КРИОСФЕРА ЗЕМЛИ
НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

Криосфера Земли, 2022, т. XXVI, № 5, с. 3–13 **https://www.sibran.ru**

ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В МЕРЗЛЫХ ПОРОДАХ И ВО ЛЬДУ

УДК 551.345 DOI: 10.15372/KZ20220501

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И НОВАЯ МОДЕЛЬ ПОТЕНЦИАЛА ЗАМЕРЗАНИЯ ВОДЫ ВОРКМАНА–РЕЙНОЛЬДСА

А.В. Шавлов[1], А.А. Яковенко[2], Е.С. Яковенко[2]

[1]*Институт криосферы Земли ТюмНЦ СО РАН, 625026, Тюмень, ул. Малыгина, 86, Россия; shavlov@ikz.ru, kuraryaba13@yandex.ru*
[2]*Тюменский индустриальный университет, 625000, Тюмень, ул. Володарского, 38, Россия; kuraryaba13@yandex.ru*

Получены новые экспериментальные данные о потенциале замерзания воды Воркмана–Рейнольдса и токе от внешнего источника через фронт плавления льда. Предложена новая модель явления, учитывающая захват протонов и гидроксид-ионов ловушками заряда, в качестве которых выступают междоузлия решетки льда. Модель дает полуколичественное объяснение наблюдаемых особенностей явления.

Ключевые слова: *потенциал замерзания Воркмана–Рейнольдса, скорость кристаллизации, плавление, протон, междоузлие, электрический пробой.*

EXPERIMENTAL STUDIES AND A NEW MODEL OF THE WORKMAN–REYNOLDS FREEZING POTENTIAL OF WATER

A.V. Shavlov[1], A.A. Yakovenko[2], E.S. Yakovenko[2]

[1] *Earth Cryosphere Institute, Tyumen Science Centre SB RAS, Malygina str. 86, Tyumen, 625026, Russia; shavlov@ikz.ru*
[2]*Tyumen Industrial University, Volodarskogo str. 38, Tyumen, 625000, Russia*

New experimental data have been obtained on the Workman–Reynolds freezing potential of water and the electric current from an external source through the ice melting front. A new model of the phenomenon is proposed, which takes into account the capture of protons and hydroxide ions by interstices of the ice lattice acting as charge traps. The model provides a semi-quantitative explanation of the observed features of the phenomenon.

Key words: *Workman–Reynolds freezing potential, crystallization rate, melting, proton, interstice, electrical breakdown.*

ВВЕДЕНИЕ

Электрический потенциал замерзания Воркмана–Рейнольдса возникает между льдом и жидкой фазой при замораживании чистой воды и разбавленных водных растворов [*Workman, Reynolds, 1950*]. Этот феномен открыт более полувека назад и вызывает неослабевающий интерес у представителей фундаментальной и ряда прикладных наук. С точки зрения фундаментальной науки важно выяснить механизм возникновения потенциала замерзания на молекулярном уровне. От успехов решения этого вопроса зависит развитие прикладных наук, которые ищут связь данного явления, например, с происхождением грозового электричества [*Workman, Reynolds, 1950; Pruppacher et al., 1968; Orville, 2001*] или с ускорением химических реакций при замораживании растворов [*Сергеев, Батюк, 1978; Московиц, Озин, 1979; Казаков, Лотник, 1987*]. В геокриологии рассматривают возможную связь потенциалов Воркмана–Рейнольдса с наблюдаемым ускорением коррозии металлических сооружений и конструкций, контактирующих со льдом и мерзлым грунтом [*Шавлов и др., 2006; Великоцкий, 2010; Hanley, 1985*]. С потенциалами Воркмана–Рейнольдса также связывают возможность ускорения миграции влаги и увеличения интенсивности морозного пучения грунтов [*Коркина, 1965; Яркин, 1982*]. Последнее согласуется с экспериментально установленным фактом усиления морозного пучения во внешнем электрическом поле [*Новикова, 1985*]. Таким образом, интерес исследователей к изучению механизма возникновения потенциала замерзания обоснован важностью решения прикладных задач.

Перечислим основные физические характеристики потенциала замерзания Воркмана–Рейнольдса. Потенциал замерзания достигает наибольших значений ~10^2 В при замораживании чистой воды и разбавленных растворов с концентрацией <10^{-4} моль/л и со значением водородного показателя растворов, близким к показателю чистой воды pH = 6.8 [*Качурин и др., 1967*]. При замораживании чистой воды лед заряжается положительно по отношению к воде. В зависимости от времени после начала кристаллизации потенциал возрастает от нуля до максимального значения в течение ~10^2 с и далее медленно уменьшается [*Wilson, Haymet, 2008a,b, 2010; Haymet, Wilson, 2017*]. В зависимости от скорости кристаллизации потенциал проходит через максимум при скорости ~10^{-5} м/с [*Качурин и др., 1967; Мельникова, 1969*]. Толщина заряженного слоя льда, примыкающего к фронту кристаллизации, составляет ~10^{-3} м [*Мельникова, 1969; Розенталь, Четин, 1974; Cobb, 1964; LeFebre, 1967*]. Именно в этом заряженном слое сосредоточено почти все изменение электрического потенциала между льдом и раствором. Толщина заряженного слоя перед фронтом кристаллизации в растворе не превышает нескольких молекулярных слоев [*Мельникова, 1969*]. Вклад данного слоя в величину потенциала замерзания незначителен. При противоположном направлении фазового превращения (плавлении льда) межфазные потенциалы не наблюдаются [*Розенталь, Четин, 1974*].

Для физического объяснения происхождения потенциала замерзания были предложены различные модели. Популярна ионная модель [*Чернов, Мельникова, 1971а,б*], основанная на неодинаковом захвате катионов и анионов исходного раствора растущим льдом. В этой модели основное падение потенциала достигалось в ледяной фазе и составляло около 1 В. В растворе падение потенциала было на порядок меньше. Потенциал кристаллизации слабо зависел от концентрации примеси, коэффициентов распределения анионов и катионов и не зависел от скорости кристаллизации. Поскольку потенциал замерзания достигает наибольших значений в чистой воде и разбавленных растворах, в работе [*Качурин, 1970*] была предложена модель, основанная на собственных носителях заряда воды и льда – протонах и гидроксид-ионах. Разность потенциалов (10–10^2 В) между водой и льдом создавалась благодаря беспрепятственному проникновению протонов в твердую фазу. В работе [*Розенталь, Четин, 1974*] также была предложена модель явления на собственных носителях заряда. Предполагалось, что протоны и гидроксид-ионы за счет броуновского движения приходят из жидкой фазы к фронту кристаллизации и безвозвратно захватываются льдом. Так как броуновская скорость протонов выше, чем скорость гидроксид-ионов, лед приобретает электрический заряд относительно воды.

