверхности ледяных частиц, явления цветной глории на верхней границе ХО, образования жидких и смешанных зимних осадков и др.

Новые результаты и выводы радикально меняют представления об оптических, радиационных и других прикладных свойствах ЛСО как физической дисперсной среды. По самой грубой оценке, текущее содержание жидкой А-воды в атмосфере Земли составляет $10^{10} - 10^{11}$ тонн. Наличие больших количеств свободной А-воды в холодных облаках по-новому ставит вопрос об их роли в аккумуляции, трансформации и глобальном переносе атмосферного аэрозоля. В этой связи возникает особый интерес к свойствам А-воды как среды и агента в гетерогенных химических реакциях. Представляется, что изучение этих свойств поможет найти адекватные ответы на многие вопросы химизма атмосферы. Также требуют отдельного рассмотрения физические основы эффектов активных воздействий различными средствами на ХО различного фазового строения. Это необходимо для выработки физически обоснованных подходов к получению желательных и предотвращению нежелательных результатов антропогенного влияния на природную среду. Перечень подобных задач, требующих решения на адекватной основе, можно продолжить в рамках конкретных научно-прикладных проблем, связанных с физикой ХО.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Боровиков А.М., Гайворонский И.И., Зак Е.Г. и др. Физика облаков. / Ред. А.Х. Хргиан. Л.: Гидрометеоздат, 1961. 459 с.
2. Облака и облачная атмосфера: Справочник. / Ред. Мазин И.П., Хргиан А.Х. Л.: Гидрометеоздат, 1989. 647 с.
3. Мазин И.П., Шметер С.М. Облака: строение и физика образования. Л.: Гидрометеоздат, 1983. 279 с.
4. Pruppacher H.R., Klett J.D. Microphysics of clouds and precipitation. Dardrecht: D. Reidel Publ. Co., 1978. 714 p.
5. Боровиков А.М. Экспериментальные исследования физического строения облаков. Диссертация. М.: ЦАО, 1969. 254 с.
6. Simpson R.H. Liquid water in squall lines and hurricanes at the temperature lower than -40° . // Month. Weather Rev., 1963, v. 91, No. 10/12. P. 687–693.
7. Heymfield A.J., Miloshevich L.M. Evaluation of liquid water measuring instruments in cold clouds sampled during FIRE. // J. Atmos. Oc. Techn., 1989, v. 6, No 3. P. 378–388.
8. Миннарт М. Свет и цвет в природе. М.: Наука, 1969. 344 с.