В работе [*Шавлов, 2005*] был рассмотрен механизм разделения зарядов, включающий помимо протонов и гидроксид-ионов также собственные носители заряда – ориентационные дефекты. Напомним, что ориентационные дефекты образуются при энергетически невыгодных ориентациях молекул воды по отношению друг к другу [*Шавлов, 2005*]. Положительно заряженный ориентационный дефект D-типа соответствует такой ориентации, когда на линии, соединяющей два соседних атома кислорода, расположено два протона, а отрицательно заряженный дефект L-типа соответствует ситуации, когда на линии нет ни одного протона. Один протон на линии – это бездефектное состояние. Согласно модели [*Эйзенберг, Кауцман, 1975*], протоны и гидроксид-ионы, а также ориентационные дефекты частично отторгались фронтом кристаллизации и накапливались в жидкой фазе. Процесс накопления зависел от коэффициентов распределения и коэффициентов диффузии носителей заряда и приводил к межфазной электризации. Модель могла объяснить знак и величину потенциалов замерзания ~10^2 В в чистой воде, но не могла корректно описать толщину заряженного слоя во льду и время достижения максимального значения потенциала после начала кристаллизации. Модель давала слишком низкие значения указанных параметров 10^{-5} м и 1 с соответственно вместо наблюдаемых в опыте 10^{-3} м и 10^2 с.

Отметим, что все вышеперечисленные модели описывались нелинейными электродиффузионными уравнениями с соответствующими граничными условиями на фронте кристаллизации, и их решения находили численными методами. В исследованиях [*Ozeki et al., 1991, 1992; Haymet, Wilson, 2017*] отмечалось, что хотя потенциал замерзания изучался многими исследователями, на сегодняшний день нет убедительных моделей для описания его возникновения. Необходимы дальнейшие экспериментальные исследования и создание новых физических моделей явления. Этой задаче посвящена настоящая работа.

НОВЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ О ПОТЕНЦИАЛЕ ВОРКМАНА–РЕЙНОЛЬДСА

Полученные авторами новые экспериментальные данные по потенциалу замерзания чистой воды и данные по электропроводности границы раздела вода–лед (в направлении, перпендикулярном плоскости границы) при плавлении льда представлены ниже. Эти данные могут быть полезны при поиске новой физической модели потенциала замерзания воды.

Потенциал замерзания авторы наблюдали при замораживании капли бидистиллированной воды с помощью установки, представленной на рис. 1. Каплю 2 диаметром около 5 мм размещали на электроде 3. Электрод находился в тепловом контакте с верхним концом металлического хладопровода 6. Нижний конец хладопровода был опущен в сосуд Дьюара с жидким азотом 7. На

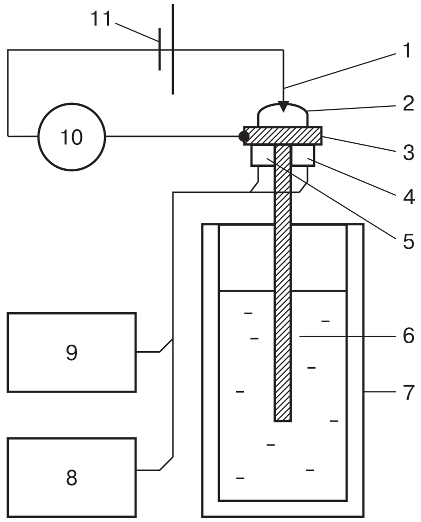

Рис. 1. Экспериментальная установка для измерения потенциала замерзания воды и тока от внешнего источника через границу раздела вода–лед.

1 – верхний электрод, 2 – капля воды, 3 – нижний электрод, 4 – датчик температуры, 5 – нагреватель, 6 – хладопровод, 7 – сосуд Дьюара с жидким азотом, 8 – блок питания нагревателя, 9 – блок регистрации температуры, 10 – электрометр, 11 – гальванический элемент.

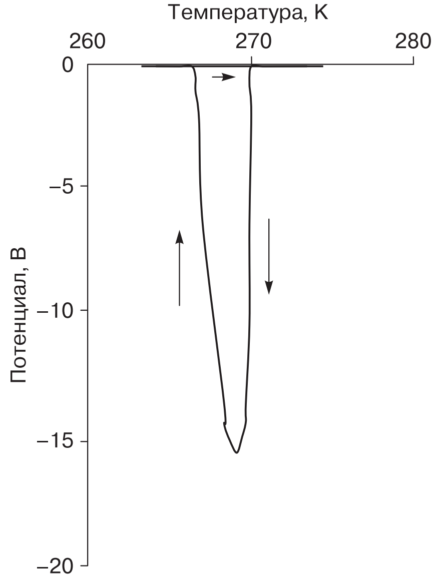

Рис. 2. Температурная зависимость потенциала замерзания при охлаждении и потенциала плавления при нагревании капли.

Стрелки показывают ход кривых при изменении температуры.

хладопроводе были закреплены термодатчик 4 и электронагреватель 5. Термодатчик совместно с блоком регистрации температуры 9 позволял определять температуру электрода с погрешностью ±1 К. Электронагреватель с блоком питания 8 обеспечивал нагревание или охлаждение электрода со скоростью ~0.5 К/с. Электрод 3, а также верхний тонкий проволочный электрод 1, касающийся капли воды, были подключены к электрометру. В режиме измерения напряжения входное сопротивление электрометра составляло 10^{12} Ом (это типичное значение входного сопротивления в опытах по потенциалам Воркмана–Рейнольдса, описанных в литературе). Оно не оказывало заметного шунтирования потенциала замерзания капли. В режиме измерения тока входное сопротивление электрометра было во много раз меньше внутреннего сопротивления капли воды, составляющего в наших опытах не менее $2 \cdot 10^5$ Ом. Возбуждение тока в цепи осуществляли гальваническим элементом 11 с напряжением 7.5 В. В опытах фронт замерзания капли (или фронт плавления) располагался примерно параллельно поверхности электрода 3.

На рис. 2 представлена типичная температурная зависимость потенциала замерзания капли при охлаждении нижнего электрода со скоростью 0.5 К/с. Капля замерзала за время 3–5 с после начала кристаллизации. Разность потенциалов между льдом и водой также наблюдалась в течение 3–5 с и составляла 10–20 В. Лед заряжался положительно. Здесь также приведена температурная зависимость потенциала плавления капли при повышении температуры со скоростью 0.5 К/с. На рис. 2 видно, что потенциал плавления близок к нулю.

На рис. 3 приведена температурная зависимость тока от внешнего источника при заморажи-

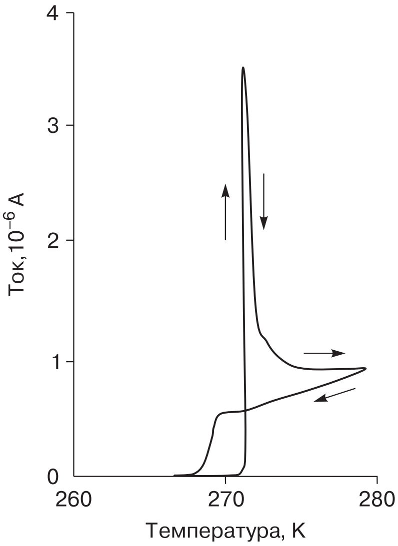

Рис. 3. Температурная зависимость тока от внешнего источника при замораживании и плавлении капли.

Скорость изменения температуры 0.5 К/с.

вании и плавлении капли. Этот ток не имеет ничего общего с током замерзания или плавления, возникающим при замкнутой внешней цепи в отсутствие внешнего источника. На рис. 3 видно, что ток от внешнего источника через каплю медленно уменьшается с понижением температуры, затем резко стремится к нулю при замерзании капли и уменьшении ее электропроводности. При нагревании замороженной капли ток скачком возрастает в момент ее плавления, затем быстро уменьшается в несколько раз, стремясь к исходному значению тока в воде. Цикл замораживание–оттаивание с мало изменяющимся результатом можно повторять неоднократно.

Отметим, что результаты опытов авторов с потенциалами замерзания мало отличаются по величине и знаку потенциалов от результатов, описанных в литературе (см. введение). Новыми являются данные по току от внешнего источника, протекающему через каплю при замораживании и плавлении капли. Эти данные указывают на то, что при замораживании подвижные носители заряда во льду – протоны, гидроксид-ионы и ориентационные дефекты – захватываются ловушками и длительно сохраняются в захваченном состоянии. При плавлении они освобождаются из ловушек и дают увеличение тока до тех пор, пока их концентрация не уменьшится до термодинамически равновесного значения за счет рекомбинации. Так как электропроводность чистой воды контролируется протонами и гидроксид-ионами, а ориентационные дефекты играют вспомогательную роль, то концентрация ловушек должна превышать равновесную концентрацию протонов и гидроксид-ионов в воде, равную примерно 10^{20} м$^{-3}$ [*Эйзенберг, Кауцман, 1975*]. Лишь в этом случае в опыте может наблюдаться всплеск тока (прохождение тока через максимум) при плавлении. Величину концентрации 10^{20} м$^{-3}$ легко получить с помощью значения водородного показателя чистой воды (pH = 6.8) по формуле N[м$^{-3}$] = $= N_{\text{A}} \cdot 10^3 \cdot N$[моль/л], N[моль/л] = $10^{-\text{pH}}$, где N_{A} – число Авогадро. В новой математической модели явления важно учесть присутствие таких ловушек заряда во льду.

НОВАЯ МОДЕЛЬ ПОТЕНЦИАЛОВ ВОРКМАНА–РЕЙНОЛЬСА

Поскольку мы имеем дело с потенциалом замерзания чистой бидистиллированной воды, не будем рассматривать ионы химических примесей в качестве участников межфазного разделения заряда при кристаллизации. Разумеется, ионы химических примесей присутствуют в воде и во льду в остаточных (неконтролируемых) количествах, но их концентрация на несколько порядков ниже концентрации собственных дефектов решетки льда (10^{-5}–10^{-4} моль/л), способных захватывать электрический заряд и участвовать в межфазных электрических процессах. Роль таких дефектов решетки необходимо проанализировать в первую очередь.

На роль ловушек заряда во льду, приготовленном из чистой воды, могут претендовать собственные малоподвижные дефекты решетки льда – междоузлия и вакансии. В работе [*Hondon et al., 1987*] приводится оценка концентрации междоузлий во льду при температуре, близкой к температуре плавления. Она составляет N_I = $= 10^{23}$ м$^{-3}$ (10^{-4} моль/л). Концентрация вакансий считается более низкой на несколько порядков. Для сравнения концентрация подвижных ориентационных дефектов во льду равна $N_{D,L} = 10^{22}$ м$^{-3}$, концентрация протонов и гидроксид-ионов $N_{\text{H,OH}} = 10^{17}$ м$^{-3}$ [*Эйзенберг, Кауцман, 1975*]. В работах [*Koning, Antonelli, 2008; Truffer, 2013*] концентрация междоузлий равна $N_I = 3 \cdot 10^{22}$ м$^{-3}$, вакансий $N_V = 3 \cdot 10^{17}$ м$^{-3}$. Таким образом, междоузлия – это самые многочисленные собственные малоподвижные дефекты решетки льда, поэтому они больше других подходят на роль ловушек заряда во льду.

Процесс накопления электрического заряда ловушками может выглядеть следующим образом. Предположим, что ловушки заряда (междоузлия в решетке) образуются вместе со льдом в процессе кристаллизации воды. Далее эти ловушки захватывают протоны и образуют положительно заряженные комплексы. Возможность образования таких комплексов была показана в [*Koning, Antonelli, 2008*]. Оценим время заполнения ловушек протонами. По физическому смыслу [*Рывкин, 1963*] время равно $\tau_{\text{H}} = (v_{\text{H}}\sigma_{\text{H}}N_{\text{H}})^{-1} = 0.3$ с, где $v_{\text{H}} = 10^3$ м/с – тепловая скорость протона; σ_{H} = $= 3 \cdot 10^{-20}$ м^2 – сечение захвата, сравнимое с сечением молекулы воды. Далее положительно заряженные ловушки могут захватывать отрицательно заряженные гидроксид-ионы. Время заполнения ими ловушек равно $\tau_{\text{OH}} = (v_{\text{OH}}\sigma_{\text{OH}}N_{\text{OH}})^{-1} = 30$ с, где $v_{\text{OH}} = 10$ м/с – тепловая скорость гидроксид-иона (она в 10^2 раз меньше скорости протона, так как во столько же раз различаются коэффициенты диффузии данных частиц [*Эйзенберг, Кауцман, 1975*]); $\sigma_{\text{OH}} = 3 \cdot 10^{-20}$ м^2 – сечение захвата гидроксид-иона. Считаем, что протон и гидроксид-ион, захваченные ловушкой, не могут рекомбинировать друг с другом. На ловушки могут захватываться также заряженные ориентационные D- и L-дефекты, которые также не рекомбинируют между собой. Время заполнения ловушек D- и L-дефектами сравнительно мало и составляет $\tau_{D,L} = 10^{-2}$ с. Вполне вероятно, что к моменту заполнения ловушек протонами и гидроксид-ионами на них уже содержатся D- и L-дефекты. Полагаем, что ловушки, захватившие протон и гидроксид-ион, а также пару ориентационных дефектов, становятся неактивными по отношению к последующим захватам частиц. На основании изложенного получаем, что в течение времени τ_{OH} после начала кристаллизации лед растет положительно заряженным. Толщина заряженного слоя составляет $l_{OH} = v\tau_{OH}$, где v – линейная скорость кристаллизации. Слои льда, отстоящие от фронта на расстояние, превышающее l_{OH}, являются электронейтральными. Для обеспечения общей электронейтральности кристаллизующейся среды слой воды перед фронтом кристаллизации должен нести отрицательный заряд. Он содержит значительное количество гидроксид-ионов.

Сформулируем модель явления математически. Объемный заряд льда при кристаллизации формируется в основном захваченными на ловушки протонами и гидроксид-ионами, а вклад ориентационных дефектов несущетвен из-за малых значений $\tau_{D,L}$ и малой толщины заряженного ими слоя. Поэтому в модели будем учитывать протоны, гидроксид-ионы и ловушки, а ориентационные дефекты рассматривать не будем. Энергетическую модель протонов и гидроксид-ионов в воде и во льду можно пояснить с помощью рис. 4. Во льду энергия свободных протонов и гидроксид-ионов обозначена цифрами 1 и 4 соответственно. Они образуются парами вследствие тепловой ионизации молекул воды. Энергия образования пары равна 0.98 эВ. Протоны и гидроксид-ионы могут захватываться ловушками на уровни энергии 2 и 3 соответственно. Процессы захвата обозначены стрелками. Обратные термоактивированные переходы из захваченного в свободное состояние маловероятны. Их учитывать не будем. В воде энергии свободных протонов и гидроксид-ионов обозначены цифрами 5 и 6 соответственно. Энергия образования пары составляет ~0.5 эВ. Для переноса протонов и гидроксид-ионов из воды в лед необходимо преодолевать энергетический барьер. Поэтому и те, и другие носители заряда в значительной мере отторгаются льдом при кристаллизации и накапливаются в воде.