9. Хюлст Г., ван де. Рассеяние света малыми частицами. М.: Изд-во иностр. литературы, 1961. 536 с.
10. Шифрин К.С. Введение в оптику океана. Л.: Гидрометеиздат, 1983. 122 с.
11. Вейкман Х.К. Типы роста атмосферных ледяных кристаллов. В сб.: "Вопросы физики облаков". Л.: Гидрометеиздат, 1978. С. 97–101.
12. Cober S.G., Strapp J.W., Isaak G.A. A case study of freezing drizzle formed through a collision coalescence process. // AMS Conf. on Cloud Phys., Dallas, Texas, 1995. P. 286–291.
13. Заморский А. Д. Атмосферный лед. М.: Изд-во АН СССР, 1955. 377 с.
14. Hobbs P.V., Rangno A.L. Ice particle concentration in clouds. // J. Atm. Sci., 1985, v. 42, No 23. P. 2523–2549.
15. Невзоров А.Н. Экспериментальные основы физической модели льдосодержащих облаков. // Деп. во ВНИИГМИ МЦД, №1037-гм90, 1990. 105 с.
16. Невзоров А.Н., Шугаев В. Ф. Наблюдения ранней стадии эволюции ледяной фазы в переохлажденных облаках. // Метеорология и гидрология, 1992, №1. С. 84–92.
17. Невзоров А.Н., Петров В.В., Шугаев В.Ф. Определение фазодисперсного состава облаков с помощью облачного приборного комплекса ЦАО. В сб.: "Активные воздействия на гидромет. процессы. Всес. конф., Киев, 1987". Л.: Гидрометеиздат, 1990. С. 571–576.
18. Невзоров А.Н., Шугаев В.Ф. Экспериментальные исследования фазо-дисперсного строения облаков слоистых форм при отрицательных температурах. // Метеорология и гидрология, 1992, №8. С. 52–65.
19. Nevzorov A.N. Permanence, properties and nature of liquid phase in ice-containing clouds. // 11th Int. Conf. on Clouds and Precipitation, Montreal, Canada, 1992. P. 270–273.
20. Невзоров А.Н. Биморфизм и свойства жидкокапельной воды в холодных облаках. В сб.: "Вопросы физики облаков". М.: Метеорология и гидрология, 2008. С.268-298.
21. Nevzorov A.N. Liquid-state water bimorphism in cold atmospheric clouds. In: Atmospheric Science Research Progress, New York: Nova Sci. Publ., 2009. P.15–58.
22. Мезрин М.Ю., Миронова Г.В. Некоторые результаты исследования влажности воздуха в слоистообразных облаках. // Тр. ЦАО, 1991, вып. 178. С. 125–132.
23. Невзоров А.Н. Исследования по физике жидкой фазы в льдосодержащих облаках. // Метеорология и гидрология, 1993, №1. С. 55–68.
24. Nevzorov A.N. Glory phenomenon informs of presence and phase state of liquid water in cold clouds. // Atmospheric Research, 2006, vol. 82. P. 367-378.
25. Невзоров А.Н. Явление глории и природа жидкокапельной фракции в холодных облаках. // Оптика атмосферы и океана, 2007, № 8. С. 674-680
26. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеиздат, 1975. 280 с.
27. Nevzorov A.N. Some properties of metastable states of water. // Physics of Wave Phenomena, 2006, № 1. С. 45-57.
28. Скрипов В.П., Коверда В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. М.: Наука, 1984. 231 с.
29. Вода и водные растворы при температурах ниже 0 °С. / Ред. Ф. Франкс. Киев: Наукова думка, 1985. 388 с.
30. Delsemme A.H., Wenger A. Superdense water ice. // Science, 1970, v.167, No.3914. P.44-45.
31. Зацепина Г.Н. Физические свойства и структура воды. М.: Изд-во МГУ, 1998. 172 с.
32. Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия. М.: Изд-во МГУ, 1987. 275 с.
33. Stillinger F.H. Water revisited. // Science, 1980, v. 209, No 4455. P. 451–457.
34. Angell, C.A. Amorphous water. // Annu. Rev. Phys. Chem., 2004, 55. P. 559–583.
35. Невзоров А.Н. О внутреннем механизме кристаллизации метастабильной жидкой воды и об его эффектах, влияющих на внутриоблачные процессы. // Изв. РАН, Физ. Атм. и Океана, 2006, 42, № 6. С. 830–838.
36. Jellinek H.H.G. Liquid-like (transition) layer on ice. // J. Colloid and Interface Sci., 1967, 25, No.2. P. 192–197
37. Fletcher N.H. The chemical physics of ice. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1970. 271 p.
38. Rosinski J., Morgan G. Cloud condensation nuclei as a source of ice-formation nuclei in clouds. // J. Aerosol Sci., 1991, v.22, No.2. P. 123–133.

Экспериментально определенные характеристики метастабильных форм воды..

Звездочкой * помечены данные, полученные автором.

Характеристика	Вода-1	Аморфная вода
Температурные пределы метастабильного состояния	234 К – 273 К	135 К – 273* К
Вероятность кристаллизации	Растет с понижением температуры	Растет с повышением температуры
Температура затвердевания / размягчения	–	135 К
Температура предела текучести	–	150...160 К
Температура гомогенной кристаллизации	234 К	–
Плотность, г·см ⁻³ (при температуре)	0,92* (234 К) – 1,0 (273 К)	2,3 (~100 К) 2,1* (243 К)
Показатель преломления в желтом свете	1,33 (293 К)	(1,81...1,82)* (243 К)
Энергия испарения, КДж·Кг ⁻¹	2570 (243 К)	~550* (243К)
Скрытая энергия кристаллизации, КДж·Кг ⁻¹	0* (234 К) 260 – 320 (>243 К)	~2290* (243 К) (разность энергий испарения льда и А-воды)
Выход пара при кристаллизации, проценты от исходной массы	0% (234 К) 5,2% (238 К) 8,3% (272 К)	55÷60%
Теплоемкость, КДж·Кг ⁻¹ К ⁻¹	4,22 (273 К) 4,77 (234 К)	Не определена
Парциальное давление насыщенного пара	Справочное для воды [17]	Справочное для льда* [17]