Во льду основной вклад в уравнение электронейтральности дают многочисленные ловушки, заряженные захваченными протонами и гидроксид-ионами. Вклад свободных протонов и гидроксид-ионов мал ввиду их низкой концентрации. Кроме того, объемный заряд свободных протонов и гидроксид-ионов может быть сосредоточен у фронта кристаллизации в узком слое толщиной, равной длине диффузии носителей $(D_H\tau_R)^{0.5} = 10^{-5}$ м, где $D_H = 2\cdot10^{-7}$ м^2/с – коэффициент диффузии; $\tau_R = 7\cdot10^{-4}$ с – время рекомбинации протонов во льду [*Эйзенберг, Кауцман, 1975*]. Толщина слоя с заряженными ловушками предположительно в 10^2 раз больше. Поэтому вкладом протонов и гидроксид-ионов в объемный заряд льда можно пренебречь. Будем считать, что их концентрация

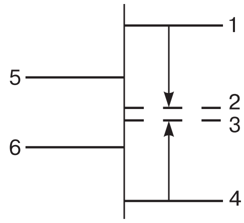

Рис. 4. Энергетическая модель протонов и гидроксид-ионов.

Во льду: 1, 4 – энергии свободных протона и гидроксид-иона соответственно; 2, 3 – энергии протона и гидроксид-иона, захваченных ловушкой. В воде: 5, 6 – энергии свободных протона и гидроксид-иона соответственно.

равна равновесной концентрации $N_H = N_{OH} = 10^{17}$ м$^{-3}$.

Получим уравнения и найдем аналитические решения для концентраций захваченных ловушками протонов p и гидроксид-ионов n на уровнях энергии 2 и 3 соответственно. Для этого воспользуемся уравнением непрерывности среды. Например, для p запишем

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\mathrm{div}\left(j_p\right) + \gamma_H N_H \left(S - p\right) = -\mathrm{div}\left(j_p\right) + \frac{S-p}{\tau_H}, \quad (1)$$

где $j_p = v_p$ – поток ловушек с захваченными протонами (диффузия и электрический ток отсутствуют); $\gamma_H = v_H\sigma_H$ – коэффициент захвата протонов ловушками; S – концентрация ловушек; v – линейная скорость кристаллизации. Второе слагаемое в правой части (1) описывает прибыль протонов на уровне 2 за счет захвата с уровня 1. Эта прибыль пропорциональна концентрации свободных протонов N_H на уровне 1 и концентрации пустых ловушек $(S–p)$ на уровне 2. Из (1) получим в стационарном случае

$$\begin{gathered} \frac{\partial p}{\partial t} = -v\frac{\partial p}{\partial x} + \gamma_H N_H \left(S - p\right) = 0, \\ \frac{dp}{dx} = -\frac{\gamma_H N_H}{v}\left(p - S\right). \end{gathered} \quad (2)$$

Решение уравнения (2) при граничном условии $p\big|_{x=0} = 0$ следующее:

$$p = S\left(1 - \exp\left(-\frac{x}{l_H}\right)\right),$$

где $l_H = \dfrac{v}{\gamma_H N_H}$.

Аналогичное решение получим для концентрации n захваченных ловушками гидроксид-ионов:

$$n = S\left(1 - \exp\left(-\frac{x}{l_{OH}}\right)\right),$$

где $l_{OH} = \dfrac{v}{\gamma_{OH} N_{OH}}$.

Воспользуемся уравнением Пуассона $\frac{dE}{dx}=\frac{e}{\varepsilon_I\varepsilon_0}(p-n)$ и определим поле E и потенциал U во льду при граничных условиях $E\big|_{x=\infty}=0$, $U\big|_{x=0}=0$, где ε_I – диэлектрическая проницаемость льда; ε_0 – электрическая постоянная; e – элементарный заряд. Имеем

$$E=\frac{eS}{\varepsilon_I\varepsilon_0}\left(l_{\mathrm{OH}}\exp\left(-\frac{x}{l_{\mathrm{OH}}}\right)-l_{\mathrm{H}}\exp\left(-\frac{x}{l_{\mathrm{H}}}\right)\right); \quad (3)$$

$$U=\frac{eS}{\varepsilon_I\varepsilon_0}\left(l_{\mathrm{OH}}^2\left(1-\exp\left(-\frac{x}{l_{\mathrm{OH}}}\right)\right)-l_{\mathrm{H}}^2\left(1-\exp\left(-\frac{x}{l_{\mathrm{H}}}\right)\right)\right). \quad (4)$$

Далее, в воде для обеспечения общей электронейтральности системы сосредоточено большое количество неравновесных гидроксид-ионов, компенсирующих заряд льда. Они сконцентрированы в слое, равном по толщине длине диффузии. Длина диффузии в воде равна $(D_{\mathrm{OH}}\tau_R)^{0.5}=10^{-6}$ м, где $D_{\mathrm{OH}}=7\cdot10^{-9}$ м^2/с – коэффициент диффузии; $\tau_R=7\cdot10^{-5}$ с – время рекомбинации гидроксид-ионов [*Эйзенберг, Кауцман, 1975*].

Напряженность поля в воде у фронта кристаллизации равна $E_W\big|_{x=-0}=E\big|_{x=0}\frac{\varepsilon_I}{\varepsilon_W}$, где ε_W – диэлектрическая проницаемость воды. Падение потенциала составляет $U_W=E_W\big|_{x=-0}\left(D_{\mathrm{OH}}\tau_R\right)^{0.5}$. Так, падение потенциала не превысит нескольких долей вольта при максимальном значении напряженности электрического поля в воде, равном пробойному значению $E_W=5\cdot10^7$ В/м [*Коробейников, 2000*]. Таким образом, следует ожидать, что основной вклад в потенциал замерзания даст объемный заряд льда, а вклад объемного заряда воды будет незначительным.

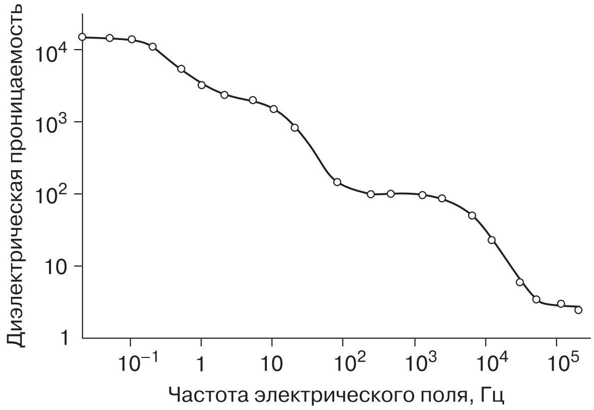

Рис. 5. Зависимость диэлектрической проницаемости льда при температуре –3 °C от частоты электрического поля [*Noll, 1978*].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для расчетов потенциала замерзания были использованы следующие значения параметров носителей заряда во льду: концентрации протонов и гидроксид-ионов $N_{\mathrm{H}}=N_{\mathrm{OH}}=10^{17}$ м$^{-3}$, концентрация ловушек $S=10^{22}$ м$^{-3}$, коэффициенты захвата $\gamma_{\mathrm{H}}=3\cdot10^{-17}$ м^3/с, $\gamma_{\mathrm{OH}}=3\cdot10^{-19}$ м^3/с, диэлектрическая проницаемость $\varepsilon_I=10^4$. О значении диэлектрической проницаемости льда следует сказать отдельно. Диэлектрическая проницаемость льда, как известно [*Noll, 1978*], зависит от частоты электрического поля (рис. 5). Традиционно значение диэлектрической проницаемости $\varepsilon_I=10^2$ справедливо для килогерцового частотного диапазона. Рассматриваемое нами явление генерации потенциалов замерзания лежит в другом частотном диапазоне 10^{-1}–10^{-2} Гц (время достижения потенциалом замерзания максимального значения составляет десятки–сотни секунд). В этом диапазоне диэлектрическая проницаемость льда в 100 раз выше, т. е. $\varepsilon_I=10^4$. Близкое к этому значение $\varepsilon_I=5\cdot10^4$ было получено при исследовании потенциала замораживания в работе [*Качурин, Григоров, 1977*]. Отметим, что обсуждавшееся выше время заполнения ловушек гидроксид-ионами составляло несколько десятков секунд. Вполне возможно, что именно поляризация ловушек (междоузлий решетки) со связанными на них протонами, гидроксид-ионами и ориентационными дефектами несет ответственность за высокие значения диэлектрической проницаемости льда на низких частотах.

На рис. 6 приведены зависимости концентрации захваченных ловушками протонов p, гидроксид-ионов n и плотности объемного заряда $(p-n)$ во льду (в единицах элементарного заряда) от расстояния x до фронта кристаллизации при скорости кристаллизации $v=10^{-5}$ м/с. При малом рас-

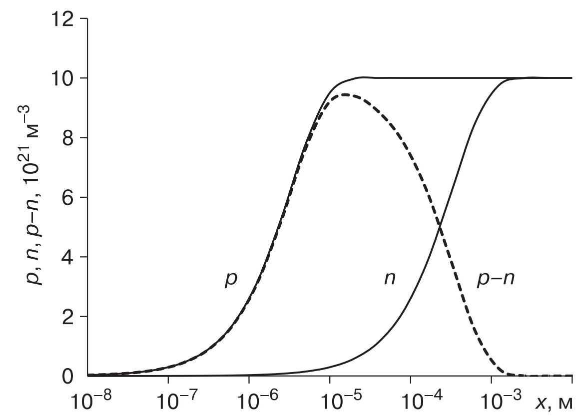

Рис. 6. Концентрация захваченных ловушками протонов p, гидроксид-ионов n и плотность объемного заряда $(p-n)$ во льду в зависимости от расстояния x до фронта кристаллизации.

стоянии от фронта $x < 10^{-6}$ м ловушки свободны от носителей заряда и электронейтральны, при 10^{-6} м $< x < 10^{-3}$ м ловушки заполнены протонами, т. е. положительно заряжены, при $x > 10^{-3}$ м они заполнены протонами и гидроксид-ионами и снова являются электронейтральными.

На рис. 7 показано поведение напряженности электрического поля E и потенциала замерзания U при увеличении расстояния x от фронта кристаллизации при скорости кристаллизации $v = 10^{-5}$ м/с. Напряженность поля уменьшается от $6 \cdot 10^6$ В/м до нуля на расстоянии 10^{-3} м от фронта. Потенциал замерзания увеличивается на этом расстоянии от нуля до $2 \cdot 10^3$ В и далее остается неизменным при увеличении x.

Из рис. 6, 7 следует, что объемный электрический заряд во льду сосредоточен вблизи фазового фронта в слое льда толщиной 10^{-3} м (при $v = 10^{-5}$ м/с), в этом же слое потенциал замерзания увеличивается до максимального значения. График потенциала на рис. 6 можно было бы изобразить не в зависимости от расстояния x до фронта, а в зависимости от времени $t = x/v$ от начала кристаллизации. Тогда бы мы увидели, что потенциал замерзания достигает максимального значения через 10^2 с после начала кристаллизации. Следовательно, толщина заряженного слоя льда 10^{-3} м, время достижения потенциалом максимального значения 10^2 с и большая величина потенциала 10^3 В удовлетворительно согласуются с экспериментами, описанными во введении.

Стоит обратить внимание на то, что напряженность поля во льду у фронта кристаллизации составляет $6 \cdot 10^6$ В/м. Из этого значения легко рассчитать напряженность поля в воде у фазового фронта. Она будет в $\varepsilon_I/\varepsilon_W = 10^2$ раз выше, чем во льду, и составит $6 \cdot 10^8$ В/м. Это значение на порядок превышает пробивное значение напряженности поля в воде, равное $5 \cdot 10^7$ В/м. Таким образом, в воде у фронта кристаллизации может иметь место электрический пробой. Этот вывод может объяснить, почему в опытах [*Качурин и др., 1982; Shibkov et al., 2002*] фронт кристаллизации являлся источником импульсного электромагнитного излучения, а также акустического излучения. Электромагнитное излучение мегагерцового диапазона наблюдалось в виде пакетов колебаний (как при импульсных разрядах) с частотой пакетов, быстро возрастающей с увеличением потенциала замерзания (до 10 пакетов в секунду при потенциале замерзания 10^2 В). Отметим, что авторы цитируемых работ тоже связывали электромагнитное и акустическое излучение с электрическими разрядами, но не в воде, а во льду между бортами трещин из-за растрескивания льда. Слабым местом в этой гипотезе представляется именно растрескивание льда, так как для этого процесса необходимы на порядки более высокие скорости

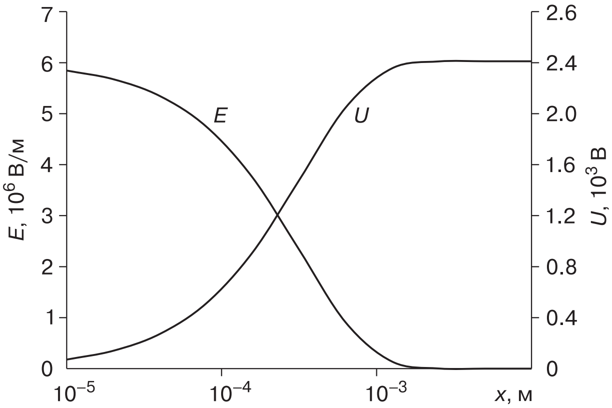

Рис. 7. Зависимость электрического поля E и потенциала замерзания U от расстояния x до фронта кристаллизации.

замораживания [*Трохан и др., 1984*], чем в опытах по изучению потенциалов Воркмана–Рейнольдса.

По электрическому пробою в воде в настоящее время развиты следующие представления (см., например, [*Коробейников, 2000*]). При действии пробойного электрического поля на пузырьки воздуха, заранее существующие в жидкости, в них возникают ионизационные процессы (частичные разряды по закону Пашена). После разряда поле в пузырьке уменьшается вследствие экранирования внешнего поля осевшими на стенки пузырька зарядами. Это вызывает ослабление или прекращение ионизационных процессов в пузырьке. Действие поля на осевший заряд приводит к движению стенки пузырька и вытягиванию пузырька вдоль поля. В результате этого напряжение на пузырьке возрастает, что ведет к повторному частичному разряду и движению новой волны зарядов. Эта модель электрического пробоя в жидкости позволяет полуколичественно объяснить практически все экспериментальные зависимости пробойной напряженности: от давления, температуры, вязкости, от длительности воздействующего электрического импульса.

Флуктуации размеров пузырьков газа в жидкости при электрическом пробое, по-видимому, являются причиной акустической эмиссии, сопровождающей возникновение потенциалов замерзания. Флуктуации плотности в тонком слое воды у фронта кристаллизации были подтверждены экспериментально в работах [*Bilgram et al., 1978; Bilgram, 1982*]. Согласно этим исследованиям, интенсивность рассеянного фронтом кристаллизации света резко увеличивается относительно фонового значения при превышении скорости кристаллизации 10^{-6} м/с. Далее резкий скачок сменяется более плавным ростом при увеличении скорости (рис. 8). При понижении скорости кристаллизации от максимального значения в опыте до нуля

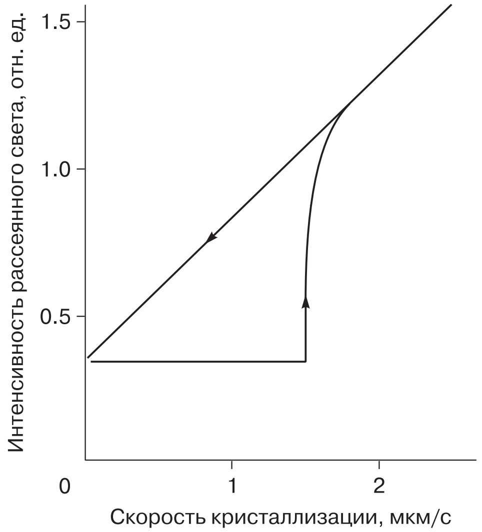

Рис. 8. Зависимость интенсивности рассеянного света фронтом кристаллизации от скорости кристаллизации [*Bilgram et al., 1978*].

интенсивность рассеяния монотонно уменьшается до фонового значения. По-видимому, при скорости кристаллизации 10^{-6} м/с напряженность электрического поля в воде достигает порогового значения и впервые возникает электрический пробой. Проверим, какое значение поля дает формула (3) при скорости кристаллизации 10^{-6} м/с. Из (3) получаем, что напряженность поля во льду равна $6 \cdot 10^5$ В/м. Тогда в воде напряженность поля будет в 10^2 раз выше, т. е. составит $6 \cdot 10^7$ В/м – пробойное значение напряженности для воды. Формула (3) дала неплохую оценку. Возникает следующий вопрос: почему при понижении скорости кристаллизации интенсивность светорассеяния не уменьшается скачком до фонового значения, а снижается монотонно? Видимо, это происходит потому, что электрическая прочность воды снижается по мере роста времени воздействия на воду электрическими разрядами (см., например, [*Коробейников, 2000*]).

Рассмотрим еще один вопрос, сформулированный в работе [*Haymet, Wilson, 2017*]. Почему с течением времени после начала кристаллизации потенциал замерзания, достигнув максимального значения, не остается неизменным, а начинает медленно уменьшаться, в то время как скорость кристаллизации остается примерно постоянной? Время уменьшения потенциала в 2 раза составляет 15–20 мин. Снижение потенциала кристаллизации с течением времени можно также объяснить (в рамках предложенной авторами модели), используя идею существования электрического пробоя воды перед фронтом кристаллизации. В процессе пробоя воды образуются соответствующие явлению продукты диссоциации, например, ионизованные молекулы воды и электроны, переходящие в гидратированное состояние. Они накапливаются перед фронтом с течением времени. Часть из них может захватываться растущим льдом, другая часть отторгается фронтом. Электроны имеют меньший размер и легче внедряются в твердую фазу. Во льду электроны могут образовывать комплексы со свободными протонами, понижая их равновесную концентрацию. Вследствие ионного равновесия ($N_H N_{OH}$ = const) возрастет концентрация свободных гидроксид-ионов (смещение химического равновесия в щелочную сторону), и в результате уменьшится потенциал замерзания. Это можно показать с помощью формулы (4). Согласно (4), вдали от фронта потенциал равен

$$U = \frac{eS}{\varepsilon_I \varepsilon_0} \frac{v^2}{\gamma_{OH}^2 N_{OH}^2}.$$

Для того чтобы потенциал замерзания уменьшился в 2 раза, концентрация свободных гидроксид-ионов N_{OH} должна увеличиться в 1.4 раза.

Зависимость потенциала замерзания от скорости кристаллизации с максимумом при скорости 10^{-5} м/с также можно объяснить накоплением продуктов электрического пробоя воды и смещением химического равновесия во льду в щелочную сторону, что сильнее проявляется при скоростях более 10^{-5} м/с. Для формирования максимума необходимо, чтобы при $v > 10^{-5}$ м/с концентрация гидроксид-ионов N_{OH} росла немного быстрее, чем скорость кристаллизации v.

Отметим, что в предложенной модели авторы не учитывали присутствие ионов химических примесей. Это допустимо, если их концентрация много меньше концентрации собственных дефектов – междоузлий с концентрацией 10^{-5}–10^{-4} моль/л. При высокой концентрации ионов химических примесей их вкладом в межфазные электрические процессы пренебрегать уже нельзя, и модель должна быть усложнена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе получены новые экспериментальные данные по потенциалам замерзания Воркмана–Рейнольдса и электрическому току через межфазную границу вода–лед в дистиллированной воде.

Предложена новая модель потенциала замерзания, основанная на накоплении заряда ловушками во льду, в качестве которых могут выступать собственные дефекты решетки льда – междоузлия. Предложенная модель способна отчасти количественно, а отчасти качественно объяснить большинство особенностей явления. Она также способна объяснить полученные авторами новые экспериментальные данные по увеличению электрического тока при плавлении льда. Рост тока объясняется тем, что при плавлении льда междоузлия перестают быть ловушками электрического заряда и превращаются в обыкновенные молекулы воды. При этом освобождаются ассоциированные с ними протоны, гидроксид-ионы и ориентационные дефекты. Все они в течение времени их релаксации дают вклад в увеличение электропроводности воды до значений, превышающих равновесное значение.

Рассмотренная авторами модель явления Воркмана–Рейнольдса может инициировать дальнейшие экспериментальные исследования электрических процессов при замерзании воды, а также послужить дальнейшему развитию прикладных исследований, например, пониманию механизмов ускорения химических реакций на фронте кристаллизации растворов. Это важно с точки зрения совершенствования технологий неразрушающего хранения в замороженном состоянии продуктов питания, биологических объектов и лекарственных препаратов. Модель также может быть полезна для понимания механизма и совершенствования технологии снижения темпов коррозии металлических сооружений, находящихся в контакте со льдом.

Литература

Великоцкий М.А. Коррозионная активность грунтов в различных природных зонах // Вестн. МГУ. Сер. 5. География, 2010, № 1, с. 21–27.

Казаков В.П. Низкотемпературная хемилюминесценция // В.П. Казаков, С.В. Лотник. М., Наука, 1987, 176 с.

Качурин Л.Г. Электрокинетические явления, возникающие при кристаллизации жидкостей // Электрохимия, 1970, т. 6, № 9, с. 1294–1299.

Качурин Л.Г., Бекряев В.И., Псаломщиков В.Ф. Экспериментальное исследование электрокинетического явления, возникающего при кристаллизации водных растворов // Докл. АН СССР, 1967, т. 174, № 5, с. 1122–1130.

Качурин Л.Г., Григоров Н.О. Электрокристаллизационные потенциалы и диэлектрическая проницаемость водных растворов // Журн. физ. химии, 1977, т. 51, № 11, с. 2864–2868.

Качурин Л.Г., Колев С., Псаломщиков В.Ф. Импульсное радиоизлучение, возникающее при кристаллизации воды и некоторых диэлектриков // Докл. АН СССР, 1982, т. 267, с. 347–350.

Коркина Р.И. Электрические потенциалы в замерзающих растворах и их влияние на миграцию // Процессы тепло- и массообмена в мерзлых горных породах. М., АН СССР, 1965, с. 35–39.

Коробейников С.М. Диэлектрические материалы. Новосибирск, Изд-во Новосиб. ун-та, 2000, 66 с.

Мельникова А.М. Разделение зарядов при кристаллизации // Кристаллография, 1969, т. 14, № 3, с. 548–563.

Московиц М. Криохимия / М. Московиц, Г. Озин. М., Мир, 1979, 594 с.

Новикова Э.В. К методике изучения влияния электрического поля на криогенную миграцию в тонкодисперсных грунтах // Методы изучения сезоннопромерзающих и мерзлых грунтов. М., Стройиздат, 1985, с. 9–13.

Розенталь О.М. Многослойное структурное упорядочение в гетерогенных процессах льдообразования / О.М. Розенталь, Ф.Е. Четин. Свердловск, Гос. пед. ин-т, 1974, 134 с.

Рывкин С.М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. М., Физматлит, 1963, 494 с.

Сергеев Г.Б. Криохимия / Г.Б. Сергеев, В.А. Батюк. М., Химия, 1978, 296 с.

Трохан А.М., Лапшин А.И., Гудзенко О.И. Криолюминесценция жидкостей // Докл. АН СССР, 1984, т. 275 (1), с. 83–86.

Чернов А.А., Мельникова А.М. Теория электрических явлений, сопровождающих кристаллизацию. I. Электрическое поле в кристаллизующемся водном растворе электролита // Кристаллография, 1971а, т. 16, с. 477–487.

Чернов А.А., Мельникова А.М. Теория электрических явлений, сопровождающих кристаллизацию. II. Разность потенциалов между фазами при кристаллизации льда и нафталина // Кристаллография, 1971б, т. 16, с. 488–491.

Шавлов А.В. Электрический потенциал кристаллизации воды и растворов. Роль протонов и ориентационных дефектов // Журн. физ. химии, 2005, т. 79, № 8, с. 1626–1630.

Шавлов А.В., Писарев А.Д., Рябцева А.А. Динамика электропроводности пленок металлов во льду при его структурном превращении. Рекомбинационно-фононный механизм ускорения коррозии // Криосфера Земли, 2006, т. X, № 3, с. 42–48.

Эйзенберг Д. Структура и свойства воды / Д. Эйзенберг, В. Кауцман. Л., Гидрометеоиздат, 1975, 280 с.

Яркин И.Г. Поляризация грунтов при промерзании и ее взаимосвязь с миграцией воды и морозным пучением // Тр. НИИ оснований и подземных сооружений. Вып. 75. Основания, фундаменты и подземные сооружения. М., Стройиздат, 1982, с. 53–59.

Bilgram J.H. Die Dynamik des Gefrierens // Naturwissenschaften, 1982, Bd. 69, S. 472–478.

Bilgram J.H., Guttinger H., Kanzig W. Fluctuations of the ice-water interface during solidification // Phys. Rev. Lett., 1978, vol. 40 (21), p. 1394–1397.

Cobb A.W. Interfacial electrical effects observed during the freezing of water. Unpublished report. Socorro, New Mexico, New Mexico Instit. Mining and Technol., 1964.

Hanley T.O.D. Electrical freezing potentials and corrosion rates in clay sludge // Can Geotech. J., 1985, vol. 22, p. 599–604.

Haymet A.D.J., Wilson P.W. The Workman–Reynolds “Freezing Potential”: A new look at the inherent physical process // J. Molecular Liquids, 2017, vol. 228, p. 243–246.

Hondon T., Azuma K., Higashi A. Self-interstitials in ice // J. de Physique, 1987, vol. 48 (3), p. 183–187.

Koning M., Antonelli A. Modeling equilibrium concentrations of Bjerrum and molecular point defects and their complexes in ice Ih // J. Chem. Phys., 2008, vol. 128, p. 164502.

LeFebre V. The freezing potential effect // J. Colloid Interface Sci., 1967, vol. 25 (2), p. 263.

Noll G. The influence of the rate of deformation on the electrical properties of ice monocrystals // J. Glaciology, 1978, vol. 21 (85), p. 277–289.

Orville R. Glossary of meteorology. – http://www.met.tamu.edu/personnel/faculty/orville/Glossary.htm (13 Mar. 2001) (last visited: 10.08.2022).

Ozeki S., Sashida N., Kakei K. et al. Fine-structure of freezing potential of aqueous lithium-chloride solutions and its oscillation due to trace ethanol // Langmuir, 1991, vol. 7, p. 821–823.

Ozeki S., Sashida N., Samata T., Kaneko K. Oscillation of the freezing potential of aqueous lithium-chloride solutions containing ethanol // J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1992, vol. 88, p. 2511–2516.

Pruppacher H.R., Steinberger E.H., Wang T.L. On the electrical effects that accompany the spontaneous growth of ice in supercooled aqueous solutions // J. Geophys. Res., 1968, vol. 73, p. 571–584.

Shibkov A.A., Golovin Yu.I., Zheltov M.A. et al. In situ monitoring of growth of ice from supercooled water by a new electromagnetic method // J. Crystal Growth, 2002, vol. 236, p. 434–440.

Truffer M. Ice Physics. Fairbanks, USA, Univ. of Alaska, 2013, 120 p.

Wilson P.W., Haymet A.D.J. Comment on “Workman–Reynolds freezing potential measurements between ice and dilute salt solutions for single ice crystal faces” // J. Phys. Chem. B, 2008a, vol. 112 (37), p. 15260–15261.

Wilson P.W., Haymet A.D.J. New measurements of the Workman–Reynolds freezing potential between ice and dilute salt solutions for single ice crystal faces // J. Phys. Chem. B, 2008b, vol. 112 (37), p. 11750–11755.

Wilson P.W., Haymet A.D.J. The effect of ice growth rate on the measured Workman–Reynolds freezing potential between ice and dilute NaCl solutions // J. Phys. Chem. B, 2010, vol. 114 (39), p. 12585–12588.

Workman E.J., Reynolds S.E. Electrical phenomena occurring during freezing of dilute aqueous solutions, and their possible relationship to thunderstorm activity // Phys. Rev., 1950, vol. 78, p. 254–259.

References

Velikotskiy M.A. Corrosion activity of soils in various natural zones. Vestnik Moskovskogo Universiteta [Vestn. Moscow State University. Ser. 5. Geography], 2010, No. 1, p. 21–27 (in Russian).

Kazakov V.P., Lotnik S.V. Nizkotemperaturnaya khemilyuminestsentsiya [Low-temperature chemiluminescence]. Moscow, Nauka, 1987, 176 p. (in Russian).

Kachurin L.G. Electrokinetic phenomena arising during the crystallization of liquids. Elektrokhimiya [Electrochemistry], 1970, vol. 6, No. 9, p. 1294–1299 (in Russian).

Kachurin L.G., Bekryayev V.I., Psalomshchikov V.F. Experimental study of the electrokinetic phenomenon arising during the crystallization of aqueous solutions. Doklady AN SSSR, 1967, vol. 174, No. 5, p. 1122–1130 (in Russian).

Kachurin L.G., Grigorov N.O. Electrocrystallization potentials and permittivity of aqueous solutions. Zhurnal fizicheskoy khimii [Journal of Physical Chemistry], 1977, vol. 51 (11), p. 2864–2868 (in Russian).

Kachurin L.G., Kolev S., Psalomshchikov V.F. Pulsed radio emission arising from the crystallization of water and some dielectrics. Doklady AN SSSR, 1982, vol. 267, p. 347–350 (in Russian).

Korkina R.I. Electric potentials in freezing solutions and their influence on migration. In: Protsessy teplo- i massoobmena v merzlykh gornykh porodakh [Processes of Heat and Mass Transfer in Frozen Rocks]. Moscow, AN SSSR, 1965, p. 35–39 (in Russian).

Korobeynikov S.M. Dielektricheskiye materialy [Dielectric materials]. Novosibirsk, Novosibirsk State University, 2000, 66 p. (in Russian).

Mel’nikova A.M. Separation of charges during crystallization. Kristallografiya [Crystallography], 1969, vol. 14, No. 3, p. 548–563 (in Russian).

Moskovits M., Ozin G. Kriokhimiya [Cryochemistry]. Moscow, Mir, 1979, 594 p. (in Russian).

Novikova E.V. On the method of studying the effect of an electric field on cryogenic migration in finely dispersed soils. In: Metody izucheniya sozonnopromerzayushchikh i merzlykh gruntov [Methods for studying seasonally freezing and frozen soils]. Moscow, Stroyizdat, 1985, p. 9–13 (in Russian).

Rozental’ O.M., Chetin F.Ye. Mnogosloynoye strukturnoye uporyadocheniye v geterogennykh protsessakh l’doobrazovaniya [Multilayer structural ordering in heterogeneous processes of ice formation]. Sverdlovsk, State Pedagogical Institute, 1974, 134 p. (in Russian).

Ryvkin S.M. Fotoelektricheskiye yavleniya v poluprovodnikakh [Photoelectric Phenomena in Semiconductors]. Moscow, Fizmatlit, 1963, 494 p. (in Russian).

Sergeev G.B., Batyuk V.A. Kriohimiya [Cryochemistry]. Moscow, Chemistry, 1978, 296 p. (in Russian).

Trokhan A.M., Lapshin A.I., Gudzenko O.I. Cryoluminescence of liquids. Doklady AN SSSR, 1984, vol. 275 (1), p. 83–86 (in Russian).

Chernov A.A., Melnikova A.M. Theory of electrical phenomena accompanying crystallization. I. Potential difference between phases during crystallization of ice and naphthalene. Kristallografiya [Crystallography], 1971a, vol. 16, p. 477–487 (in Russian).

Chernov A.A., Melnikova A.M. Theory of electrical phenomena accompanying crystallization. II. Potential difference between phases during crystallization of ice and naphthalene. Kristallografiya [Crystallography], 1971b, vol. 16, p. 488–491 (in Russian).

Shavlov A.V. Electric potential of crystallization of water and solutions. The role of protons and orientation defects. Zhurnal fizicheskoy khimii [Journal of Physical Chemistry], 2005, vol. 79, No. 8, p. 1626–1630 (in Russian).

Shavlov A.V., Pisarev A.D., Ryabtseva A.A. Electroconductivity dynamics of metal films in ice under its structural transformation. The mechanism of corrosion acceleration. Kriosfera Zemli [Earth’s Cryosphere], 2006, vol. X, No. 3, p. 42–48 (in Russian).

Eisenberg D., Kauzmann W. The Structure and Properties of Water. New York, Oxford Univ. Press, 1969, 280 p.

Yarkin I.G. Soil polarization during freezing and its relationship with water migration and frost heaving. Trudy NII Osnovaniy i Podzemnykh Sooruzheniy [Proceedings of the Research Institute of Foundations and Underground Structures. Iss. 75. Foundations and underground structures]. Moscow, Stroyizdat, 1982, p. 53–59 (in Russian).

Bilgram J.H. Die Dynamik des Gefrierens // Naturwissenschaften, 1982, Bd. 69, S. 472–478.

Bilgram J.H., Guttinger H., Kanzig W. Fluctuations of the ice-water interface during solidification. Phys. Rev. Lett., 1978, vol. 40 (21), p. 1394–1397.

Cobb A.W. Interfacial electrical effects observed during the freesing of water. Unpublished report. Socorro, New Mexico, New Mexico Institute of Mining and Technology, 1964.

Hanley T.O.D. Electrical freezing potentials and corrosion rates in clay sludge. Can Geotech. J., 1985, vol. 22, p. 599–604.

Haymet A.D.J., Wilson P.W. The Workman–Reynolds “Freezing Potential”: A newlook at the inherent physical process. J. Molecular Liquids, 2017, vol. 228, p. 243–246.

Hondon T., Azuma K., Higashi A. Self-interstitials in ice. J. de Physique, 1987, vol. 48 (3), p. 183–187.

Koning M., Antonelli A. Modeling equilibrium concentrations of Bjerrum and molecular point defects and their complexes in ice Ih. J. Chem. Phys., 2008, vol. 128, p. 164502.

LeFebre V. The freezing potential effect. J. Colloid Interface Sci., 1967, vol. 25 (2), p. 263.

Noll G. The influence of the rate of deformation on the electrical properties of ice monocrystals. J. Glaciology, 1978, vol. 21 (85), p. 277–289.

Orville R. Glossary of meteorology. – http://www.met.tamu.edu/personnel/faculty/orville/Glossary.htm (13 Mar. 2001) (last visited: 10.08.2022).

Ozeki S., Sashida N., Kakei K., Suzuki T., Kaneko K. Fine-structure of freezing potential of aqueous lithium-chloride solutions and its oscillation due to trace ethanol. Langmuir, 1991, vol. 7, p. 821–823.

Ozeki S., Sashida N., Samata T., Kaneko K. Oscillation of the freezing potential of aqueous lithium-chloride solutions containing ethanol. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1992, vol. 88, p. 2511–2516.

Pruppacher H.R., Steinberger E.H., Wang T.L. On the electrical effects that accompany the spontaneous growth of ice in supercooled aqueous solutions. J. Geophys. Res., 1968, vol. 73, p. 571–584.

Shibkov A.A., Golovin Yu.I., Zheltov M.A., Korolev A.A., Leonov A.A. In situ monitoring of growth of ice from supercooled water by a new electromagnetic method. J. Crystal Growth, 2002, vol. 236, p. 434–440.

Truffer M. Ice Physics. Fairbanks, USA, University of Alaska, 2013, 120 p.

Wilson P.W., Haymet A.D.J. Comment on “Workman–Reynolds freezing potential measurements between ice and dilute salt solutions for single ice crystal faces”. J. Phys. Chem. B, 2008a, vol. 112 (37), p. 15260–15261.

Wilson P.W., Haymet A.D.F. New measurements of the Workman–Reynolds freezing potential between ice and dilute salt solutions for single ice crystal faces. J. Phys. Chem. B, 2008b, vol. 112 (37), p. 11750–11755.

Wilson P.W., Haymet A.D.F. The effect of ice growth rate on the measured Workman–Reynolds freezing potential between ice and dilute NaCl solutions. J. Phys. Chem. B., 2010, vol. 114 (39), p. 12585–12588.

Workman E.J., Reynolds S.E. Electrical phenomena occurring during freezing of dilute aqueous solutions, and their possible relationship to thunderstorm activity. Phys. Rev., 1950, vol. 78, p. 254–259.

Поступила в редакцию 3 августа 2021 г.,
после доработки – 26 июня 2022 г.,
принята к публикации 20 сентября 2022 г.